

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΙΔΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΥΠΟ

Σ. ΑΓΑΤΖΙΝΗ –ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑΣ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Κεφάλαιο	
1. Μέθοδος Εκχύλισης σε Σωρούς	4
1.1 Γενικά	4
1.2 Ιστορική Ανασκόπηση της Μεθόδου Εκχύλισης σε Σωρούς	5
1.3 Περιγραφή της Μεθόδου Εκχύλισης σε Σωρούς	6
1.3.1 Μέθοδοι Εκχύλισης σε Σωρούς	7
1.3.2 Τεχνικές Κατασκευής Σωρών Εκχύλισης	10
1.3.3 Βάσεις Απόθεσης Σωρών	12
1.4 Κατασκευή Βάσεων Απόθεσης των Σωρών –Υλικά Επίστρωσης	15
1.4.1 Είδη Επίστρώσεων	16
1.4.2 Παράγοντες και Κριτήρια Επιλογής μίας Επίστρωσης	20
1.4.3 Γεωτεχνική Μελέτη των Βάσεων Απόθεσης των Σωρών	21
1.4.4 Υδραυλική Μελέτη της Επίστρωσης	24
1.5 Κατασκευή Σωρών Εκχύλισης	25
1.5.1 Μέθοδοι Κατασκευής Σωρών	28
1.6 Διαβροχή των Σωρών Εκχύλισης	34
1.7 Σχεδιασμός του Κυκλώματος Διακίνησης και Αποθήκευσης Διαλυμάτων	39
1.7.1 Το Κύκλωμα του Επεξεργαζόμενου Διαλύματος	40
1.7.2 Υπολογισμός Εισροών-Εκροών Φυσικού Νερού	41
Βιβλιογραφία	42
2. Βιοεκχύλιση	47
2.1 Εισαγωγή	47
2.2 Ιστορική Ανασκόπηση και Προοπτικές	49
2.3 Βιολογικά Στοιχεία για τους Αυτότροφους Μικροοργανισμούς	50
2.3.1 Οι θειοβάκιλλοι (<i>Thiobacillus</i> sp)	50
2.4 Ο Μεταβολισμός Ανοργάνων Ενώσεων	52
2.4.1 Οξείδωση του Θείου	53
2.4.2 Οξείδωση του Σιδήρου	54
2.5 Η Ανάπτυξη του Βακτηριακού Πληθυσμού	55
2.6 Βιοχημεία της Εκχύλισης με τη Χρήση Μικροοργανισμών	57
2.7 Η Συμβολή της Βιοεκχύλισης στην Αξιοποίηση Δυσκατέργαστων Μεταλλευμάτων Πολυτίμων Μετάλλων	58
2.8 Η Συμβολή της Βιοεκχύλισης στην Αξιοποίηση Μεταλλευμάτων Χαλκού	63
2.8.1 Περιγραφή της Μεθόδου Βιοεκχύλισης σε Σωρούς – Εξαγωγής με Οργανικό Διαλύτη – Ηλεκτρανάκτησης (HBL/SX/EW)	64
2.9 Η Συμβολή της Βιοεκχύλισης στην Αξιοποίηση Μεταλλευμάτων Ουρανίου	65
2.10 Βιοεκχύλιση Μαγγανιούχων Μεταλλευμάτων	66

2.10.1 Βιολογική Αναγωγή του Μαγγανίου στη Φύση	66
2.10.2 Μηχανισμοί Αναγωγής του Μαγγανίου	69
2.11 Εφαρμογές της Βιοτεχνολογίας στην Αξιοποίηση και Επεξεργασία Ορυκτών Καυσίμων	70
2.11.1 Εισαγωγή	70
2.11.2 Βιολογική Αποθείωση Ορυκτών Καυσίμων	71
 Βιβλιογραφία	 81
 3. Θεωρία Χημικής Καταβύθισης	 91
3.1 Γενικά	91
3.2 Μηχανισμοί της Χημικής Καταβύθισης	92
3.2.1 Υπερκορεσμός	92
3.2.2 Πυρηνοποίηση	94
3.2.3 Ανάπτυξη των Κρυστάλλων	100
3.2.4 Επίδραση Ξένων Ουσιών κατά την Ανάπτυξη των Κρυστάλλων	104
3.2.5 Γήρανση του Ιζήματος	105
3.2.6 Συσσωμάτωση του Ιζήματος	106
3.3 Κινητική Μελέτη της Χημικής Καταβύθισης	106
 Βιβλιογραφία	 110
 4. Εξαγωγή Μετάλλων με Οργανικούς Διαλύτες	 112
4.1 Γενικά	112
4.2 Εξαγωγή με Οργανικούς Διαλύτες- Μια Βασική Διεργασία Διαχωρισμού	114
4.3 Εξαγωγή Μετάλλων με Οργανικούς Διαλύτες	116
4.3.1 Εξαγωγή (extraction)	117
4.3.2 Καθαρισμός της Οργανικής Φάσης (scrubbing)	122
4.3.3 Αναγέννηση της Οργανικής Φάσης (stripping)	123
4.3.4 Συνολικό Κύκλωμα Εξαγωγής (Solvent Extraction)	123
4.4 Σύσταση της Οργανικής Φάσης	124
4.4.1 Οργανικός Διαλύτης (εξαγωγέας)	124
4.4.2 Διαλυτικό Μέσο (Αραιωτικό)	127
4.4.3 Τροποποιητής Φάσης	130
4.5 Μηχανισμοί Εξαγωγής με Οργανικό Διαλύτη	131
4.5.1 Εξάρτηση της Εξαγωγής από το pH Ισορροπίας	133
4.5.2 Εξάρτηση της Εξαγωγής από το Συντελεστή Κατανομής $D_{\text{Μετάλλου}}$	134
4.5.3 Συστήματα που Βασίζονται στο Σχηματισμό Συμπλόκων με Εναλλαγή Κατιόντων	136
4.5.4 Συστήματα που Βασίζονται στο Σχηματισμό Συμπλόκων με Συνδυασμό Ιόντων	141
4.5.5 Συστήματα που Βασίζονται στο Σχηματισμό Συμπλόκων με Διάλυση	142
4.6 Εξαγωγή Μετάλλων σε Συνεχές Κύκλωμα Πολλαπλών Σταδίων	143

4.6.1	Μαθηματική Ανάλυση του Συστήματος Κατ' Αντιρροή	145
4.6.2	Παράδειγμα Εξαγωγής Co^{2+} από Διάλυμα Θεϊκού Νικελίου με τον Οργανικό Διαλύτη Cyanex 272 σε Περισσότερα από Ένα Στάδια	148
4.7	Βιομηχανικές Εφαρμογές της Διεργασίας	149
4.7.1	Βιομηχανική Εφαρμογή στην Εξαγωγή και το Διαχωρισμό των Ni-Co	149
4.7.2	Βιομηχανική Εφαρμογή στην Εξαγωγή Cu	157
4.7.3	Διεργασίες Πετρελαιοειδών και Πετροχημικών	165
4.7.4	Φαρμακευτικές Διεργασίες	165
4.7.5	Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	165
	Βιβλιογραφία	166
5.	Βιορόφηση Βαρέων Μετάλλων από Μικροβιακή Μάζα	
	Χρήση της Βιομάζας Μικροφυκών στην Απομάκρυνση Μετάλλων	169
5.1	Εισαγωγή	169
5.2	Μηχανισμοί Μικροβιακής Ρόφησης Μετάλλων	171
5.3	Συστήματα Ακίνητοποιημένου Βιοροφητικού υλικού	172
5.4	Αντιδραστήρες Βιορόφησης	173
5.5	Μηχανισμοί Εκρόφησης Μετάλλων από τη Βιομάζα	174
5.6	Βιομηχανικές Εφαρμογές της Βιορόφησης	174
5.6.1	Εφαρμογές με Χρήση Ζώντων Συστημάτων	174
5.6.2	Εφαρμογές με Χρήση Νεκρών Ακίνητοποιημένων Συστημάτων	175
5.7	Χρήση Μικροφυκών στη Διεργασία Βιορόφησης	177
5.7.1	Μηχανισμός Δέσμευσης Μετάλλων στα Μικροφύκη	178
5.7.2	Εξάρτηση της Δέσμευσης Μετάλλων από το pH	179
5.7.3	Επίδραση του Είδους Κυττάρων στη Βιορόφηση	180
5.7.4	Επίδραση της Παρουσίας Ανταγωνιστικών Κατιόντων στη Βιορόφηση	180
5.8	Αποτελέσματα Ερευνητικών Εργασιών- Ειδικές Περιπτώσεις Μετάλλων	181
5.8.1	Χρυσός	181
5.8.2	Ουράνιο	182
5.8.3	Χαλκός	182
5.8.4	Υδράργυρος	182
5.8.5	Αλουμίνιο	183
5.8.6	Νικέλιο	183
5.8.7	Κοβάλτιο	183
5.8.8	Χρόμιο	184
5.9	Γενικά Συμπεράσματα	184
	Βιβλιογραφία	185
	Ευχαριστίες	190

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΣΩΡΟΥΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι σύγχρονες τεχνολογικές βελτιώσεις στην εκμετάλλευση, τον εμπλουτισμό και τη μεταλλουργία των διαφόρων μεταλλευμάτων έχουν καταστήσει εκμεταλλεύσιμες ασήμαντες, παλαιότερα, εμφανίσεις μεταλλευμάτων και απορρίμματα μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων. Μία από τις σημαντικότερες καινοτομίες των τελευταίων χρόνων είναι η τεχνολογική ανάπτυξη της μεθόδου εκμετάλλευσης κοιτασμάτων με τη χρήση διαλυμάτων εκχύλισης (solution mining)^(1,2).

Η μέθοδος εκμετάλλευσης κοιτασμάτων με τη χρήση διαλυμάτων είναι ένας ευρύτερος όρος που περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές εκχύλισης με τις οποίες πραγματοποιείται απ' ευθείας εξαγωγή του μετάλλου από ένα εξορυγμένο ή μη τμήμα του κοιτάσματος, τροφοδοτώντας ένα κατάλληλο διάλυμα διαμέσου της μάζας του μεταλλεύματος ή του βιομηχανικού ορυκτού. Το διάλυμα αυτό στη συνέχεια συλλέγεται και επεξεργάζεται ώστε ν' ανακτηθούν τα πολύτιμα συστατικά που έχουν περιέλθει σ' αυτό. Τεχνικές εκχύλισης όπως η εκχύλιση σωρών απορριμμάτων εκμετάλλευσης (dump leaching), η εκχύλιση σε σωρούς μεταλλεύματος (heap leaching), η έκπλυση μετώπων μεταλλοφόρων εκμεταλλεύσεων (store washing) και η επί τόπου εισχώρηση υπό πίεση του διαλύματος εκχύλισης στο κατάλληλα διαμορφωμένο κοίτασμα (in situ leaching) ταιριάζουν απόλυτα στον προηγούμενο ορισμό. Μέχρι σήμερα, η "εξόρυξη" μεταλλευμάτων εκχυλίζοντάς τα έχει μ' επιτυχία εφαρμοστεί σε όλων των ειδών τους εβαπορίτες (trona, brines and salts) και σε χαμηλής περιεκτικότητας μεταλλεύματα χαλκού, ουρανίου, χρυσού και αργύρου. Οι δυνατότητες της μεθόδου, όμως, είναι πολύ μεγαλύτερες αφού πρακτικά τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εκχυλιστούν απ' ευθείας από τα μεταλλεύματα τους με κατάλληλα αντιδραστήρια. Έτσι, έχουν αρχίσει ν' αναπτύσσονται τεχνικές εκμετάλλευσης χρησιμοποιώντας διαλύματα εκχύλισης, με σκοπό, να εφαρμοστούν βιομηχανικά, στην ανάκτηση μετάλλων όπως του μολύβδου, του ψευδαργύρου, του νικελίου, του μαγγανίου και του αλουμινίου⁽²⁾.

Η μέθοδος της εκχύλισης σε σωρούς μπορεί, με μικρές διαφοροποιήσεις, να εφαρμοστεί^(2,3):

- Στην αξιοποίηση παλαιών ατάκτων αποθέσεων φτωχών υλικών (dumps) που προέρχονται από την αποκάλυψη πλούσιων κοιτασμάτων ή τη συσσώρευση

απορριμμάτων λοιπών μεταλλευτικών και μεταλλουργικών εκμεταλλεύσεων ή εργοστασίων εμπλουτισμού. Τόσο η κοκκομετρική σύσταση όσο και η θέση απόθεσης των μαζών αυτών έχουν επιλεγεί με καθαρά οικονομικά κριτήρια και δεν έχει συνήθως προβλεφθεί κάποια μελλοντική αξιοποίησή τους, αφού με παλαιότερες μεθόδους αυτή ήταν αντιοικονομική. Έτσι οι σωροί αυτοί χαρακτηρίζονται ως ανομοιογενείς, τόσο στην ορυκτολογική τους σύσταση όσο και στα φυσικά χαρακτηριστικά τους και οι επιτυγχανόμενες ανακτήσεις των μεταλλικών αξιών με τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς είναι μέτριες, πλην όμως οικονομικά συμφέρουσες.

- Στην αξιοποίηση συστηματικών αποθέσεων μεταλλευμάτων (heaps) που έχουν συσσωρευτεί σε κατάλληλα διαμορφωμένες, στεγανοποιημένες, επίπεδες επιφάνειες (βάσεις) οι οποίες εξασφαλίζουν τη συστηματική και απρόσκοπτη συλλογή των κυοφορούντων διαλυμάτων. Το υλικό, που συνήθως έχει υποστεί προηγουμένως θραύση και ορισμένες φορές, συσσωμάτωση, αποτίθεται προσεκτικά ώστε να παρουσιάζει μία σχετική ομοιομορφία ορυκτολογικών και φυσικών χαρακτηριστικών. Έτσι οι επιτυγχανόμενες ανακτήσεις είναι μεγαλύτερες και το τελικό οικονομικό αποτέλεσμα σημαντικώς καλύτερο.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΣΩΡΟΥΣ

Η αρχή της μεθόδου της εκχύλισης σε σωρούς για την ανάκτηση μετάλλων από διάφορα φτωχά, κυρίως, μεταλλεύματα είναι γνωστή τουλάχιστον από τον 16ο αιώνα. Η τεχνολογική, όμως, ανάπτυξη της μεθόδου πραγματοποιήθηκε μόλις την τελευταία δεκαετία, όταν η μέθοδος άρχισε να εφαρμόζεται σε φτωχά μεταλλεύματα πολυτίμων μετάλλων στις ΗΠΑ. Οι πρώτες βιβλιογραφικές αναφορές της μεθόδου^(2,4,5) αφορούν στην ανακύκλωση διαλυμάτων δια μέσου σωρών χαλκούχων απορριμμάτων στην Ουγγαρία, στα μέσα του δεκάτου έκτου αιώνα, και στην Ισπανία, στις όχθες του Ρίο Τίντο, από το 1752 μέχρι σήμερα. Ήδη από τις αρχές του 20ου αιώνα η μέθοδος είχε εξελιχθεί σημαντικά και ήταν γνωστές τεχνικές, όπως αυτή των εναλλασσόμενων περιόδων εκχύλισης/ανάπαυσης των σωρών (leach/rest periods), προς μεγιστοποίηση της ανάκτησης. Η εφαρμογή της, όμως, είχε περιορισθεί μόνο στα φτωχά χαλκούχα απορρίμματα μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων.

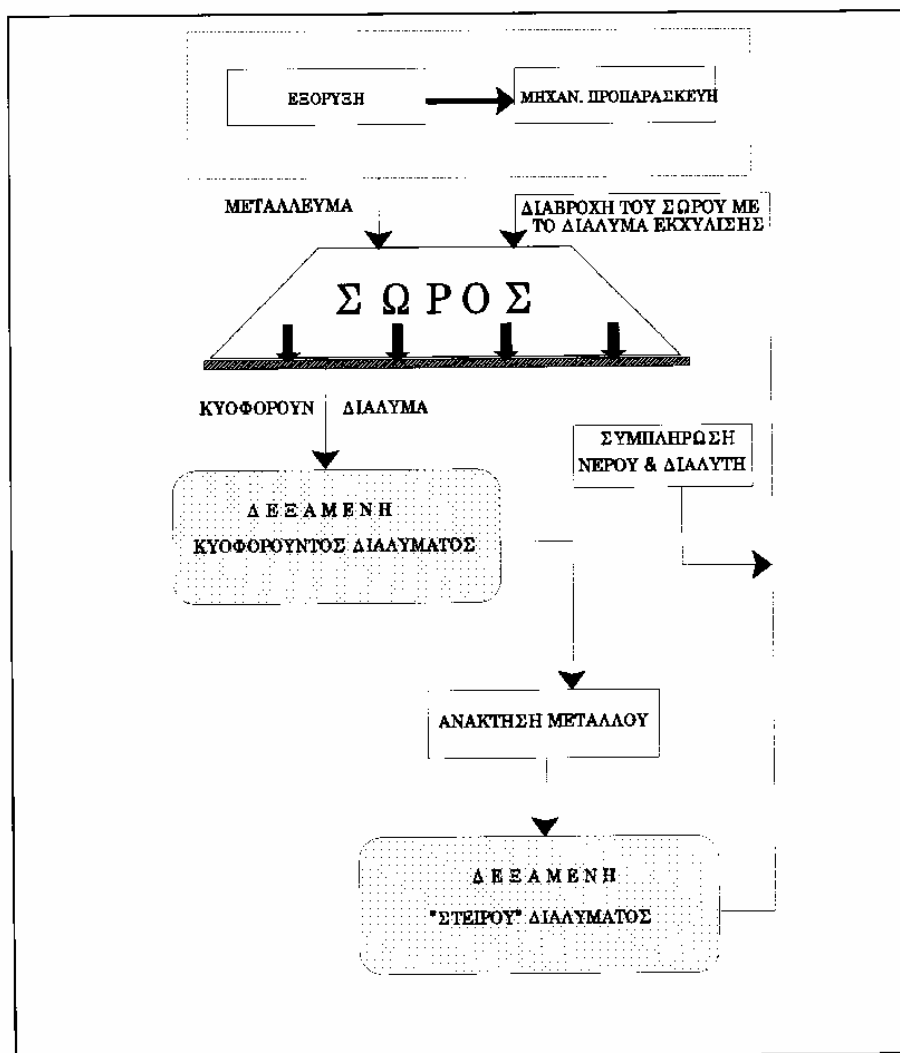
Από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 ξεκίνησε η εκμετάλλευση και των μεταλλευμάτων ουρανίου, χρησιμοποιώντας διαλύματα σύμφωνα με την προτεινόμενη από το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (1955) του Καθηγητή Livingston⁽⁴⁾. Το σημαντικότερο όμως εξελικτικό βήμα της μεθόδου ήταν η εφαρμογή της κυάνωσης για την εκμετάλλευση κοιτασμάτων πολυτίμων μετάλλων (χρυσού, αργύρου)^(4,6), μετά από πρόταση του USBM των ΗΠΑ το 1967. Έτσι, στο τέλος της δεκαετίας του '60, πρώτη η εταιρεία Carlin Gold Mining Company εφάρμοσε σε βιομηχανική κλίμακα τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς για την ανάκτηση χρυσού στη βορειοδυτική Νεβάδα. Ακολούθησε η εταιρεία Cortez Gold Mines, στις αρχές του 1970, η οποία επεξεργάστηκε την περίοδο εκείνη περίπου 2Mt μεταλλεύματος. Οι βελτιώσεις που επιτεύχθηκαν, τόσο στις εφαρμοζόμενες τεχνικές (συσσωμάτωση) όσο και στο

χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό στη δεκαετία του 1970, κατέστησαν εφικτή ακόμη και την εκμετάλλευση φτωχών αργιλικών μεταλλευμάτων πολυτίμων μετάλλων.

Έτσι, από τη δεκαετία του 1980 άρχισε μία εκρηκτική εξάπλωση της μεθόδου κυρίως στις ΗΠΑ, ενώ σήμερα η μέθοδος συγκαταλέγεται μεταξύ των φθηνότερων και αποδοτικότερων για την ανάκτηση πολυτίμων μετάλλων, ακόμη και για ιδιαίτερα φτωχά και δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, τα οποία σε διαφορετικές συνθήκες θα ήταν αδύνατο ν' αξιοποιηθούν.

1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΣΩΡΟΥΣ

Η αρχή της μεθόδου της εκχύλισης σε σωρούς είναι απλή τόσο στη σύλληψη, όσο και στην εφαρμογή^(4,7,8): Κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης διαβρέχει ένα σωρό μεταλλεύματος ο οποίος έχει αποτεθεί επάνω σε μία, κατά το δυνατό, υδατοστεγή επιφάνεια ώστε να είναι εφικτή η επανασυλλογή του διηθηθέντος μέσα από το μέταλλευμα διαλύματος, προκειμένου ν' ανακτηθούν το ή τα μέταλλα που έχουν διαλυθεί από την προηγούμενη διαδικασία.



Σχήμα 1.1: Απλοποιημένο διάγραμμα μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς



Φωτ. 1.1: Εκχύλιση χρυσού σε σωρούς από την Εταιρεία FMC, Paradise Peak, Nevada, USA.

Η απλοποιημένη μορφή που παρουσιάζει μία εγκατάσταση εκχύλισης σε σωρούς δίνεται στο Σχήμα 1.1. Στην Φωτογραφία 1.1 φαίνεται η διεργασία εκχύλισης χρυσού σε σωρούς στη μονάδα παραγωγής στο Paradise Peak. Η εγκατάσταση αποτελείται από:

- Το σωρό του μεταλλεύματος, ο οποίος κατασκευάζεται με τη βοήθεια μηχανοκίνητου χωματουργικού εξοπλισμού ή αποθετών.
- Τη βάση απόθεσης του σωρού του μεταλλεύματος (leach pad), η οποία αποτελείται από διάφορα στρώματα κατάλληλων υλικών και εξασφαλίζει μία στεγανή, σταθερή και ασφαλή επιφάνεια έδρασης για το σωρό του μεταλλεύματος
- Το σύστημα διαβροχής του σωρού (solution application system) με το διάλυμα εκχύλισης.
- Το σύστημα συλλογής, διακίνησης και αποθήκευσης του κυοφορούντος διαλύματος (solution collection and storage system).

1.3.1 Μέθοδοι Εκχύλισης σε Σωρούς

Εχουν αναπτυχθεί οι ακόλουθες επιμέρους παραλλαγές της μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς^(4,9-17):

i) Εκχύλιση σωρών παλαιών απορριμμάτων εκμετάλλευσης. Πρόκειται για την εκχύλιση σε σωρούς παλαιών υλικών που είχαν άτακτα αποθεθεί ή αποθηκευτεί από παλαιότερες μεταλλευτικές ή μεταλλουργικές εκμεταλλεύσεις επειδή ήταν απορρίμματα και

για τη δεδομένη εποχή εθεωρούντο στείρα. Έτσι, όπως ήδη έχει αναφερθεί, αν η κατάσταση του υποβάθρου είναι ικανοποιητικά στεγανή, τα υλικά αυτά μπορούν ν' αξιοποιηθούν με τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς. Η επιτυγχανόμενη όμως ανάκτηση είναι συνήθως μικρή και οι απαιτούμενοι χρόνοι εκχύλισης μεγάλοι γιατί τόσο η κοκκομετρική όσο και χημική σύσταση του υλικού είναι εντόνως ανομοιογενής. Στην Φωτογραφία 1.2 φαίνεται η διεργασία εκχύλισης χρυσού σε σωρούς παλαιών απορριμμάτων από τη εταιρεία FMC, Paradise Peak, Nevada, USA.



Φωτ. 1.2: Εκχύλιση χρυσού σε σωρούς απορριμμάτων από τη εταιρεία FMC, Paradise Peak, Nevada, USA.

ii) Εκχύλιση μεταλλεύματος όπως έχει εξορυχτεί από το μεταλλείο (run-of-mine material, ROM). Πρόκειται για την αξιοποίηση μεταλλεύματος που δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία μετά την εξόρυξη. Το υλικό αυτό στρώνεται σε κάποιο αδιαπέραστο διαμορφωμένο υπόβαθρο ώστε να σχηματίσει σωρούς. Έτσι, όπως και στην προηγούμενη

περίπτωση, το υλικό παρουσιάζει κοκκομετρική ανομοιογένεια και συνήθως οι απαιτούμενοι χρόνοι εκχύλισης είναι μεγάλοι, ενώ η επιτυγχανόμενη ανάκτηση μέτρια. Η τεχνική όμως αυτή έχει μικρό κόστος και είναι ιδανική σε περιπτώσεις πολύ φτωχών κατά κανόνα μεταλλευμάτων το μέγεθος τεμαχίων των οποίων μπορεί να ελεγχθεί ικανοποιητικά κατά τη διαδικασία εξόρυξης ή για την αξιοποίηση προεξορυγμένων υλικών, η θέση απόθεσης των οποίων δεν είναι ικανοποιητικά στεγανή για να εκχυλισθούν χωρίς μεταφορά σ' άλλη θέση.

iii) Εκχύλιση προπαρασκευασμένου μεταλλεύματος. Πρόκειται για την πλέον διαδεδομένη σήμερα εφαρμοζόμενη τεχνική, λόγω των φανερών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει (υψηλή ανάκτηση σε μικρό σχετικά διάστημα με μικρό σχετικά κόστος). Το μέταλλευμα που πρόκειται να εκχυλιστεί προπαρασκευάζεται μηχανικά (θραύση σε προκαθορισμένο μέγεθος και κοκκομετρική σύσταση). Έτσι, οι εγκαταστάσεις συμπληρώνονται, συνήθως, μ' ένα κύκλωμα θραύσης-ταξινόμησης από το οποίο προκύπτει ένα ομογενοποιημένο υλικό, με ελεγχόμενο ποσοστό λεπτομερούς υλικού. Στη συνέχεια το υλικό αποτίθεται σε σωρούς επάνω σε υδατοστεγή υπόβαθρα (βάσεις) με κατάλληλο σύστημα συλλογής του κυοφορούντος διαλύματος, προκειμένου να εκχυλιστεί. Σκοπός της μηχανικής προπαρασκευής είναι να προκύψει ένα ικανοποιητικά λεπτομερές και κοκκομετρικά ομοιογενές μέταλλευμα ώστε η επαφή του διαλύματος εκχύλισης με τους κόκκους του μεταλλεύματος να είναι καλή, εξασφαλίζοντας συγχρόνως καλή διαπερατότητα και ευστάθεια του σωρού. Σε περιπτώσεις ορισμένων θειούχων μεταλλευμάτων, αλλά και διαφόρων μεταλλευμάτων χαλκού, γίνεται χημική προκατεργασία του υλικού για βελτίωση της ανάκτησης, εφ' όσον το κόστος παραγωγής δεν επιβαρύνεται σημαντικά.

iv) Εκχύλιση συσσωματωμένου μεταλλεύματος. Πρόκειται για μία τεχνική που διαμορφώθηκε τα τελευταία χρόνια για την εκμετάλλευση λεπτομερών και αργιλικών μεταλλευμάτων πολυτίμων, κυρίως, μετάλλων και αποτελεί εξέλιξη της προηγούμενης τεχνικής. Η ύπαρξη τέτοιων υλικών στη μάζα ενός σωρού προκαλεί γρήγορα μείωση της διαπερατότητας του σωρού, ενώ διευκολύνεται η μηχανική αποσάθρωση των παρειών του σωρού και η μείωση της επιτυγχανόμενης ανάκτησης.

Με τον όρο "συσσωμάτωση" εννοείται κάθε προκατεργασία του μεταλλεύματος η οποία είναι ικανή να προκαλέσει είτε προσκόλληση των λεπτομερών υλικών στα χονδρόκοκα είτε συσφαίρωση του λεπτομερούς υλικού. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι η συσσωμάτωση δεν είναι απαραίτητο να οδηγεί στη συσφαίρωση για να έχει ευνοϊκή επίδραση. Αρκεί να δημιουργεί απλούς δεσμούς συνοχής μεταξύ του λεπτομερούς και του χονδρομερούς υλικού, πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί με μια απλή διαβροχή που θα προηγείται της απόθεσης του μεταλλεύματος. Σε περιπτώσεις που η απλή αυτή διαδικασία δε φέρνει αποτέλεσμα, τότε μπορεί να γίνει προσπάθεια συσφαίρωσης. Η ακολουθούμενη διαδικασία συσφαίρωσης του λεπτομερούς υλικού είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης σε πολλές μεταλλουργικές διεργασίες. Πραγματοποιείται δηλαδή με την προσθήκη νερού και κάποιου συνδετικού υλικού (τσιμέντου, ασβέστη, καολίνη, μπεντονίτη ή άλλου αργιλικού υλικού), το ρόλο του οποίου μπορεί να παίξει και το ίδιο το μέταλλευμα, αν περιέχει ικανοποιητικώς υψηλό ποσοστό αργιλικών υλικών. Στη φάση της συσσωμάτωσης

ενσωματώνεται, συνήθως, και η χημική προκατεργασία βελτίωσης των χαρακτηριστικών του μεταλλεύματος, προσθέτοντας τα κατάλληλα υλικά. Η εκχύλιση του συσσωματωμένου μεταλλεύματος έδωσε λύση στην εκμετάλλευση πολλών κοιτασμάτων, βελτίωσε την ανάκτηση σε άλλα, διευρύνοντας έτσι το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου. Εκτός, όμως, από τα πλεονεκτήματα, η τεχνική αυτή παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Αυτά συνοψίζονται στη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την εμφάνιση καναλιών ροής του διαλύματος και τη μείωση της αναμενόμενης ανάκτησης των μεταλλικών αξιών. Η επίλυση των παραπάνω προβλημάτων εξαρτάται από τις ιδιαίτερες συνθήκες κάθε εργοταξίου και τα περισσότερα έχουν σήμερα αντιμετωπιστεί ικανοποιητικά μ' επέμβαση στον τρόπο απόθεσης των σωρών εκχύλισης.

1.3.2 Τεχνικές Κατασκευής Σωρών Εκχύλισης

Οι εφαρμοζόμενες τεχνικές για την κατασκευή των σωρών εκχύλισης είναι οι ακόλουθες^(4,17,18):

i) Σωροί μίας βαθμίδας (στρώσης). Είναι η πρώτη και απλούστερη τεχνική κατασκευής σωρού που εφαρμόστηκε στην πράξη. Το μέταλλευμα, αφού αποθεθεί σε σωρό συγκεκριμένου ύψους, εκχυλίζεται σύμφωνα με μία συγκεκριμένη διαδικασία. Το ύψος των σωρών ποικίλει αναλόγως με τη φύση και την κοκκομετρική σύσταση του μεταλλεύματος καθώς και την αντοχή της βάσης του σωρού. Σε μία τέτοια εγκατάσταση, αύξηση της παραγωγικότητας μπορεί να επιτευχθεί είτε επεκτείνοντας τη συνολική επιφάνεια του σωρού είτε αυξάνοντας τον αριθμό των σωρών. Στην Φωτογραφία 1.3 φαίνεται η διεργασία εκχύλισης χρυσού σε σωρό μίας βαθμίδας σε μονάδα παραγωγής της Εταιρείας Granges Exploration στη Νεβάδα.



Φωτ. 1.3: Εκχύλιση χρυσού σε σωρό μίας βαθμίδας. Εταιρεία Granges Exploration, Nevada, USA.

ii) Σωροί πολλαπλών βαθμίδων (στρώσεων). Πρόκειται για μία τεχνική που άρχισε να εφαρμόζεται εκτεταμένως την τελευταία δεκαετία. Η εξέλιξη αυτή αποδίδεται στη βελτίωση των υλικών κατασκευής των βάσεων απόθεσης των σωρών, των συστημάτων διαβροχής των σωρών και των τεχνικών απόθεσης του μεταλλεύματος. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, το ύψος του σωρού δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται, προσθέτοντας ανά τακτά χρονικά διαστήματα νέες βαθμίδες ορισμένου ύψους. Έτσι, αρχικά, στρώνεται μία βαθμίδα μεταλλεύματος επάνω στη βάση, το ύψος της οποίας είναι μικρό και σπάνια ξεπερνά τα 5m, με μέση τιμή τα 2.5-3m. Στη συνέχεια, απλώνεται το σύστημα διαβροχής και ακολουθεί η εκχύλιση του μεταλλεύματος για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Μετά το πέρας της εκχύλισης και αφού συλλεγεί το σύστημα διαβροχής, αποτίθεται μία νέα στρώση μεταλλεύματος, ίδιου ύψους με την προηγούμενη. Όταν αρχίσει η εκχύλιση της νέας βαθμίδας, το διάλυμα εκχύλισης διηθείται τόσο μέσα από την ανώτερη στρώση όσο και από την κατώτερη, εκχυλίζοντας συγχρόνως και το μέταλλευμα που δεν είχε προλάβει να εκχυλιστεί κατά το πρώτο στάδιο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι ο σωρός να φθάσει στο τελικό προκαθορισμένο ύψος. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής προϋποθέτει μέταλλευμα με ικανοποιητικό πορώδες και μεγάλη μηχανική αντοχή τόσο του σωρού του μεταλλεύματος όσο και της βάσης του σωρού. Εφαρμόζεται κυρίως στα μεταλλεύματα χαλκού, το πορώδες των οποίων δίνει μεγάλα περιθώρια αύξησης του ύψους του σωρού (ως 200m) αλλά και σε μεταλλεύματα χρυσού-αργύρου, ιδίως αν τ' αποθέματα του κοιτάσματος είναι μεγάλα. Στην

Φωτογραφία 1.4 φαίνεται η διεργασία εκχύλισης χρυσού σε σωρούς πολλαπλών βαθμίδων σε μονάδα παραγωγής στο Περού (Comarsa).



Φωτ. 1.4: Εκχύλιση χρυσού σε σωρούς πολλαπλών βαθμίδων στο Περού από την Εταιρεία Comarsa

Η συγκεκριμένη τεχνική, προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της προηγούμενης τεχνικής, τα σημαντικότερα των οποίων είναι:

- Αυξάνεται σημαντικά η παραγωγικότητα της εγκατάστασης, χωρίς να υπάρχει ανάγκη επέκτασης της επιφάνειας της βάσης του σωρού.
- Μειώνεται ο απαιτούμενος χρόνος εκχύλισης κάθε βαθμίδας μεταλλεύματος, αφού δεν είναι απαραίτητο να επιτευχθεί η βέλτιστη ανάκτηση πριν ξεκινήσει η εκχύλιση της επόμενης βαθμίδας. Η εκχύλιση του δυσκολοεκχύλιστου μέρους του μεταλλεύματος μπορεί να συνεχίζεται συγχρόνως με την εκχύλιση των ανωτέρων βαθμίδων, αφού το διάλυμα εκχύλισης διαβρέχει όλη τη μάζα του σωρού μέχρι να φθάσει στη θέση συλλογής του.
- Μειώνεται η έκταση των εγκαταστάσεων και το ύψος της αρχικής επένδυσης.
- Είναι ευκολότερος και καλύτερος ο έλεγχος της εξέλιξης της εκχύλισης σε σχέση με τους υψηλούς σωρούς μίας στρώσης, λόγω του μικρού ύψους που έχει κάθε στρώση και της σταδιακής αύξησης της κλίμακας των έργων. Έτσι, εφ' όσον ο αρχικός σχεδιασμός είναι σωστός, τα λειτουργικά προβλήματα είναι μικρά. Συγχρόνως, οι συνθήκες εκχύλισης είναι ευνοϊκότερες (καλύτερος αερισμός, ισχυρότερο διάλυμα, μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου) στο ανώτερο τμήμα του σωρού, το οποίο είναι πολύ πλούσιο σε σχέση με το υπόλοιπο.

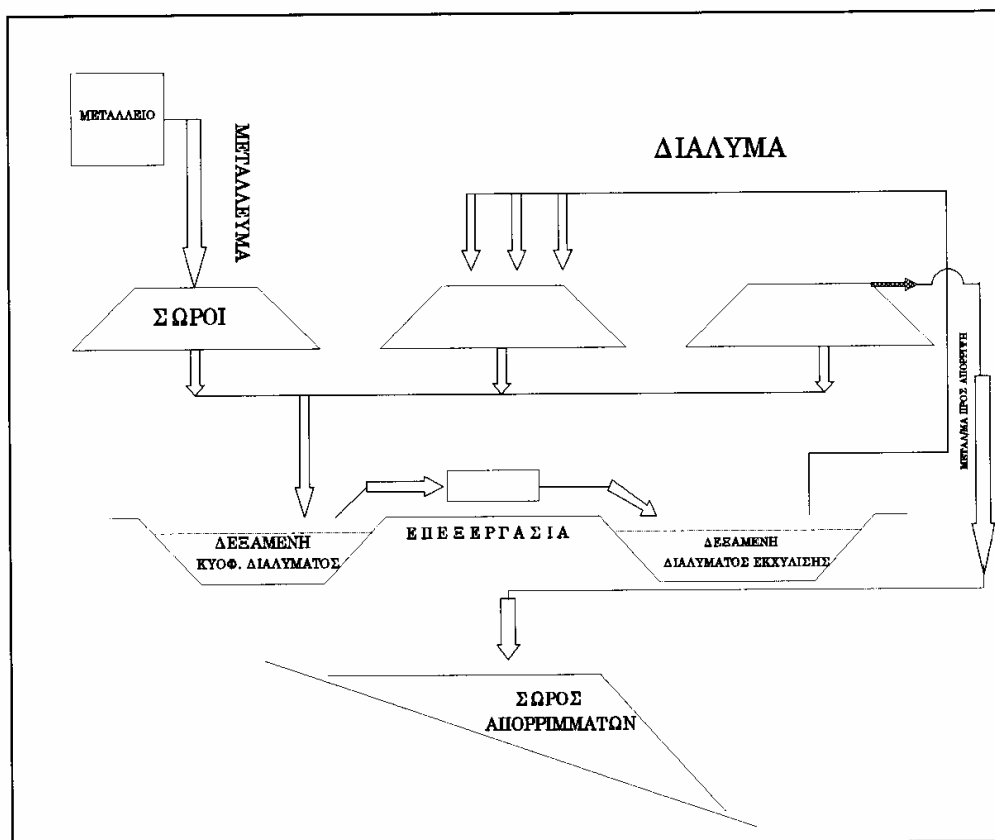
1.3.3 Βάσεις Απόθεσης Σωρών

Στη συνέχεια, περιγράφονται οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τις δυνατότητες χρήσης των βάσεων απόθεσης των σωρών^(1,4):

i) Μόνιμη βάση μίας χρήσης. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, η βάση του σωρού κατασκευάζεται κατά το πρώτο στάδιο των έργων. Μετά την απόθεση του μεταλλεύματος, δεν πραγματοποιείται καμία παραπάνω επέκταση και ο σωρός παραμένει μόνιμως στη θέση αυτή.

ii) Επαναχρησιμοποιούμενη βάση ή βάση πολλαπλών χρήσεων (reusable pad) Η τεχνική της επαναχρησιμοποιούμενης βάσης περιλαμβάνει την κατασκευή μίας σειράς βάσεων μεγάλης αντοχής πάνω στις οποίες το προπαρασκευασμένο μέταλλευμα φορτώνεται, εκχυλίζεται, εκπλύνεται, εξουδετερώνεται (εάν είναι απαραίτητο) και απομακρύνεται για ν' αποθεθεί στη συνέχεια νέο μέταλλευμα, προκειμένου να επεξεργαστεί με τον ίδιο τρόπο (Σχήμα 1.2). Κατά τη φάση του σχεδιασμού μίας βάσης του είδους αυτού, πρέπει να ληφθούν υπ' όψη οι εξής κατασκευαστικές απαιτήσεις:

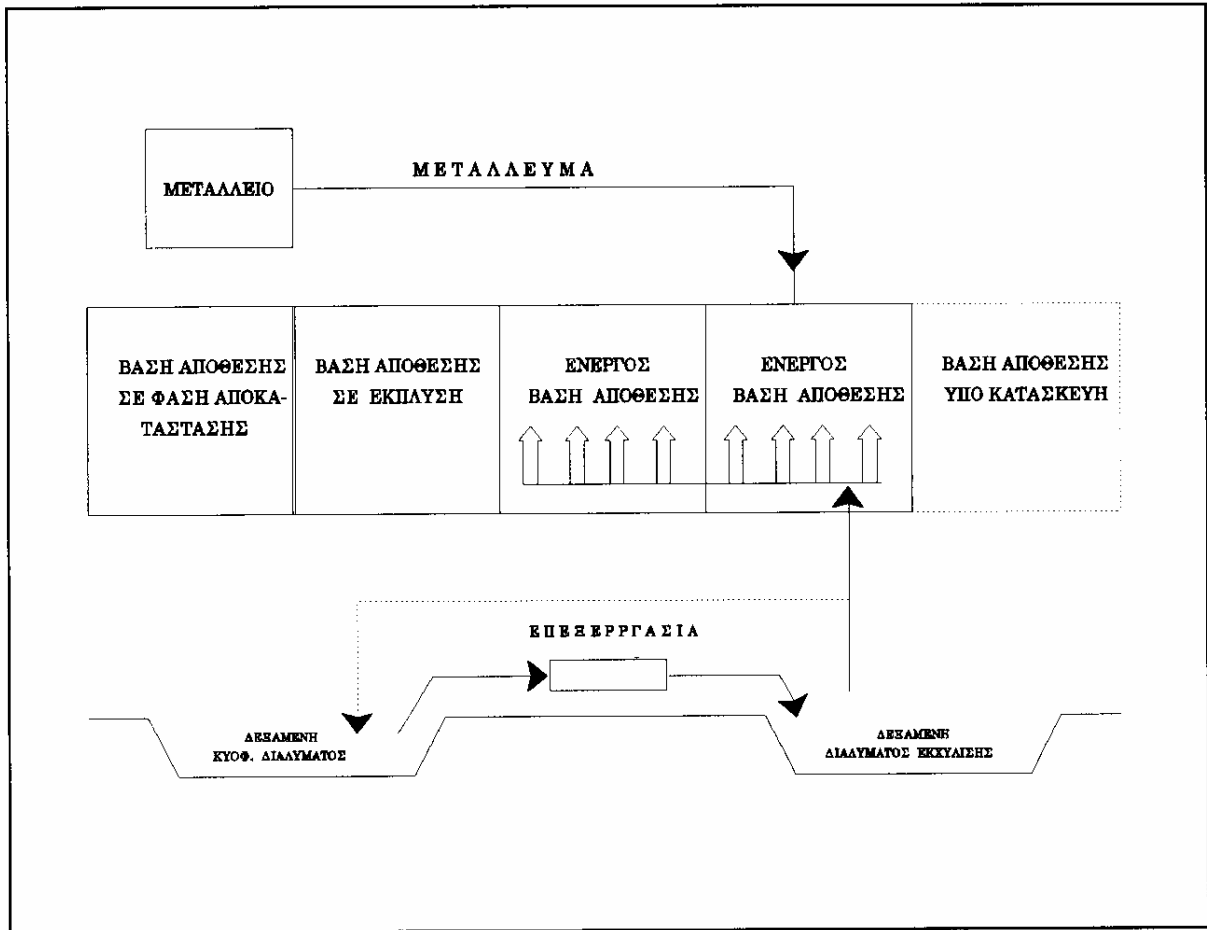
- Οι κύκλοι εκχύλισης πρέπει να είναι μικροί, σταθεροί και εύκολα προγραμματιζόμενοι. Γενικά προτιμώνται κύκλοι μικρότεροι των 60 ημερών διότι, διαφορετικά, απαιτούνται μεγαλύτερης έκτασης βάσεις, ώστε να διατηρηθούν οι παραγωγικές αναλογίες.
- Το μέταλλευμα να παρουσιάζει συνεπή χημική συμπεριφορά και εκχυλισιμότητα.
- Το υπόβαθρο έδρασης της βάσης να είναι επίπεδο, ενώ δεν είναι απαραίτητο να έχει μεγάλη έκταση.
- Να διατίθεται κατάλληλος χώρος απόθεσης των απορριμμάτων.
- Το χρησιμοποιούμενο σύστημα επίστρωσης να είναι ανθεκτικό και υψηλής μηχανικής αντοχής, ώστε να είναι δυνατή η κίνηση του εξοπλισμού φόρτωσης και εκφόρτωσης της βάσης.
- Το χρησιμοποιούμενο σύστημα επίστρωσης ν' αντέχει σε ποικιλία κλιματολογικών συνθηκών.
- Να έχει προβλεφθεί η ύπαρξη διπλού συστήματος διακίνησης των υλικών (της απόθεσης σε σωρούς και της εκφόρτωσης της βάσης).



Σχήμα 1.2: Επαναχρησιμοποιούμενη βάση σωρού

Η τεχνική της αναχρησιμοποιούμενης βάσης αποτελεί εξέλιξη της προηγούμενης τεχνικής και είναι κατάλληλη για μεταλλεύματα περιορισμένης ανθεκτικότητας και σταθερών χαρακτηριστικών εκχύλισης. Μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί ακόμη και σε μικρές επίπεδες εκτάσεις, ενώ οι απαιτούμενες δεξαμενές διαλυμάτων μπορούν να είναι μικρότερης χωρητικότητας και το απόθεμα ασφαλείας τους από πλημμύρες να μειωθεί. Μειονεκτήματα της τεχνικής είναι η μικρή ευελιξία που παρουσιάζει στις παραγωγικές αλλαγές, η αδυναμία επανεκχύλισης των υπολειπόμενων αξιών στο μετάλλευμα που πρόκειται ν' αποσυρθεί καθώς και η αδυναμία "ωρίμανσης" του μεταλλεύματος στο σωρό επειδή ο χρόνος παραμονής του σ' αυτόν είναι σχετικά περιορισμένος.

iii) Επεκτεινόμενη βάση του σωρού μίας χρήσης (permanent extended pad). Πρόκειται για μια τεχνική κατά την εφαρμογή της οποίας οι διαστάσεις της βάσης του σωρού δεν είναι σταθερές αλλά μπορούν να επεκτείνονται συγχρόνως με την εξέλιξη της εκχύλισης στο υπόλοιπο τμήμα του σωρού. Μία γενικευμένη άποψη της επεκτεινόμενης βάσης δίνεται στο Σχήμα 1.3. Η βάση μπορεί να είναι είτε ενιαία είτε να μεσολαβούν αυλάκια συλλογής των διαλυμάτων και να υπάρχει σαφής διαχωρισμός επιμέρους βάσεων. Η τεχνική αυτή, σε συνδυασμό με την τεχνική των σωρών πολλαπλών βαθμίδων, είναι ότι πιο εξελιγμένο έχει να επιδείξει σήμερα η μέθοδος της εκχύλισης σε σωρούς. Μ' αυτόν τον τρόπο οι σωροί επεκτείνονται τόσο σ' επιφάνεια που φθάνει μερικές δεκάδες τετραγωνικά χιλιόμετρα, όσο και σε ύψος, εξασφαλίζοντας έτσι, τη δυνατότητα κατασκευής εγκαταστάσεων μεγάλης παραγωγικότητας.



Σχήμα 1.3: Επεκτεινόμενη βάση σωρού

Κατά το σχεδιασμό μίας επεκτεινόμενης βάσης πρέπει να ληφθούν υπ' όψη τα εξής:

- Απαιτείται μεγάλη διαθέσιμη έκταση.
- Απαιτείται σχετικά επίπεδη τοπογραφία της περιοχής. Γενικά είναι αποδεκτές κλίσεις μικρότερες του 10%, με προτιμητέες αυτές του 5%.
- Το κλίμα πρέπει να είναι ξηρό.
- Απαιτούνται μεγαλύτερης χωρητικότητας δεξαμενές ώστε να προβλεφθούν ικανοποιητικά αποθέματα ασφαλείας από πλημμύρες.

Η τεχνική αυτή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων:

- Είναι δυνατή η επεξεργασία διαφόρων τύπων μεταλλευμάτων συγχρόνως, με διαφορετικούς κύκλους εκχύλισης.
- Απαιτείται σχετικά απλό σύστημα επίστρωσης, λόγω των χαμηλών γενικά φορτίσεων από κίνηση εξοπλισμού και εργασιών επάνω στη βάση.
- Τόσο το κόστος της επένδυσης της βάσης του σωρού όσο και το αρχικό κόστος εκκίνησης της παραγωγής από τις εγκαταστάσεις είναι χαμηλά.

1.4 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΒΑΣΕΩΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΣΩΡΩΝ - ΥΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ

Ως "βάση απόθεσης του σωρού" (leach pad) δηλώνεται η σταθερή βάση που υπόκειται του σωρού του μεταλλεύματος. Αποτελείται από αλληπάλληλα στρώματα κατάλληλα διαμορφωμένων υλικών, όπως εδαφικά υλικά, γεωμεμβράνες κλπ (επίστρωση). Έχει σκοπό να εξασφαλίζει^(4,22,23,25):

- σταθερή και μη καθιζήσιμη θεμελίωση του σωρού κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του,
- χαμηλή διαπερατότητα, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικών επιστρώσεων, και
- σταθερή βάση κατασκευής του σωρού
- φυσική απορροή του μεταλλοφόρου διαλύματος προς τα κανάλια συλλογής και τις δεξαμενές αποθήκευσης

Ειδικότερα σε περίπτωση που θα επιλεγεί επίστρωση της βάσης με γεωμεμβράνες, τότε η βάση του σωρού αποτελεί το σταθερό υπόβαθρο θεμελίωσης πάνω στο οποίο θα τοποθετηθεί η επίστρωση. Σε περίπτωση δε, που θα επιλεγεί σύστημα εδαφικής επίστρωσης, τότε η βάση του σωρού είναι, συνήθως, τα ίδια τα εδαφικά αργιλικά στρώματα^(4,22).

Ο σχεδιασμός και η επιλογή των υλικών επίστρωσης των βάσεων των σωρών αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κατασκευαστικά προβλήματα των εργοταξίων στα οποία γίνεται εκχύλιση σε σωρούς. Η λύση του, τις περισσότερες φορές δεν είναι μονοσήμαντη. Εξαρτάται από την κλίμακα των εργασιών, τις διαθέσιμες πρώτες ύλες, το είδος των διακινουμένων υλικών, τις καιρικές συνθήκες, το διαθέσιμο εξοπλισμό και την ιδιαίτερη τεχνική που εφαρμόζεται^(4,24). Η βάση απόθεσης του σωρού πρέπει να σχεδιάζεται με το σκεπτικό ότι πρόκειται για ένα σύστημα, το "σύστημα της βάσης απόθεσης του σωρού", το οποίο αποτελείται από τα εξής ανεξάρτητα λειτουργικά μέρη^(4,22,25):

- Το *κατάλληλα διαμορφωμένο υπόβαθρο θεμελίωσης* (foundation), με το οποίο εξασφαλίζεται σταθερή θεμελίωση του σωρού του μεταλλεύματος και ικανοποιητική κλίση του εδάφους για την ανεμπόδιστη ελεύθερη ροή των διαλυμάτων.
- Ένα *στρώμα για την προστασία των υπερκείμενων υλικών* από μηχανικές, κυρίως, φθορές (bedding layer). Το στρώμα αυτό μπορεί και να μην υπάρχει ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται.
- Ένα *στρώμα αποστράγγισης* (drain layer) και το *σύστημα σωληνώσεων ανίχνευσης-συλλογής διαρροών του κυφορούντος διαλύματος* (seepage ή detection layer), με τα οποία επιτυγχάνεται αποστράγγιση και συλλογή των πιθανών διαρροών του μεταλλοφόρου διαλύματος, ώστε να εξασφαλίζονται μικρότερες κατά το δυνατό απώλειες.
- Την *κύρια επίστρωση της βάσης απόθεσης του σωρού* (liners), η οποία αποτελείται από στρώματα διαφόρων υλικών που έχουν ως σκοπό τη στεγανοποίηση της βάσης και την αποφυγή κατά το δυνατό απωλειών του μεταλλοφόρου διαλύματος.

- Την *επικάλυψη της επίστρωσης* (cover layer), η οποία είναι στρώμα κατάλληλων υλικών με σκοπό την προστασία της επίστρωσης από πάσης φύσεως φθορές και την αποδοτικότερη συλλογή του μεταλλοφόρου διαλύματος.

1.4.1 Είδη επιστρώσεων

Ο αριθμός των συστημάτων επίστρωσης που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως, και πολύ περισσότερο αυτών που έχουν προταθεί, είναι σημαντικά μεγάλος. Η εξήγηση του φαινομένου είναι απλή, αν ληφθεί υπ' όψη ότι τα πλαστικά που αποτελούν την πρώτη ύλη πολλών συνθετικών επιστρώσεων βελτιώνονται συνεχώς, ενώ πολλά είναι και τα εδαφικά υλικά που μπορούν κάθε φορά να χρησιμοποιηθούν. Έτσι, ανάλογα με τις συγκεκριμένες οικονομοτεχνικές ανάγκες κάθε εργοταξίου και τους ισχύοντες νομικούς κανονισμούς, υπάρχει ποικιλία εφαρμόσιμων συνδυασμών.

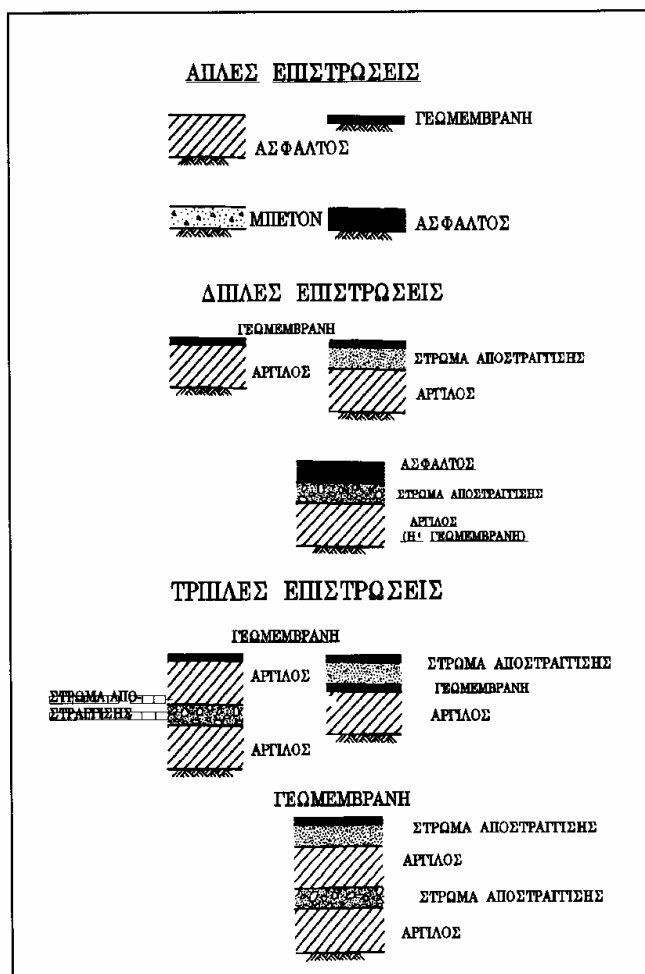
Γενικά, τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη στεγανοποίηση των βάσεων των σωρών αλλά και των δεξαμενών αποθήκευσης διαλυμάτων κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες^(4,22,25-30):

- Μπετόν-Άσφαλτος.
- Ντόπια ή φερτά εδαφικά υλικά. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται ταξινομημένα κοκκώδη εδάφη, συμπιεσμένες επιτόπου άργιλοι, χημικά προκατεργασμένα ή φυσικά βελτιωμένα χώματα, ιλυσσαργιλώδη υλικά, χαλίκια, γαρμπίλι και λεπτόκοκκοι άμμοι.
- Συνθετικά Υλικά ή Γεωμεμβράνες. Πρόκειται για ένα γενικό όρο που έχει προταθεί τα τελευταία χρόνια και περιλαμβάνει μία πληθώρα πολυμερών πλαστικών υλικών επίστρωσης, όπως συνθετικές μεμβράνες, πολυμερισμένες μεμβράνες (μεμβράνες από χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) και υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE)), πλαστικές επιστρώσεις, μεμβράνες επιστρώσεων, αδιαπέρατες μεμβράνες και αδιάβροχα γεωϋφάσματα (impervious sheets, geotextiles).

Τα παραπάνω υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους συνδυασμούς, σε τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται μία επίπεδη, αδιάβροχη και τραχεία επιφάνεια στήριξης του σωρού του μεταλλεύματος. Ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων που συνιστούν ένα σύστημα επίστρωσης, οι επιστρώσεις διακρίνονται σε (Σχήμα 1.4)^(4,22,28,30,31):

i) Απλές επιστρώσεις (single liners): Πρόκειται για επιστρώσεις που αποτελούνται από ένα στρώμα μη περατού ή χαμηλής διαπερατότητας υλικού, όπως φερτό εδαφικό υλικό ή μπετόν ή άσφαλτος ή γεωμεμβράνη. Οι απλές επιστρώσεις τοποθετούνται απ' ευθείας πάνω σ' ένα προετοιμασμένο υπόβαθρο ή υπόστρωμα άμμου. Η αντοχή και η ευστάθεια των απλών εδαφικών επιστρώσεων είναι σχετικά υψηλή και καθορίζεται είτε από το είδος του χρησιμοποιούμενου υλικού είτε από την θεμελίωσή του. Όπου χρησιμοποιείται γεωμεμβράνη και ειδικότερα όπου αυτή τοποθετείται αμέσως μετά από λεπτόκοκκο εδαφικό υπόβαθρο, ο συντελεστής τριβής της διεπιφάνειας μπορεί να' ναι αρκετά χαμηλός και η ευστάθεια του σωρού μειωμένη. Η χρήση, εξ' άλλου, γεωϋφασμάτων, είτε ως

αποστραγγιστικά είτε ως προστατευτικά υλικά υπερκείμενα ή υποκείμενα της γεωμεμβράνης, μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μειωμένους συντελεστές τριβής και ως συνέπεια σε μειωμένες αντοχές της βάσης απόθεσης του σωρού.



Σχήμα 1.4: Είδη επιστρώσεων

Οι απλές επιστρώσεις χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στις αρχικές εφαρμογές της μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς. Σ' ορισμένες περιπτώσεις εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα με πολύ, όμως, ποιοτικώς καλύτερα υλικά. Οι απλές επιστρώσεις δεν παρέχουν "μία δεύτερη ασπίδα άμυνας" έναντι των διαρροών. Σε περιπτώσεις, όμως, που μία μόνο βαθμίδα ενός χαμηλού σωρού πρόκειται να τοποθετηθεί επάνω σε μία απλή επίστρωση, αυτή μπορεί να αποδειχθεί ικανοποιητική, ιδίως εάν ο κύκλος της εκχύλισης διαρκεί για μικρό χρονικό διάστημα. Στην Φωτογραφία 1.5 φαίνεται η κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού απλής επίστρωσης με γεωμεμβράνη της εταιρείας Bema στο Αϊντάχο USA



Φωτ. 1.5: Κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού απλής επίστρωσης στο Idaho, USA

ii) Διπλές επιστρώσεις (double liners): Πρόκειται για ένα σύστημα επίστρωσης που αποτελείται από ένα συνδυασμό δύο απλών επιστρώσεων χαμηλής διαπερατότητας, με τις οποίες γίνεται προσπάθεια αντιμετώπισης των αιτιών που προκαλούν διαρροή κυοφορούντος διαλύματος προς το περιβάλλον:

- Της διάχυσης του κυοφορούντος διαλύματος, λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσής του κατά το πάχος του στρώματος της επίστρωσης και,
- της διάχυσης, λόγω διαφοράς πίεσης κατά το πάχος του στρώματος της επίστρωσης.

Το ανώτερο στρώμα μίας διπλής επίστρωσης, που αποτελεί και το στρώμα εργασίας, απαλείφει το πρώτο αίτιο διαρροής. Συνίσταται από πολύ χαμηλής διαπερατότητας στεγανοποιητικά υλικά. Το κατώτερο στρώμα απαλείφει το δεύτερο αίτιο διαρροής, λειτουργώντας ως αποσβέστης μικρών διαφορών πιέσεων που τυχόν θα λάβουν χώρα. Γι' αυτό, το κατώτερο στρώμα αποτελείται από εδαφικά υλικά που μπορούν να παραλάβουν κάποιες αυξημένες πιέσεις, χωρίς να παραμορφωθεί το τασικό πεδίο, σημαντικά. Έτσι, ακόμη και αν συμβεί διαρροή στο ανώτερο στρώμα, το διάλυμα δεν μπορεί να διεισδύσει στο δεύτερο τμήμα της επίστρωσης, μ' αποτέλεσμα να μειώνεται η διαφορά συγκέντρωσης κατά πάχος της πρώτης επίστρωσης και να μειώνεται αισθητά και η απώλεια του διαλύματος. Οι διπλές επιστρώσεις παρέχουν, λοιπόν, "μία δεύτερη γραμμή άμυνας" έναντι των διαρροών. Στην Φωτογραφία 1.6 φαίνεται η κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού διπλής επίστρωσης (εδαφικό υλικό και γεωμεμβράνη) της εταιρείας Pegasus στη Μοντάνα USA

Σήμερα, η πιο συνήθης κατασκευή διπλής επίστρωσης περιλαμβάνει μία συνδυασμένη επίστρωση γεωμεμβράνης και εδαφικών υλικών. Σπανιότερα χρησιμοποιείται άσφαλτος ή και αμιγή εδαφικά υλικά. Οι δύο επιστρώσεις μπορεί να 'ναι σε επαφή είτε άμεσα είτε να μεσολαβεί ένα σύστημα ανίχνευσης των διαρροών και ένα αποστραγγιστικό στρώμα το

οποίο είναι δυνατό να χρησιμεύει τόσο ως ανιχνευτής όσο και ως συλλέκτης διαρροών του μεταλλοφόρου διαλύματος. Το αποστραγγιστικό αυτό στρώμα, συνήθως αποτελείται είτε από κάποιο πυκνής ραφής γεωφάσμα, εφόσον υπέρκειται χαμηλοί γενικά σωροί μεταλλεύματος, είτε από χαλίκια ορισμένου μεγέθους που μεγαλώνουν το συντελεστή τριβής και δίνουν αυξημένη αντοχή στη βάση του σωρού, εφ' όσον υπέρκειται υψηλοί σωροί. Σε περιπτώσεις που αναμένονται μικρές έως μέτριες τάσεις, είναι δυνατόν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν και γεωπλέγματα.



Φωτ. 1.6: Κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού διπλής βαθμίδας στη Montana, USA.

Ιδιαίτερα πρέπει να ελέγχεται ο διαμορφούμενος, στις διεπιφάνειες των διαφόρων στρωμάτων, συντελεστής τριβής. Σε επαφές γεωμεμβρανών και γεωφασμάτων, ή γεωπλεγμάτων και αργιλικών υλικών μπορεί πολύ εύκολα να προκληθεί σχετική κίνηση των δύο στρωμάτων, λόγω της ύπαρξης μικρών τριβών. Η προσθήκη ενδιάμεσα στρωμάτων "μαξιλαριών" (cushion layers), συνιστάμενων γενικά από χαλίκια και λεπτομερείς άμμους, επιλύει ικανοποιητικά το πρόβλημα. Έτσι, ένα σύστημα μίας διπλής επίστρωσης συνήθως απαρτίζεται από τα εξής στρώματα υλικών, προχωρώντας από κάτω προς τα επάνω:

- Άμμο ή χαλίκι ή γεοφάσμα (πρώτο στρώμα "μαξιλάρι")
- Εδαφικό υλικό (κυρίως αργιλικά ή χημικά κατεργασμένα εδάφη)
- Άμμοι, χαλίκια ή γεωπλέγματα ή γεωφάσματα με κατάλληλη επίστρωση (δεύτερο στρώμα "μαξιλάρι" και στρώμα αποστράγγισης).
- Γεωμεμβράνες ή άσφαλτος ή μπετόν.

iii) Τριπλές επιστρώσεις (triple liners): Πρόκειται για ένα σύστημα επίστρωσης που αποτελείται από ένα συνδυασμό τριών απλών επιστρώσεων χαμηλής διαπερατότητας. Σκοπό έχουν να αντιμετωπίσουν, όσο το δυνατόν καλύτερα, το πρόβλημα των διαρροών, όπως αυτό αναπτύχθηκε στην περίπτωση των διπλών επιστρώσεων. Το κατασκευαστικό κόστος των τριπλών επιστρώσεων είναι υψηλό και γι' αυτό χρησιμοποιούνται μόνο σε περιπτώσεις που πρέπει να ληφθεί πολύ μεγάλη πρόνοια έναντι των διαρροών του κυοφορούντος διαλύματος, για περιβαλλοντικούς ή τεκτονικούς (ύπαρξη ενεργών ρηγμάτων στην περιοχή) λόγους. Αποτελούνται, συνήθως, από ένα στρώμα γεωμεμβράνης και δύο αργιλικά στρώματα ή το αντίστροφο. Οι τριπλές επιστρώσεις πρέπει να περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα και καλύτερα δύο αποστραγγιστικά στρώματα. Πρέπει, επιπλέον, να έχει προβλεφθεί η ύπαρξη ενδιάμεσων στρωμάτων "μαξιλαριών" και να έχει μελετηθεί η τιμή του συντελεστή τριβής των διεπιφανειών διότι, οι πολλαπλές διεπιφάνειες καθιστούν την κατασκευή ασταθέστερη. Εφ' όσον η αποστραγγιστική ικανότητα των ενδιάμεσων στρωμάτων αποστράγγισης είναι πολύ καλή, είναι δυνατόν, η κατώτερη επίστρωση να θεωρηθεί ότι έχει μηδενική υδροστατική πίεση. Τέτοιου είδους επιστρώσεις χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις αποθήκευσης τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων.

1.4.2 Παράγοντες και κριτήρια επιλογής μίας επίστρωσης

Η επιλογή μίας συγκεκριμένης επίστρωσης δεν είναι απλή υπόθεση και εξαρτάται από μία σειρά παραγόντων, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι οι εξής^(4,24):

- Η φύση των διακινούμενων διαλυμάτων. Η χημική σύσταση, η οξύτητα, το ιξώδες και η τοξικότητα των διακινούμενων διαλυμάτων επιδρά σημαντικά στην επιλογή των υλικών με τα οποία θα έρθουν σ' επαφή. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η αποφυγή χημικών αντιδράσεων και η εξασφάλιση ότι δε θα συμβούν αλλοιώσεις των υλικών κατά τη λειτουργία.
- Το είδος επιτελούμενης λειτουργίας. Σε μία εγκατάσταση εκχύλισης σε σωρούς, επίστρωση τοποθετείται, εκτός από τις βάσεις απόθεσης των σωρών, και στις διάφορες δεξαμενές αποθήκευσης των διαλυμάτων. Στις δύο αυτές περιπτώσεις, οι διαφορές στη χρησιμοποιούμενη επίστρωση μπορεί να' ναι σημαντικές, παρά το γεγονός ότι η φύση των διακινούμενων διαλυμάτων είναι η ίδια. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο είδος των εφαρμοζόμενων κάθε φορά τάσεων και καταπονήσεων στην επίστρωση. Στη βάση του σωρού εφαρμόζεται τόσο γενική φόρτιση, λόγω της ύπαρξης του σωρού του μεταλλεύματος, όσο και τοπική έντονη καταπόνηση, λόγω της κίνησης του εξοπλισμού κατά τη φόρτωση. Οι δεξαμενές εκχύλισης, από την άλλη μεριά, υπόκεινται μόνο σε ομοιόμορφες, σχεδόν, καταπονήσεις που προκαλούνται από το περιεχόμενο διάλυμα.
- Οι συνθήκες λειτουργίας. Η συχνότητα έκθεσης της επίστρωσης σε φόρτιση αλλά και το είδος της φόρτισης επιδρούν σημαντικά στην επιλογή της ποιότητας των υλικών. Η επιλογή είναι εντελώς διαφορετική στην περίπτωση επεκτεινόμενης βάσης σωρού, στην οποία το μέταλλευμα δεν πρόκειται ποτέ να μετακινηθεί από τη θέση απόθεσής του, από την περίπτωση βάσης πολλαπλών χρήσεων, η οποία θα φορτώνεται και θα

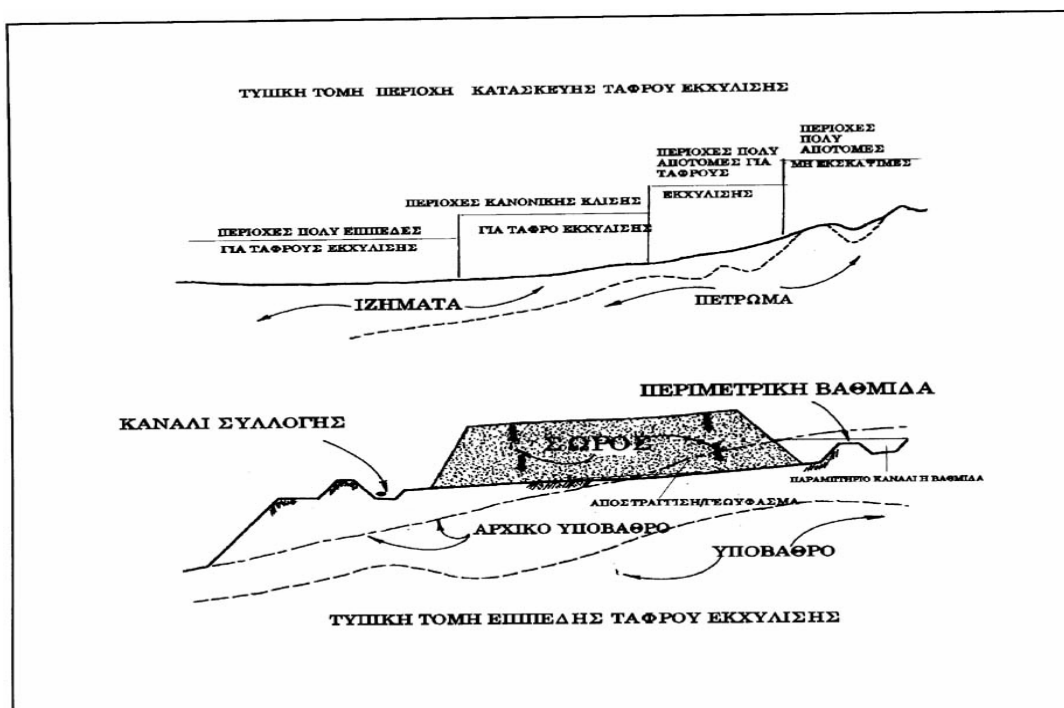
ξεφορτώνεται χρησιμοποιώντας βαρύ εξοπλισμό. Επίσης, ακόμη και εάν πρόκειται για σύστημα επεκτεινόμενης βάσης, η καταπόνηση είναι διαφορετική στην επιφάνεια που καλύπτεται από το σωρό του μεταλλεύματος, απ' αυτή που εφαρμόζεται στις άκρες της βάσης και στα κανάλια συλλογής του διαλύματος (ditches).

1.4.3 Γεωτεχνική μελέτη των βάσεων απόθεσης των σωρών

Για την εγκατάσταση της βάσης του σωρού πρέπει να επιλεγεί έκταση που έχει αποδεκτή φυσική κλίση και παρέχει ικανοποιητικές συνθήκες θεμελίωσης. Στην περίπτωση αυτή, η διευθέτηση και ο προσανατολισμός των εγκαταστάσεων γίνεται έτσι, ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη ανάκτηση του διαλύματος το οποίο με τη βοήθεια της φυσικής κλίσης θα ρέει προς τη δεξιαμενή συλλογής του κυοφορούντος διαλύματος.

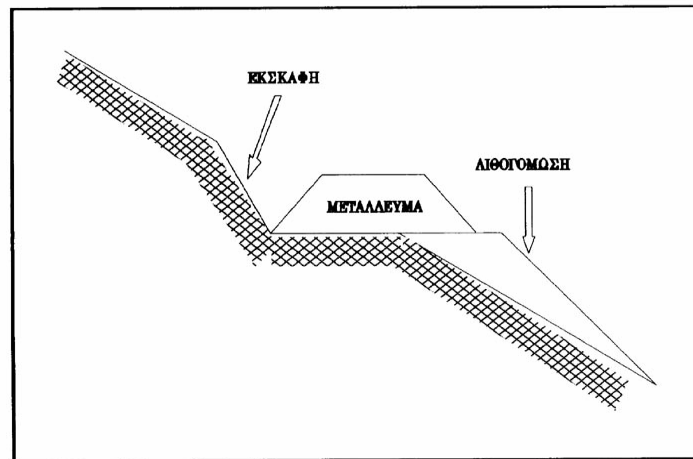
Εάν όμως η διαθέσιμη οικοπεδική έκταση είναι είτε πολύ επίπεδη είτε αρκετά κεκλιμένη, τότε θα πρέπει να διαμορφωθεί γεωτεχνικά με τη βοήθεια εκσκαφών ή επιχωματώσεων. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τ' αναγκαία χωματουργικά έργα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές κατασκευής βάσεων απόθεσης, προσαρμοζόμενων κάθε φορά στις τοπογραφικές ιδιομορφίες της περιοχής^(4,22,25,30).

ι) Επίπεδη ή ελαφρά κεκλιμένη βάση απόθεση του σωρού (Σχήμα. 1.5). Πρόκειται για την πιο τυπική μορφή βάσης σωρού, η κλίση της οποίας κυμαίνεται μεταξύ 2 και 6ο, έτσι ώστε να διευκολύνεται η ροή και η συλλογή του κυοφορούντος διαλύματος προς τα κανάλια συλλογής. Η γεωμετρία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί μ' ευχέρεια σε ομαλές, σχεδόν επίπεδες, περιοχές. Σε κάθε άλλη περίπτωση, απαιτείται μεγάλος όγκος εκσκαφών και διαμορφώσεων του εδάφους. Η πιθανότητα αστοχίας των πρανών του μεταλλεύματος στην περίπτωση αυτή είναι γενικά μικρή:



Σχήμα. 1.5: Επίπεδη ή ελαφρά κεκλιμένη βάση σωρού

ii) Cut and fill pad (Σχήμα. 1.6). Πρόκειται για την πρώτη τεχνική κατασκευής βάσεων απόθεσης σωρών που αναπτύχθηκε για τη λειτουργία εγκαταστάσεων σε κεκλιμένα υπόβαθρα. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, το υπόβαθρο διαμορφώνεται σε βαθμίδες ορισμένου ύψους και κλίσης πρανούς. Στη συνέχεια, η επιφάνεια της βάσης επεκτείνεται με συστηματικές επιχωματώσεις χρησιμοποιώντας υλικά που, συνήθως, προέρχονται από το πέτρωμα που εξορύχτηκε κατά τη διαμόρφωση των βαθμίδων (εκχώματα)⁽³²⁾.

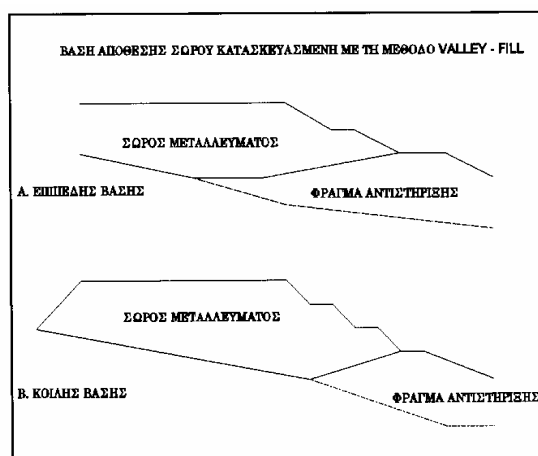


Σχήμα. 1.6: Βάση Cut and fill

iii) Valley-fill pad^(4,30,33) (Σχήμα. 1.7). Πρόκειται για μια τεχνική κατασκευής βάσεων απόθεσης σωρών που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια και με την οποία καθίσταται δυνατή η λειτουργία εγκαταστάσεων σε πολύ κεκλιμένες περιοχές (30-35%). Η τεχνική αυτή τείνει ν' αντικαταστήσει την προηγούμενη, επειδή συνδυάζει μικρότερο κατασκευαστικό κόστος και μεγαλύτερη ασφάλεια από καθιζήσεις και κατολισθήσεις. Η βάση του σωρού αποτελείται από δύο διακεκριμένα τμήματα:

- την ισχυρά κεκλιμένη περιοχή της βάσης, στην οποία διατηρείται η φυσική κλίση της περιοχής, και

- το φράγμα αντιστήριξης και συλλογής του κυοφορούντος διαλύματος (containment dike) το οποίο διαμορφώνεται κατάλληλα στο κάτω μέρος της βάσης απόθεσης του σωρού.



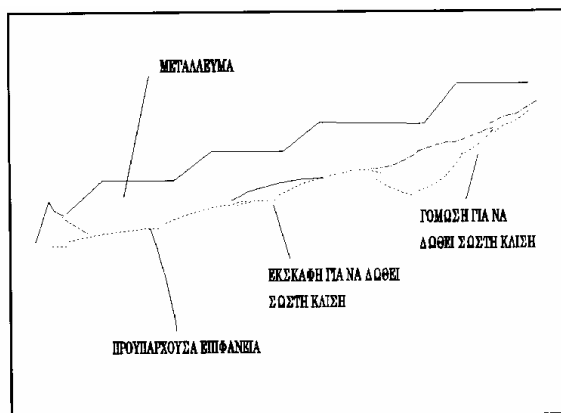
Σχήμα 1.7: Βάση valley-fill

Η κατασκευή κεκλιμένων βάσεων σωρών παρουσιάζει δύο σημαντικά προβλήματα ευστάθειας:

Το πρώτο αφορά στην ευστάθεια των πρανών του σωρού του μεταλλεύματος, η οποία μειώνεται με την αύξηση του ύψους των βαθμίδων. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται κατασκευάζοντας κλιμακωτές επιφάνειες σωρών, κάθε φορά που παρατηρείται μείωση του συντελεστή ασφαλείας.

Το δεύτερο πρόβλημα αφορά στην ευστάθεια του ίδιου του σωρού και στην επαφή του με την επίστρωση. Η ευστάθεια αυτή αυξάνεται κατασκευάζοντας στο κάτω μέρος της βάσης του σωρού, το φράγμα αντιστήριξης, η κλίση του οποίου, πρέπει να 'ναι της τάξης του 2.5/1 (bowl shape ore pad), χωρίς να αποκλείονται και κλίσεις ως 3.5/1 οι οποίες, όμως, είναι γενικά προβληματικές, κατά την κατασκευή της επίστρωσης. Έχει διαπιστωθεί ότι, επίπεδης βάσης φράγματα είναι σταθερότερα.

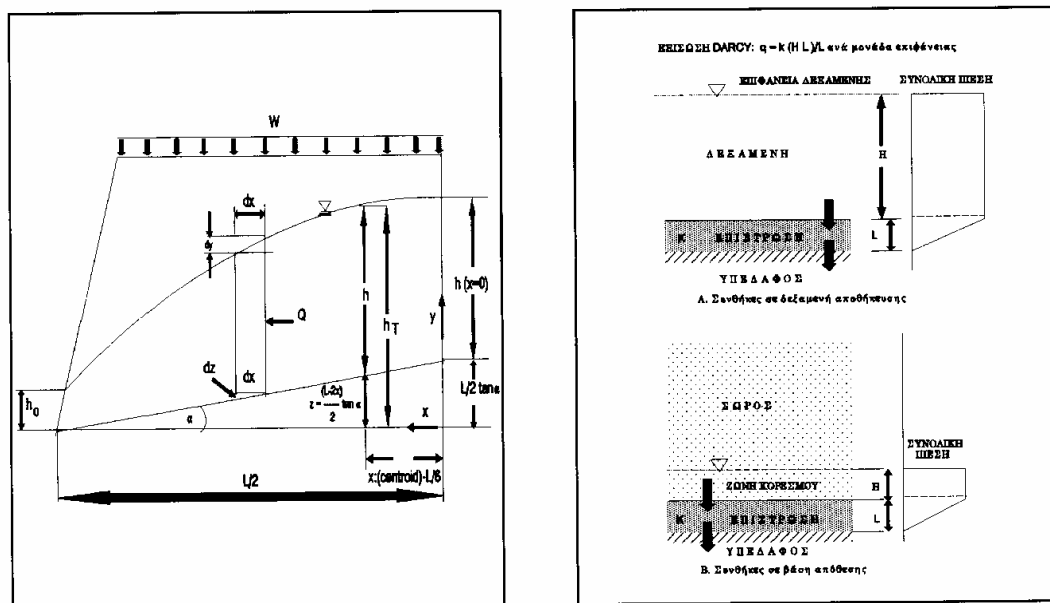
iv) Βάση απόθεσης σωρού ποικίλης κλίσης ^(27,30) (Σχήμα 1.8). Πρόκειται για μία τεχνική που έχει αρχίσει να εφαρμόζεται τα τελευταία, κυρίως, χρόνια με αρκετή επιτυχία σε περιοχές που, όχι μόνο, παρουσιάζουν μεγάλες κλίσεις (ως 20%) αλλά αυτή η κλίση δεν είναι ομοιόμορφη σ' όλη την έκταση. Αποτελεί προσαρμογή της τεχνικής Valley-fill για την κατασκευή βάσεων απόθεσης σε περιοχές κυμαινόμενων κλίσεων. Η κλίση της βάσης δεν είναι ομοιόμορφη αλλά διαφοροποιείται κατά τμήματα, έτσι, ώστε το υψηλότερο σημείο της βάσης να έχει τη μεγαλύτερη κλίση, ενώ προχωρώντας προς τα κάτω η βάση γίνεται σχεδόν επίπεδη (κλίση 2%). Εάν είναι αδύνατη η κατασκευή επίπεδου φράγματος, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί κεκλιμένο φράγμα αντιστήριξης.



Σχήμα 1.8: Βάση ποικίλης κλίσης

1.4.4 Υδραυλική μελέτη της επίστρωσης.

Η καταλληλότητα ή όχι κάποιας δεδομένης επίστρωσης εξαρτάται από το ύψος των διαρροών του κυφορούντος διαλύματος. Η προκαταρκτική λοιπόν εκτίμηση του ύψους των αναμενόμενων διαρροών είναι πρωταρχικής σημασίας διότι, από την ελαχιστοποίησή τους εξαρτάται και το είδος της επίστρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, άρα και μεγάλο μέρος του κατασκευαστικού κόστους. Για την εκτίμηση του ρυθμού των διαρροών διαμέσου των υλικών επίστρωσης της βάσης χρησιμοποιείται η εξίσωση του Darcy (Σχήμα 1.9), ενώ για την εκτίμηση των διαρροών διαμέσου της επίστρωσης των δεξαμενών, εφαρμόζεται απλά η εξίσωση εύρεσης των ασκούμενων υδροστατικών πιέσεων^(4,22,24,26,34).



Σχήμα 1.9: Κατανομή υδροστατικής πίεσης μέσα σ' ένα σωρό και επάνω στη επίστρωση της βάσης του σωρού ή της δεξαμενής.

1.5 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΩΡΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Μία από τις βασικότερες παραμέτρους επιτυχίας της μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς είναι η κατασκευή του σωρού του μεταλλεύματος. Από την ευστάθεια, τη διαπερατότητα, την κοκκομετρική και χημική ομοιογένεια του σωρού εξαρτάται σημαντικά η επιτυγχανόμενη ανάκτηση από το εκχυλιζόμενο μέταλλευμα αλλά και η οικονομικότητα της όλης εγκατάστασης. Δικαίως, λοιπόν, έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη βελτίωση των τεχνικών κατασκευής των σωρών από τα πρώτα χρόνια εφαρμογής της μεθόδου.

Οι σωροί του μεταλλεύματος μοιάζουν με κόλουμερες πυραμίδες. Το τελικό ύψος τους κυμαίνεται από 2-40 περίπου μέτρα και εξαρτάται από τη διαπερατότητα του μεταλλεύματος, την ιοντική ισχύ του διαλύματος εκχύλισης και το περιεχόμενο οξυγόνο, στην περίπτωση θειούχων μεταλλευμάτων. Η ποσότητα του μεταλλεύματος που μπορεί ν' αποτεθεί σ' ένα σωρό κυμαίνεται^(4,8,15,40,44,46,47,48,49,50,51,52) από 5000t για τους πειραματικούς σωρούς μέχρι 2.000.000t για τους σωρούς παραγωγής. Η τεχνική απόθεσης διαφοροποιείται ανάλογα με τη φύση του μεταλλεύματος και διαμορφώνεται ώστε να καλύψει τις ειδικές ανάγκες κάθε εργοταξίου. Έτσι, μόνο γενικοί κανόνες που ακολουθούνται κατά την κατασκευή των σωρών μπορούν να αναφερθούν, οι κυριότεροι των οποίων είναι^(4,15,16,53,54,55):

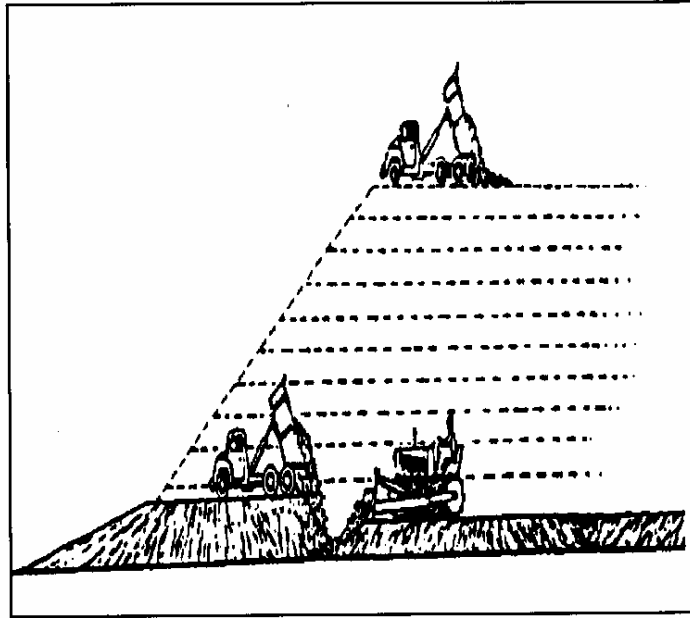
1) Αποφυγή συμπίεσης και μηχανικής καταπόνησης του αποτιθέμενου μεταλλεύματος. Η συμπίεση και ο θρυμματισμός του μεταλλεύματος κατά την απόθεσή του και την κίνηση του χωματουργικού εξοπλισμού επάνω στον υπό κατασκευή σωρό αποτελεί ένα από τα βασικότερα προβλήματα κατασκευής των σωρών εκχύλισης. Είναι πολυάριθμες οι αναφερόμενες περιπτώσεις σωρών που παρουσιάζουν ελάχιστη ή μηδενική διαπερατότητα.

Τέτοιου είδους συμβάντα αποδίδονται, αποκλειστικά, στον ακατάλληλο τρόπο κατασκευής του σωρού που έχει ως αποτέλεσμα μειωμένο και ανομοιόμορφα κατανεμημένο πορώδες. Το γεγονός αυτό προκαλεί επιλεκτική ροή του διαλύματος εκχύλισης διαμέσου οδών ελάχιστης αντίστασης (channelling) ή ακόμη και έμφραξη του σωρού (plugging).

2) Αποφυγή απόθεσης του μεταλλεύματος σε πολλαπλές στρώσεις μικρού πάχους. Η τεχνική κατασκευής σωρών κατά λεπτές διαδοχικές στρώσεις, αρχίζοντας από τη βάση και συνεχίζοντας προς τα επάνω (Σχήμα. 1.10), έχει, πρακτικά, απορριφθεί από τους κατασκευαστές διότι, απαιτεί μεγάλη κίνηση χωματουργικού εξοπλισμού μ' επακόλουθο τα προαναφερθέντα δυσμενή αποτελέσματα (μείωση πορώδους και διαπερατότητας). Αυτά μπορούν να μετριαστούν, σαρώνοντας την επιφάνεια κάθε στρώσης πριν αποτεθεί η επόμενη.

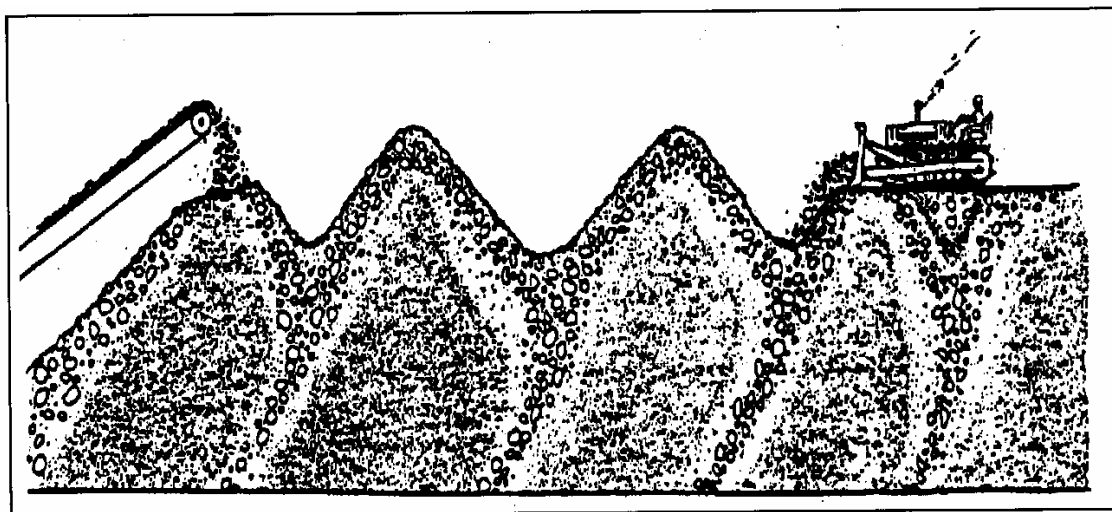
3) Αποφυγή κοκκομετρικής ταξινόμησης του μεταλλεύματος - Ομοιόμορφη κατανομή του λεπτομερούς υλικού. Όπως η διεθνής πρακτική έχει αποδείξει, η εκχύλιση σε σωρούς αργλικών μεταλλευμάτων και μεταλλευμάτων που περιέχουν μεγάλο ποσοστό ψιλών (ιδίως των κλασμάτων -100 mesh Tyler) είναι πολύ δύσκολη, για τους παρακάτω λόγους:

i) Το λεπτομερές υλικό έχει την τάση ν' αποτίθεται στα κενά μεσοδιαστήματα των χονδρομερέστερων τεμαχίων, μειώνοντας, έτσι, τον αριθμό και την ποσότητα των κενών και άρα, του πορώδους του σωρού. Μερική αντιμετώπιση του προβλήματος αποτελεί η μείωση του ποσοστού των ψιλών στο μεταλλεύμα και η ομοιόμορφη κατανομή τους μέσα στη μάζα του σωρού. Ολοκληρωτική επίλυση επιτυγχάνεται με συσσωμάτωση των ψιλών είτε συσσωμάτωση όλου του μεταλλεύματος όπου αυτή είναι οικονομικώς και τεχνικώς εφικτή.



Σχήμα 1.10: Κατασκευή σωρού σε πολλαπλές στρώσεις

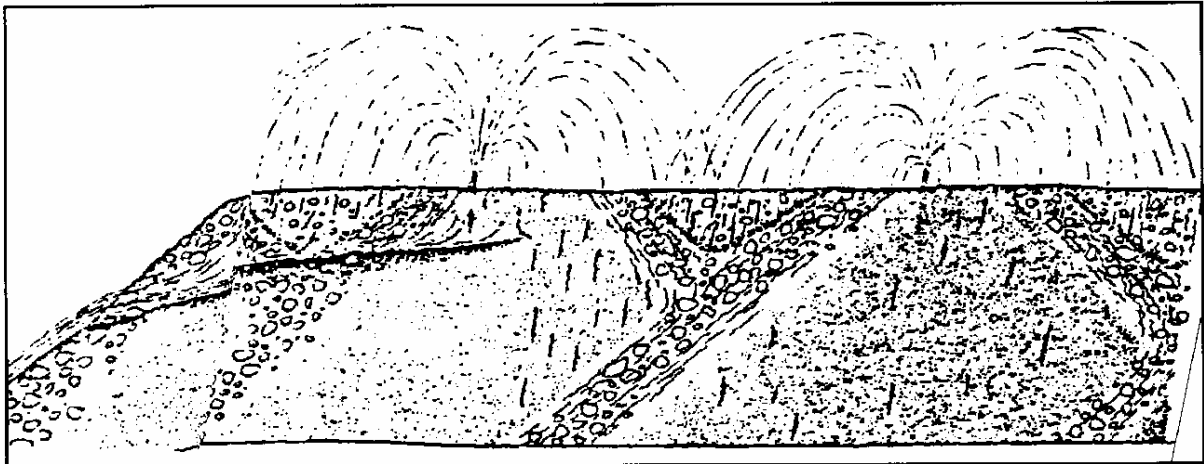
ii) Κατά την απόθεση του μεταλλεύματος σε σωρούς, υπάρχει τάση κοκκομετρικής ταξινόμησης του υλικού (segregation), μ' αποτέλεσμα το λεπτόκοκκο υλικό να υπόκειται του χονδρομερούς, και ο σωρός να παρουσιάζει την εικόνα του Σχήματος 1.11. Η προσπάθεια εξομάλυνσης της επιφάνειας του σωρού προκαλεί ακόμη μεγαλύτερη διαφοροποίηση της καθ' ύψος κοκκομετρικής κατανομής του μεταλλεύματος με συνέπεια ο σωρός να παρουσιάζει ανομοιόμορφη διαπερατότητα στο εσωτερικό του. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για ν' αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό στην πράξη. Η επικρατέστερη, σήμερα, πρακτική, τουλάχιστον για να μην επιτείνεται το φαινόμενο της κοκκομετρικής ταξινόμησης κατά την κατασκευή του σωρού, είναι η σταδιακή και ελεγχόμενη απόθεση σε συνδυασμό με την αναμόχλευση του μεταλλεύματος μετά την απόθεσή του.



Σχήμα 1.11: Κοκκομετρική ταξινόμηση του σωρού κατά την απόθεση

iii) Το αργιλικό υλικό έχει την τάση να διογκώνεται, κατά τη διαβροχή του, με άμεση συνέπεια τη μείωση έως το μηδενισμό της διαπερατότητας του σωρού από το διάλυμα εκχύλισης. Η ανάπτυξη της τεχνικής συσσωμάτωσης του μεταλλεύματος έδωσε ουσιαστική λύση τόσο στη διόγκωση του αργιλικού υλικού όσο και, γενικότερα, στα προβλήματα που σχετίζονται με το πορώδες του σωρού. Έτσι, σήμερα, η τεχνική της συσσωμάτωσης συγκαταλέγεται μεταξύ των αποδοτικότερων τεχνικών βελτίωσης της διαπερατότητας κάποιου υλικού και ελέγχεται πάντα η δυνατότητα εφαρμογής της, αν το φυσικό πορώδες του μεταλλεύματος είναι μικρό.

iv) Κατά τη διαδικασία εκχύλισης το λεπτομερές υλικό έχει την τάση να μετακινείται εύκολα σε περιπτώσεις υψηλής ή διαφορετικής ταχύτητας ροής του διαλύματος εκχύλισης (Σχήμα 1.12). Το υλικό αυτό αποτίθεται σε σημεία μείωσης της πίεσης, δηλαδή στα κενά μεσοδιαστήματα μεταξύ των κόκκων, δημιουργώντας σταδιακά κάποιο αδιαπέρατο στρώμα μικρού πάχους. Αποτέλεσμα είναι η σταδιακή διοχέτευση του διαλύματος εκχύλισης μέσω ορισμένων γραμμών ροής (καναλιών) και, τελικά, η έμφραξη του σωρού. Η μείωση της ταχύτητας διαβροχής και η ομοιόμορφη, κατά το δυνατό, κατανομή της ροής στη μάζα του σωρού επιλύουν ικανοποιητικά το πρόβλημα, τις περισσότερες φορές. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις στις οποίες η συσσωμάτωση του μεταλλεύματος είναι απαραίτητη για ολοκληρωτική λύση του προβλήματος.



Σχήμα 1.12: Κοκκομετρική ταξινόμηση του σωρού κατά τη διαβροχή

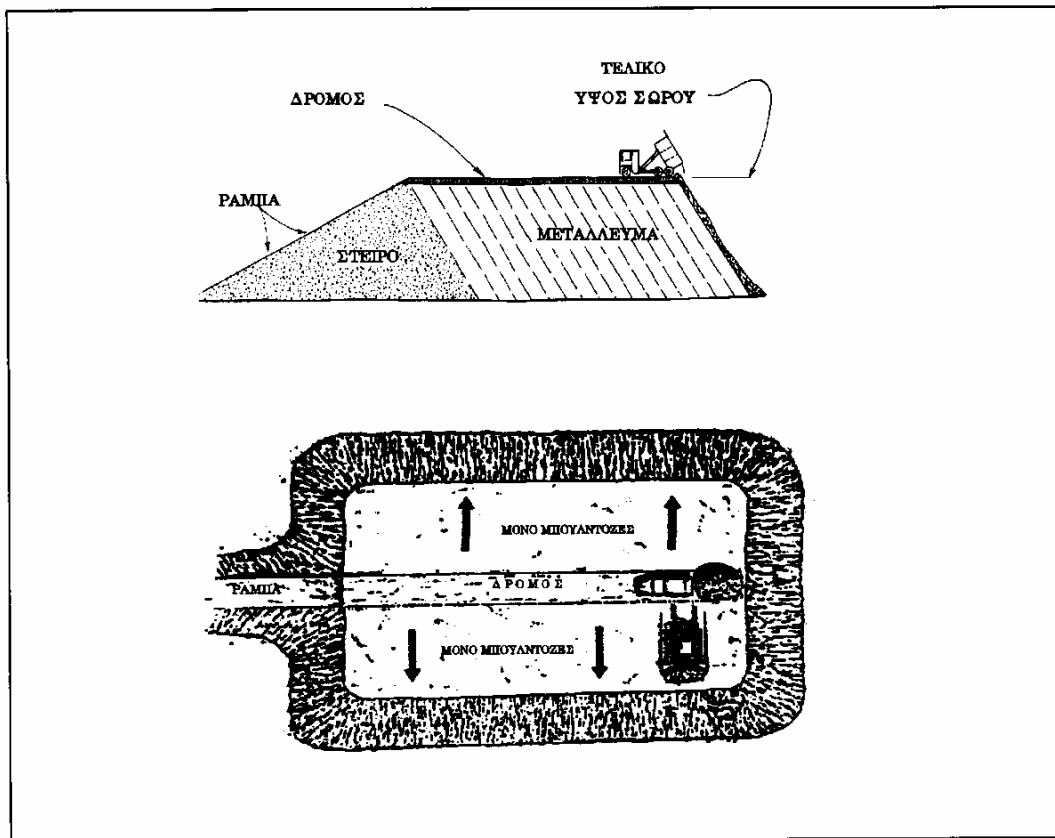
1.5.1 Μέθοδοι Κατασκευής Σωρών

Οι μέθοδοι κατασκευής των σωρών εκχύλισης που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι ακόλουθες^(4,14,16,35,36):

1) Απόθεση μεταλλεύματος με φορτηγά ή φορτωτές εμπρόσθιας φόρτωσης σ' όλη την έκταση της βάσης του σωρού - Εξομάλυνση της επιφάνειας με χωματουργικά μηχανήματα. Η βασική αρχή κατασκευής αυτού του τύπου σωρών, (Run-of mine dumping and dozing), δίνεται στο Σχήμα 1.13. Αρχικά διαμορφώνεται μία ράμπα προσπέλασης του ενός άκρου του σωρού, η οποία χρησιμοποιείται από το μηχανοκίνητο χωματουργικό εξοπλισμό. Για την κατασκευή της ράμπας χρησιμοποιείται, συνήθως, κάποιο στείρο εξορυγμένο υλικό που αποτίθεται σε τέτοιο ύψος ώστε να προσεγγίσει το ύψος της πρώτης βαθμίδας¹ του προβλεπόμενου σωρού (συνήθως 3-7m). Ανεβαίνοντας τη ράμπα, τα φορτηγά έχουν τη δυνατότητα οπίσθιας απόθεσης μίας κατακόρυφης στρώσης του σωρού μ' ορισμένο πάχος και κλίση ίση μ' αυτήν του φυσικού πρανούς (Σχήματα 1.13, 1.14). Έτσι, για ν' αποθεθεί μία δεύτερη κατακόρυφη στρώση πρέπει να διαμορφωθεί ένα στενό μονοπάτι, επάνω στο τμήμα του σωρού που έχει αποθεθεί ενωρίτερα, δια μέσου του οποίου θα κινείται ο εξοπλισμός για να φθάσει στο άκρο απόθεσης του μεταλλεύματος. Η απόθεση συνεχίζεται μέχρι να καλυφθεί όλη η προβλεπόμενη επιφάνεια της βάσης μ' ένα στρώμα μεταλλεύματος, προχωρώντας διαδοχικά από το πρώτο εξωτερικό τμήμα προς τα εσωτερικά. Καθώς το μέτωπο απόθεσης προχωρεί η επιφάνεια του σωρού εξομαλύνεται χρησιμοποιώντας έναν προωθητή γαιών. Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία χαλάρωσης του μεταλλεύματος, με τη χρήση μηχανικών αρότρων, η οποία αποσκοπεί στη μείωση της συμπίεσης του μεταλλεύματος λόγω της κίνησης του μηχανοκίνητου εξοπλισμού κατά τη φάση της απόθεσης. Η συμπίεση είναι αναπόφευκτη παρ' όλο που τα φορτηγά κινούνται μόνο επάνω στα ειδικά χαραζόμενα για το σκοπό αυτό μονοπάτια. Το βάθος άρωσης δεν ξεπερνά τα 3m, συνήθως, αφήνοντας το κατώτερο τμήμα της βαθμίδας συμπίεσμένο. Στην Φωτογραφία 1.7 φαίνεται η κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού με απόθεση μεταλλεύματος με φορτηγά ή

¹ Σημειώνεται ότι κατά τη φάση της απόθεσης του σωρού ο όρος "βαθμίδα" δηλώνει τις ανεξάρτητες στρώσεις από τις οποίες αποτελείται ένα τμήμα του σωρού που εκχυλίζεται αυτόνομα και, όχι βαθμίδες που εκχυλίζονται σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Είναι αυτονόητο ότι κάθε περιγραφόμενη τεχνική απόθεσης του μεταλλεύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και όταν γίνεται εκχύλιση σε πολλαπλές βαθμίδες.

φορτωτές εμπρόσθιας φόρτωσης σ' όλη την έκταση της βάσης του σωρού (Aurora Nevada USA)



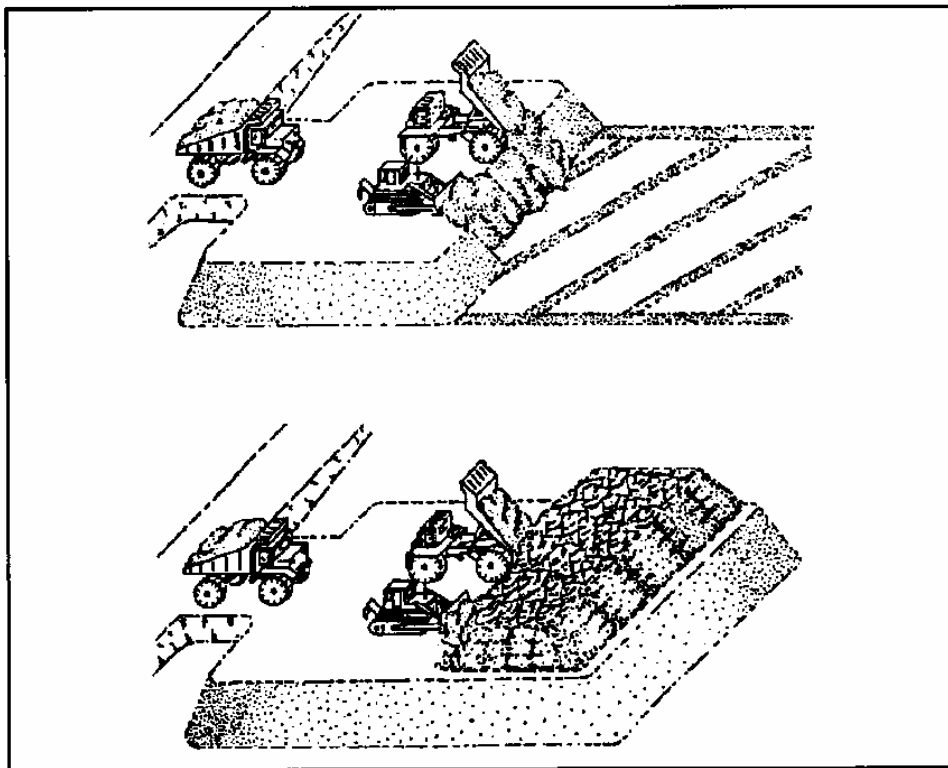
Σχήμα 1.13: Απόθεση σωρού με φορτηγά ή φορτωτές



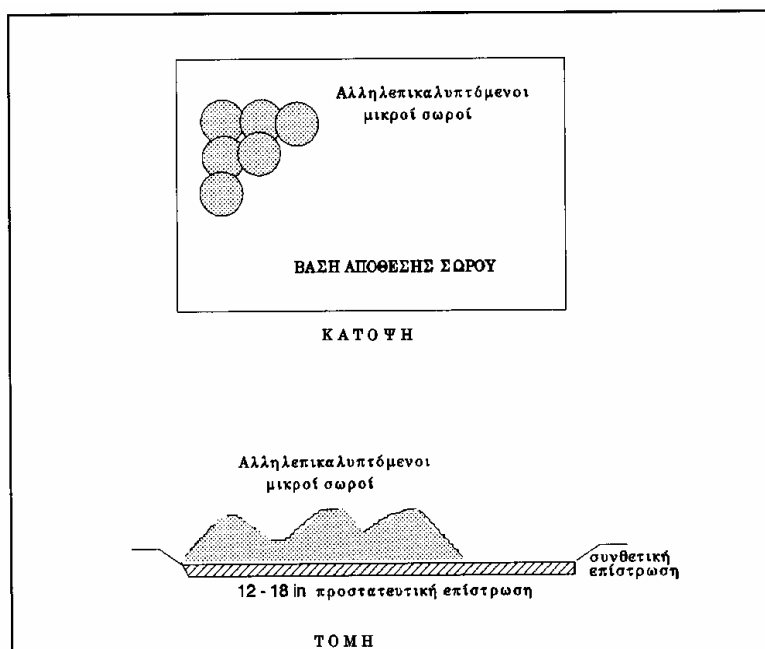
Φωτ. 1.7: Κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού με απόθεση με φορτωτές (Nevada, USA)

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή σωρών μεταλλευμάτων που περιέχουν μεγάλο ποσοστό πυριτικών υλικών, δηλαδή σκληρών υλικών που δύσκολα θρυμματίζονται και σχηματίζουν μικρό ποσοστό ψιλών. Έχει το μειονέκτημα της κίνησης βαρέως εξοπλισμού στην επιφάνεια του σωρού και ως εκ τούτου τη συμπίεση και το θρυμματισμό του αποτιθέμενου μεταλλεύματος. Γι' αυτό έχουν αναπτυχθεί νέες βελτιωμένες τεχνικές σε μια προσπάθεια απόλειψης των μειονεκτημάτων της απόθεσης με την περιγραφείσα μέθοδο.

2) Σταδιακή απόθεση μικρών επιμέρους σωρών. Η μέθοδος της σταδιακής απόθεσης του μεταλλεύματος (Plug dumping) και η παραλλαγή της, εξομαλύνοντας την επιφάνεια με προωθητή γαιών, για τη δημιουργία πολλών βαθμίδων, (Plug dumping with dozer leveling), χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση που το μέταλλευμα έχει την τάση να θρυμματίζεται και να δημιουργεί μεγάλο ποσοστό ψιλών ή χρησιμοποιείται λεπτομερές συσσωματωμένο μέταλλευμα. Η βασική αρχή κατασκευής αυτού του τύπου σωρών δίνεται στα Σχήματα 1.14 και 1.15. Αρχικά, αποτίθεται ένα στρώμα θραυσμένου μεταλλεύματος, πάχους 30-50cm, επάνω στην επένδυση της βάσης, ώστε να την προστατέψει από μηχανικές φθορές. Στη συνέχεια, είναι δυνατή η μετακίνηση φορητών, επάνω στην τάφρο, τα οποία αποθέτουν το φορτίο τους σε μικρούς γειτονικούς σωρούς έτσι, ώστε να αλληλεπικαλύπτονται όσο το δυνατόν καλύτερα (Σχήμα 1.15). Το ύψος των σωρών αυτών δεν ξεπερνά γενικώς τα 2m. Η, μ' αυτόν τον τρόπο, σχηματιζόμενη επιφάνεια είναι ανώμαλη, αλλά η συμπίεση και καταπόνηση του μεταλλεύματος είναι μηδαμινή.



Σχήμα 1.14: Σταδιακή απόθεση σωρού με φορητά



Σχήμα 1.15: Σταδιακή απόθεση σωρού με φορτηγά

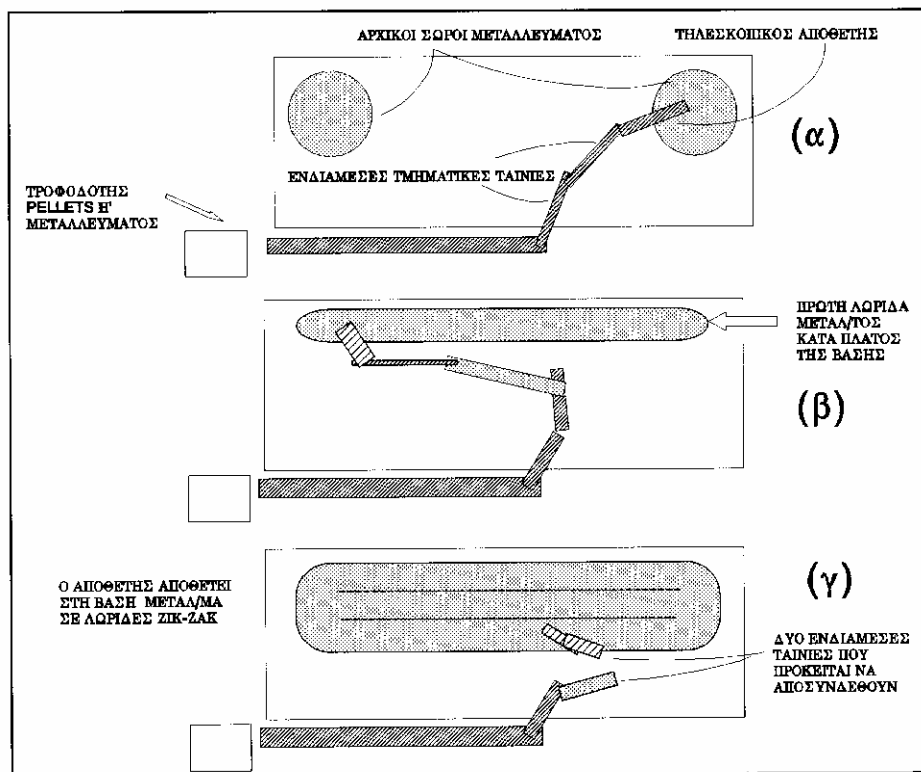
Μία παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου είναι η μέθοδος της σταδιακής απόθεσης και η εξομάλυνση της επιφάνειας, ώστε να μπορούν ν' αποτεθούν περισσότερες της μίας βαθμίδες (Σχήμα 1.15).

Εφαρμόζοντας τη δεύτερη μέθοδο, η συμπίεση του μεταλλεύματος είναι μικρότερη απ' ό,τι με την πρώτη, η δυναμική φόρτιση, όμως, της κατώτερης, κυρίως, βαθμίδας εξακολουθεί να είναι μεγάλη. Έτσι, αν το μέταλλευμα θρυμματίζεται και συμπιέζεται εύκολα, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μία μόνο βαθμίδα, εκτός κι αν η ανάκτηση μειώνεται περισσότερο με τη μείωση του ύψους του σωρού απ' ό,τι με τη μείωση της ταχύτητας ροής του διαλύματος εκχύλισης. Εάν, όμως, πρόκειται η εκχύλιση να πραγματοποιηθεί σε πολλαπλές ανεξάρτητες στρώσεις τότε, μετά την απόθεση της πρώτης στρώσης του μεταλλεύματος και λίγο πριν ολοκληρωθεί η αναμενόμενη τελική ανάκτηση, αποτίθεται η δεύτερη στρώση κ.ο.κ. Μία άλλη παραλλαγή της μεθόδου της σταδιακής απόθεσης, είναι η συμβαδίζουσα απόθεση της δεύτερης στρώσης χρησιμοποιώντας φορτωτές με τους οποίους η απόθεση μπορεί να γίνει σε υψηλότερο επίπεδο από το επίπεδο κίνησής τους. Με τη μέθοδο αυτή, επιτυγχάνεται γρηγορότερη κατασκευή υψηλότερων ασυμπίεστων σωρών (4.3m) με ομαλότερη επιφάνεια, ιδίως αν οι χειριστές των φορτωτών είναι εξειδικευμένοι και έμπειροι. Ως μειονέκτημα της τεχνικής αυτής, αναφέρεται η μεγαλύτερη διακίνηση του μεταλλεύματος, η οποία καταλήγει σ' εντονότερη κοκκομετρική ταξινόμηση.

3) Απόθεση μεταλλεύματος σε επιμήκη μέτωπα με τη χρήση ειδικού συστήματος αρθρωτών μεταφορικών ταινιών και αποθέτη. Η χρήση των μεταφορικών ταινιών για την απόθεση μεταλλευμάτων σε σωρούς, (Conveyor stacking), έχει εξαπλωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Για πρώτη φορά ειδικός μηχανικός αποθέτης σχεδιάστηκε και χρησιμοποιήθηκε από την εταιρεία Gold Fields Mining Company στο μεταλλείο Ortiz στο Νέο Μεξικό των ΗΠΑ το 1981. Από τότε τα συστήματα αυτά έχουν εξελιχθεί και η χρήση τους έχει επεκταθεί σημαντικά διότι, δίνουν τη δυνατότητα να διακινούνται εύθραυστα και συσσωματωμένα μεταλλεύματα με τη μικρότερη δυνατή μηχανική καταπόνηση.

Η βασική αρχή της μεθόδου απεικονίζεται στο Σχήμα 1.16. Το προκατεργασμένο ή συσσωματωμένο μετάλλευμα φορτώνετε μέσω ειδικού τροφοδότη, στην πρώτη κατά σειρά μεταφορική ταινία που αποτελεί και το κύριο μέρος του συστήματος απόθεσης. Απ' αυτήν, το μετάλλευμα μεταφέρεται, στη συνέχεια, σε μία σειρά ενδιάμεσων αρθρωτών μεταφορικών ταινιών σε σχήμα ζικ-ζακ και από εκεί σ' έναν ακτινικό αποθέτη (Σχήμα 1.16α). Ο αποθέτης αυτός διαθέτει τροχούς που κινούνται με τη βοήθεια συστήματος ηλεκτροκινητήρων. Έτσι, ο αποθέτης μπορεί και μετακινείται τόσο εμπρός και πίσω όσο και από τη μία άκρη του σωρού στην άλλη. Το τηλεσκοπικό τμήμα στο μπροστινό άκρο του αποθέτη προσδίδει ευελιξία απόθεσης του μεταλλεύματος από το σύστημα.

Η κατασκευή του σωρού ξεκινά με την απόθεση δύο κώνων μεταλλεύματος, τυπικού ύψους μέχρι 6m, στις δύο μπροστινές γωνίες της βάσης του σωρού. Οι κώνοι αυτοί επεκτείνονται μέχρι να ενωθούν μεταξύ τους. Στη συνέχεια, κατασκευάζονται με τον ίδιο τρόπο, και διαδοχικώς σε σχήμα ζικ-ζακ, οι επόμενες λωρίδες μεταλλεύματος μέχρις ότου καλυφθεί όλη η επιφάνεια της βάσης. Καθώς το μέτωπο απόθεσης προχωρά προς τα πίσω, τμήματα των ενδιάμεσων αρθρωτών μεταφορικών ταινιών αποσυνδέονται για να συμβαδίζει το μήκος του βραχίονα του αποθέτη με το μέτωπο απόθεσης (Σχήμα 1.16 β, γ). Μ' αυτήν τη μέθοδο απόθεσης εξασφαλίζεται μία αρκετά εξομαλυμένη επιφάνεια του σωρού.



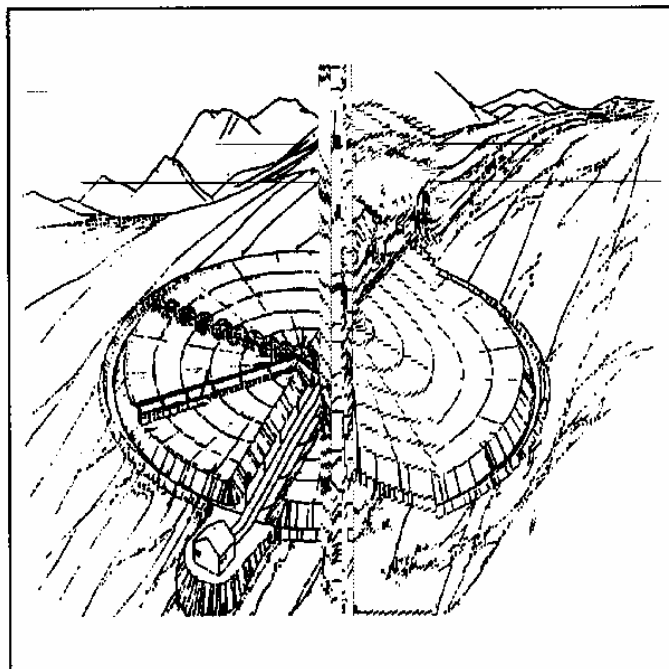
Σχήμα 1.16: Απόθεση σωρού με αρθρωτή μεταφορική ταινία

Στην Φωτογραφία 1.8 φαίνεται η κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού με απόθεση μεταλλεύματος με μεταφορική ταινία και αποθέτη (Aurora, Nevada, USA)



Φωτ. 1.8: Κατασκευή σωρού εκχύλισης χρυσού με μεταφορική ταινία και αποθέτη (Nevada, USA).

4) Κυκλική απόθεση μεταλλεύματος με τη χρήση ειδικού ερπυστριοφόρου συστήματος μεταφορικής ταινίας και αποθέτη. Πρόκειται, ουσιαστικώς για μία παραλλαγή της προηγούμενης μεθόδου. Ένα σύστημα μεταφορικών ταινιών μεταφέρει θραυσμένο και συσσωματωμένο μέταλλευμα από το μεταλλείο απ' ευθείας σε μία ημικυκλική βάση εκχύλισης (Σχήμα 1.17). Το σύστημα των μεταφορικών ταινιών εδράζεται σ' ερπύστριες και κατευθύνεται προς το κέντρο του σωρού. Ο αποθέτης περιλαμβάνει μία περιστρεφόμενη μεταφορική ταινία και μετακινείται σ' όλο το μήκος της κεντρικής ταινίας προκειμένου ν' αποθεθεί το μέταλλευμα. Το σύνολο του συστήματος κινείται αυτοδύναμα καθώς μετακινείται το μέτωπο απόθεσης. Το κύριο πλεονέκτημα της συνεχούς απόθεσης μ' αυτόν τον τρόπο (Crawler mounted Conveyor/stacker arrangements) είναι η καλή ομογενοποίηση του μεταλλεύματος.



Σχήμα 1.17: Κυκλική απόθεση σωρού

1.6 ΔΙΑΒΡΟΧΗ ΤΩΝ ΣΩΡΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Η σωστή διαβροχή των σωρών με το διάλυμα εκχύλισης αποτελεί μία από τις κυριότερες παραμέτρους της διαδικασίας της εκχύλισης σε σωρούς και επιδρά άμεσα στο παραγωγικό αποτέλεσμα. Γι' αυτό, η έρευνα επάνω στην τελειοποίηση των συστημάτων διαβροχής συνεχίζεται. Στη ραγδαία εξέλιξή τους επιδρά και το γεγονός ότι τα ίδια συστήματα είναι αμέσως εφαρμόσιμα και στη γεωργία. Και στις δύο περιπτώσεις, το νερό αποτελεί το βασικό φορέα διακίνησης είτε ως χημικό διάλυμα, στην περίπτωση της εκχύλισης σε σωρούς, ή ως θρεπτικό μέσο, στις γεωργικές εφαρμογές. Η κίνησή του, λοιπόν, δια μέσου των υλικών ρυθμίζεται από τους φυσικούς νόμους και τις ιδιότητες των υλικών αυτών (πορώδες, μέγεθος τεμαχίων, περιεκτικότητα αργιλικών υλικών, αποθηκευτικότητα κλπ). Η μόνη διαφορά, η οποία, όμως, συχνά επιβάλλει δραστικές αλλαγές στον τρόπο κατασκευής των συστημάτων διαβροχής ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής, είναι ότι το διάλυμα της εκχύλισης σε σωρούς είναι χημικό, με αποτέλεσμα να επιδρά δυναμικά στο περιβάλλον του. Γι' αυτό η τοξικότητα των διαλυμάτων και η φορά των ανέμων κατά τη διαβροχή του διαλύματος, ενώ δεν είναι πρόβλημα για τη γεωργία, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στην περίπτωση των μεταλλευμάτων⁽³⁷⁾.

Το διάλυμα εκχύλισης μεταφέρεται, με τη βοήθεια αντλιών, από τη δεξαμενή αποθήκευσης στους σωρούς, χρησιμοποιώντας κάποιο σύστημα διαβροχής. Για τα περισσότερα χρυσο/αργυρό μεταλλεύματα έχει βρεθεί ότι απαιτούνται ταχύτητες της τάξης των $0.001-0.006\text{l/sec/m}^2$ ^(4,8,10,12,38,39,40). Ο σωστός σχεδιασμός του συστήματος διαβροχής των σωρών εξασφαλίζει την καλύτερη δυνατή επαφή του μεταλλεύματος και του διαλύματος εκχύλισης. Έχουν αναπτυχθεί τα ακόλουθα συστήματα καταιονισμού:

1) Το σύστημα της πλημμυρίδας ή τελμάτωσης (flooding ή ponding system): Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, γίνεται προσπάθεια να καλύπτεται όλη η επιφάνεια του σωρού από ένα ομοιογενές στρώμα διαλύματος εκχύλισης, έτσι ώστε η επιφάνεια να μοιάζει με μικρή λίμνη. Το σύστημα αυτό δε χρησιμοποιείται ευρέως διότι, οδηγεί σε μεγάλες απώλειες του διαλύματος λόγω εξάτμισης. Εν τούτοις, όταν το μεταλλείο βρίσκεται σε *ερημικά κλίματα*, μερικές φορές είναι προτιμότερο των συστημάτων που προκαλούν ψεκασμό ή υπέργειο καταιονισμό στάγδην. Η κύρια αιτία είναι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες που εξατμίζουν ευκολότερα και ταχύτερα τα μικρά σταγονίδια του διαλύματος σε σχέση με το διάλυμα που βρίσκεται συσσωρευμένο με τη μορφή λίμνης. Ένα επιπλέον κριτήριο για τη χρήση του συστήματος της πλημμυρίδας είναι η διαπερατότητα του σωρού. Μεταλλεύματα με καλό πορώδες μοιραία καθιστούν το σύστημα ανεφάρμοστο, αφού απαιτούν αφενός μεν υψηλές παροχές αφετέρου οδηγούν σε αισθητές μειώσεις της ευστάθειας των σωρών, λόγω υψηλής περιεχόμενης υγρασίας.

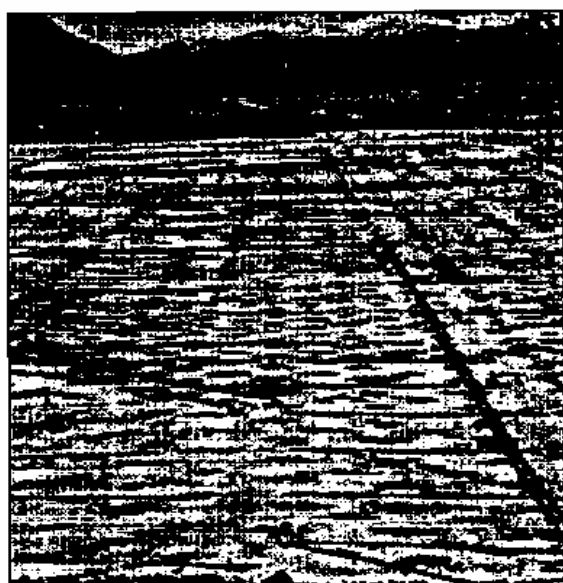
2) Το σύστημα των Wigglers: Η τεχνική εφαρμογής του συνίσταται στην όρυξη διατηρημάτων στο σωρό σε προκαθορισμένες κανονικές αποστάσεις και κλίσεις. Ακολούθως, τα διατήρημα αυτά σωληνώνονται με πλαστικούς, διάτρητους, κλειστούς στο κάτω άκρο σωλήνες οι οποίοι με τη σειρά τους συνδέονται με το υπόλοιπο δίκτυο τροφοδοσίας του διαλύματος εκχύλισης. Η διανομή του διαλύματος στο σωρό γίνεται δια μέσου αυτών των διάτρητων σωλήνων και, θεωρητικώς, είναι ομαλή, αφού οι σωληνώσεις σπάνια μετακινούνται από τη θέση εγκατάστασής τους (Σχήμα 1.18). Πρόκειται για σύστημα που δε χρησιμοποιήθηκε ποτέ ευρέως, λόγω του υψηλού κόστους που συνεπάγεται.



α) Λεπτομέρεια από τις κεντρικές σωληνώσεις



β) Διάτρητοι σωλήνες διαβροχής



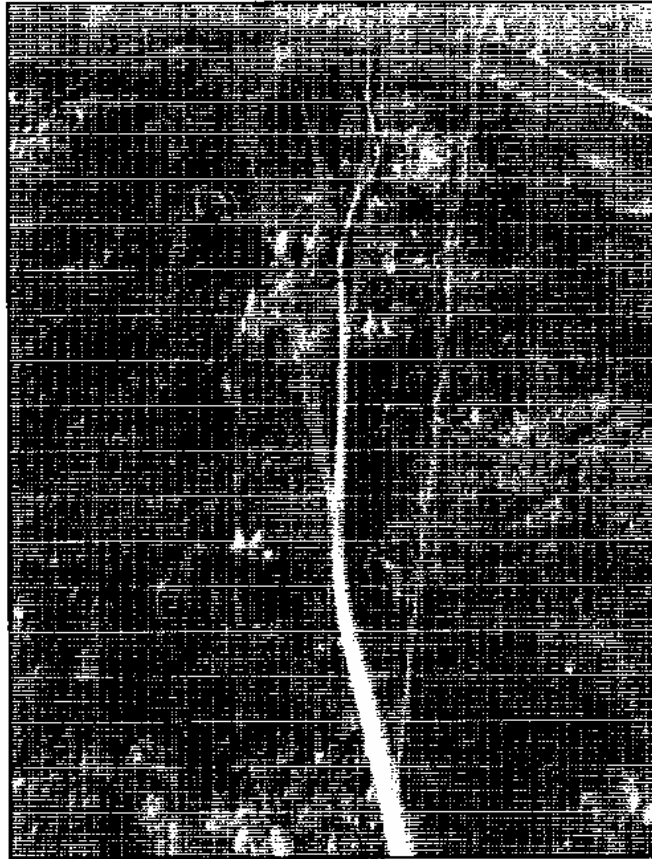
γ) Γενική άποψη του συστήματος



δ) Διάτρημα στο σωρό του μεταλλεύματος

Σχήμα 1.18: Το σύστημα των Wigglers

3) Το σύστημα διαβροχής μειωμένης ροής (trickle leach system): Πρόκειται για ένα επιφανειακό σύστημα διαβροχής που αποτελείται από ένα δίκτυο διάτρητων σωληνώσεων από PVC τοποθετημένες σε παράλληλες σειρές. (Σχήμα 1.19). Οι οπές των σωληνώσεων έχουν διάμετρο περίπου 0.5in και διαμορφώνονται σε δύο εναλλασσόμενες σειρές, κλίσης 15-20ο από την κατακόρυφο, με αποστάσεις μεταξύ δύο διαδοχικών οπών που ποικίλει από 4m, περίπου, στην αρχή των σωληνώσεων ως τα 2m, στο τέλος. Ποικίλες, επίσης, είναι και οι αποστάσεις των παράλληλων σωληνώσεων που διαμορφώνονται με τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη διαβροχή. Το διάλυμα εκτοξεύεται υπό πίεση από τις οπές των σωληνώσεων.

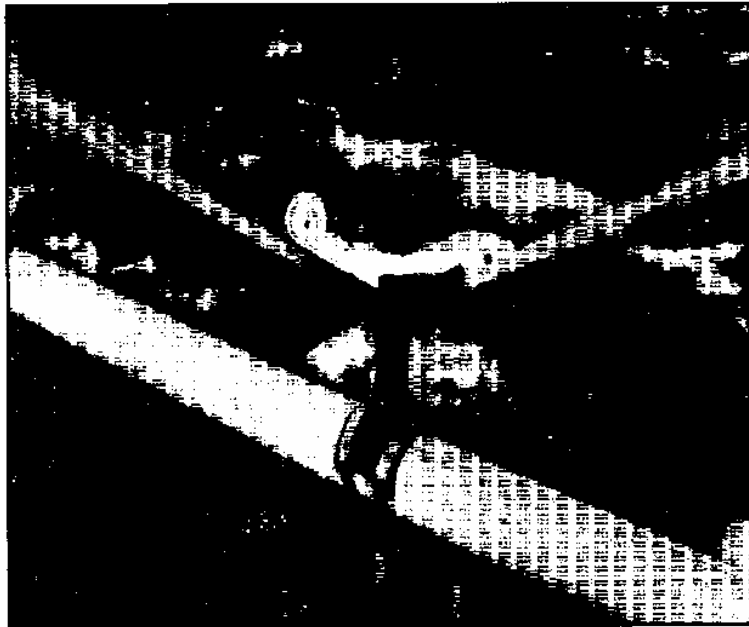


Σχήμα 1.19: Το σύστημα μειωμένης διαβροχής

4) Το σύστημα των καταιονιστήρων ψεκασμού ή ψεκαστήρες (sprinklers): Ουσιαστική ώθηση στην εξέλιξη της εκχύλισης σε σωρούς έδωσε η εισαγωγή αλλά, κυρίως, η τεχνολογική βελτίωση των ψεκαστήρων, η τυπική μορφή των οποίων δίνεται στο Σχήμα 1.20. Οι καταιονιστήρες του τύπου αυτού μετατρέπουν το διάλυμα εκχύλισης σε "σπρέϋ" που ψεκάζεται επάνω στο σωρό. Οι ψεκαστήρες επιτρέπουν τη σημαντική διαφοροποίηση των ταχυτήτων διαβροχής για δεδομένες πιέσεις. Έχει, επίσης, αποδειχθεί ότι η ύπαρξη αυτόνομου ρυθμιστή πίεσης, στην έδραση κάθε ψεκαστήρα, εξασφαλίζει ομοιογένεια διανομής του διαλύματος μέσα στην ακτίνα δράσης του ψεκαστήρα. Για να είναι ομοιόμορφη η διαβροχή του διαλύματος σ' όλη την επιφάνεια του σωρού, πρέπει το σύστημα (αποστάσεις τοποθέτησης των ψεκαστήρων, πίεση λειτουργίας) να σχεδιαστεί με τρόπο, ώστε να εξασφαλίζεται αλληλοεπικάλυψη κάθε ψεκαζόμενης περιοχής στην επιφάνεια του σωρού από τους γειτονικούς καταιονιστήρες (Σχ. 1.20). Δύο είναι οι κυριότεροι τύποι ψεκαστήρων που χρησιμοποιούνται στην πράξη:

α) Οι ψεκαστήρες τύπου *Wobbler*TM (ταλαντωτήρες): Πρώτη η εταιρεία Senniger Irrigation Inc. κυκλοφόρησε στην αγορά αυτόν τον τύπο ψεκαστήρα και, ως σήμερα, έχει τύχει ευρείας εφαρμογής και αποδοχής στην πράξη. Ο ψεκασμός του διαλύματος γίνεται δια μέσου ενός έκκεντρου περιστροφικού καταιονιστήρα, το εμπορικό όνομα του οποίου είναι "Senniger Wobbler" και ο οποίος επιτρέπει την εκτόξευση αρκετά μεγάλων σταγόνων του διαλύματος. Λόγω της έκκεντρης περιστροφής του καταιονιστήρα, είναι απαραίτητη η έδρασή του σε χαλύβδινα υπερυψωμένα ελάσματα (risers) όχι υψηλότερα των 4ft (1.3m περίπου).

β) Οι ψεκασθήρες τύπου *Rain-birb*TM (ωστήρες): Ο ψεκαστήρας του τύπου αυτού χρησιμοποιείται λιγότερο από τον προηγούμενο. Το διάλυμα εκτοξεύεται υπό πίεση από τον ωστήρα, καθώς αυτός περιστρέφεται. Η εκτόξευση του διαλύματος υπό πίεση επιτρέπει τη διαβροχή μεγαλύτερης επιφάνειας του σωρού από τον ίδιο καταιονιστήρα^(4,8,21,40,41,42,46).

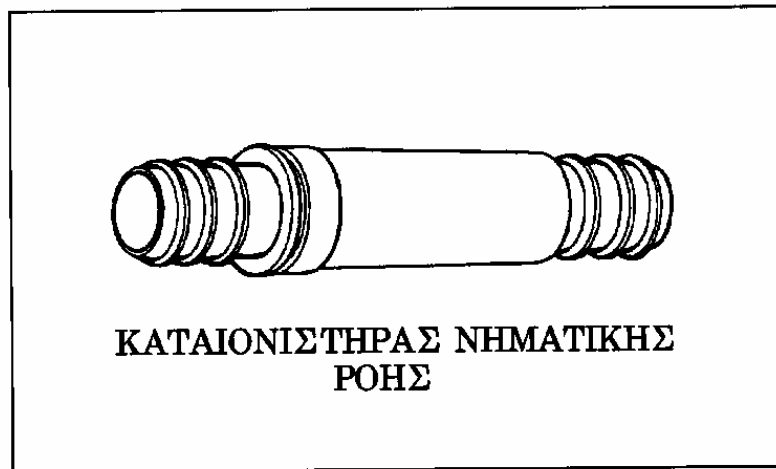


Σχήμα 1.20: Ψεκαστήρας τύπου RainbirdTM

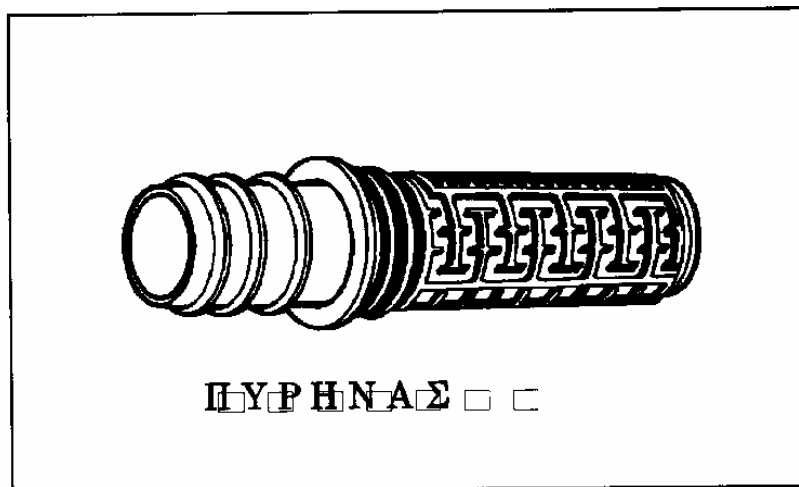
5) Το σύστημα των καταιονιστήρων νηματικής πίεσης ή καταιονιστήρων στάγδην (pressure emitters, Σχήμα 1.21): Οι καταιονιστήρες αυτού του τύπου βασίζονται στην εξής αρχή: όταν λεπτόρρευστα υγρά μεγάλης πίεσης περνούν μέσα από μία ελικοειδή δίοδο αποσυμπιέζονται σταδιακά. Αν το μήκος της διαδρομής και η πτώση πίεσης σε κάθε έλικα είναι γνωστά, εύκολα μπορεί να σχεδιαστεί ένας καταιονιστήρας στην έξοδο του οποίου το υγρό εξέρχεται στάζοντας με αργό ρυθμό, λόγω χαμηλής πίεσης. Κάθε καταιονιστήρας νηματικής ροής αποτελείται από δύο μέρη που, συνήθως, παραδίδονται σφραγισμένα από το εργοστάσιο παραγωγής και ενωμένα μεταξύ τους. Έτσι, εξασφαλίζεται ομοιογένεια στη βαθμονόμηση κάθε καταιονιστήρα. Το εσωτερικό μέρος του καταιονιστήρα στάγδην, που καλείται πυρήνας (core), έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 1.22 και διαμορφώνεται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ταχύτητα ροής. Το εξωτερικό μέρος του, που καλείται περίβλημα (envelope), έχει τη μορφή που δίνεται στο Σχήμα 1.23 και προσαρμόζεται κατάλληλα στον πυρήνα^(4,35,39,41,44,45). Μέσα σε κάθε καταιονιστήρα νηματικής πίεσης διαμορφώνεται κατάλληλη τυρβώδης, νηματική ροή, η οποία^(4,37):

α) Εμποδίζει την απόθεση αλάτων στο δίκτυο, επειδή η κατανομή της ταχύτητας του ρευστού είναι τέτοια ώστε το μέτρο της να είναι μηδενικό στα τοιχώματα και μέγιστη στο κέντρο κάθε έλικας του καταιονιστήρα και,

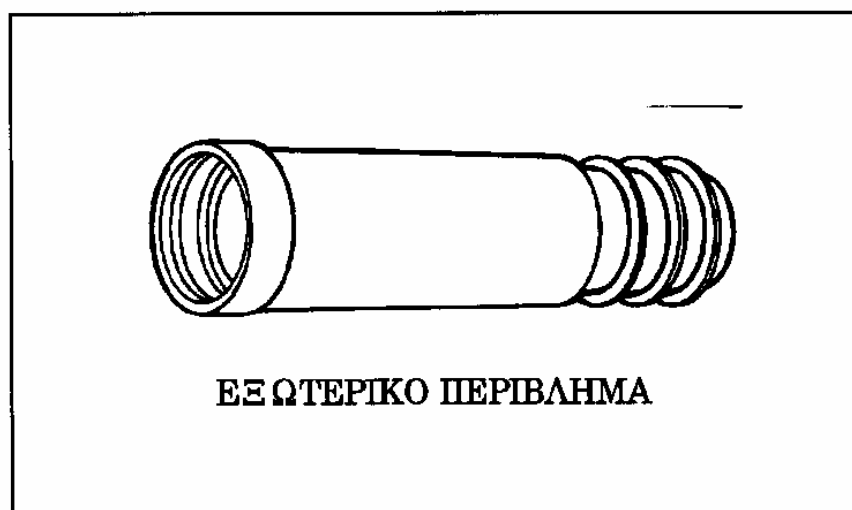
β) Διατηρεί σταθερή την ταχύτητα ροής, λόγω της αποτελεσματικής διασποράς της ενέργειας που επιτυγχάνεται από την τυρβώδη ροή και την τριβή του ρευστού στα τοιχώματα.



Σχήμα 1.21: Καταιονιστήρας νηματικής ροής (στάγδην)



Σχήμα 1.22: Πυρήνας σε καταιονιστήρα στάγδην



Σχήμα 1.23: Εξωτερικό περίβλημα καταιονιστήρα στάγδην

Διακρίνονται δύο τρόποι εγκατάστασης των καταιονιστήρων στάγδην:

1) Υπέργεια εγκατάσταση: Στο εν λόγω σύστημα διαβροχής, οι καταιονιστήρες είναι εγκατεστημένοι επάνω στην επιφάνεια του σωρού. Με την υπέργεια εγκατάσταση εξασφαλίζεται μεγάλη ομοιομορφία στην κατανομή ροής του διαλύματος. Ως συνέπεια η έκπλυση των λεπτών του σωρού είναι μειωμένη και το μέταλλευμα είναι διαβρεγμένο, συνήθως, ομοιόμορφα.

2. Υπόγεια εγκατάσταση: Στο εν λόγω σύστημα διαβροχής, οι καταιονιστήρες είναι εγκατεστημένοι κάτω από την επιφάνεια του σωρού, δηλαδή υπογείως. Αν και εφαρμόζοντας στην πράξη αυτόν τον τρόπο εγκατάστασης των καταιονιστήρων στάγδην δεν εξασφαλίζεται η βέλτιστη ανάκτηση από το μέταλλευμα, είναι προτιμότερο να εφαρμόζεται σε περιοχές που παρουσιάζουν βαρύ χειμώνα ή έντονα θερμό κλίμα διότι, εμποδίζεται αφενός ο σχηματισμός πάγου στις σωληνώσεις και η διασπορά του διαλύματος εκχύλισης, λόγω ισχυρών ανέμων, αφετέρου η εξάτμιση του διαλύματος. Έτσι, η παραγωγική λειτουργία της εγκατάστασης μπορεί να συνεχισθεί και σε μήνες που οι κλιματολογικές συνθήκες δε θα το επέτρεπαν εάν χρησιμοποιείτο κάποιο άλλο σύστημα διαβροχής των σωρών.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των καταιονιστήρων στάγδην συνοπτικά είναι τα εξής:

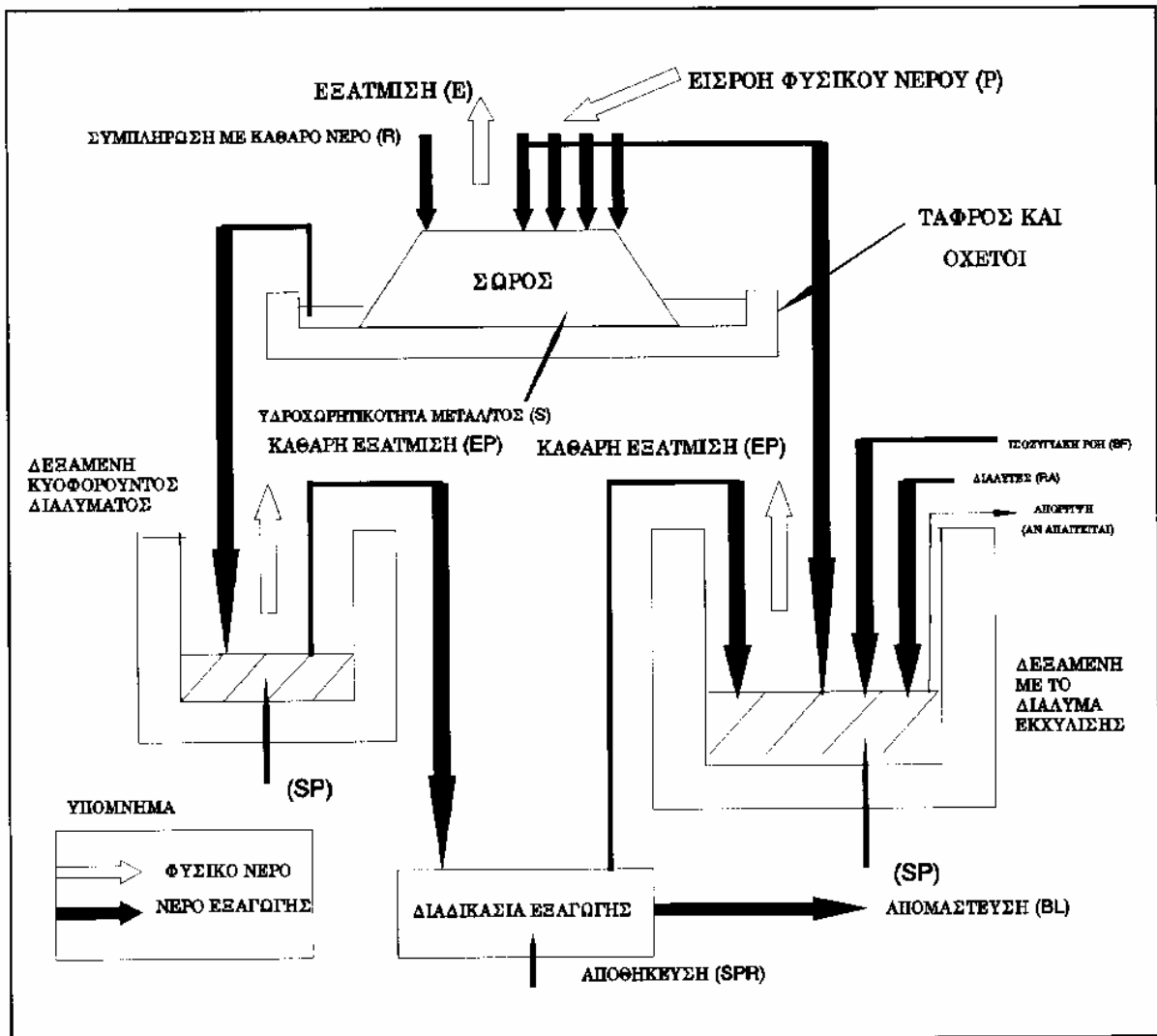
- Εξασφαλίζουν συνεχή καταιονισμό με την ελάχιστη δυνατή συμπίεση των σταγόνων στην έξοδο κάθε καταιονιστήρα. Έτσι, η διαβροχή του σωρού είναι ομοιόμορφη τόσο οριζόντια όσο και κατακόρυφα.
- Επιτρέπουν την παραγωγική λειτουργία της εγκατάστασης και σε εξαιρετικά δυσμενείς καιρικές συνθήκες (ερημικές-πολικές).
- Μειώνουν την αποσύνθεση των διαλυμάτων, λόγω υπερϊώδους ακτινοβολίας.

1.7 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Η κατάστροψη ενός σωστού ισοζυγίου υγρών σε μία εγκατάσταση εκχύλισης σε σωρούς είναι πολύ σημαντική διότι, από την επιτυχή πρόβλεψη εξέλιξης των ποσοτήτων των διακινούμενων υγρών εξαρτάται η ασφάλεια και η οικονομικότητα ολόκληρης της εγκατάστασης. Το κύκλωμα διακίνησης των υγρών σε μία εγκατάσταση εκχύλισης σε σωρούς επηρεάζεται από δύο ανεξάρτητα μεταξύ τους στοιχεία:

- το επεξεργαζόμενο χημικό διάλυμα που διακινείται κατά την εκχύλιση και,
- τις εισροές (ή την εξάτμιση) του φυσικού νερού.

Αντίθετα με το επεξεργαζόμενο διάλυμα, που χαρακτηρίζεται από σχετικά σταθερή και προβλέψιμη ροή, το φυσικό νερό είναι τυχαίας ροής που εξαρτάται από το αριθμό και τη συχνότητα των βροχοπτώσεων, των χιονοπτώσεων και των απωλειών εξάτμισης. Στο Σχήμα 1.24 δίνεται σχηματικά η διακίνηση του επεξεργαζόμενου διαλύματος και του φυσικού νερού σε μία εγκατάσταση εκχύλισης σε σωρούς.



Σχήμα 1.24: Απεικόνιση της διακίνησης των υγρών

1.7.1 Το Κύκλωμα του Επεξεργαζόμενου Διαλύματος

Αν και το επεξεργαζόμενο διάλυμα είναι γνωστής και σταθερής ταχύτητας ροής, η ποσότητά του επηρεάζεται άμεσα από τις καιρικές συνθήκες, είτε αυτές εμφανίζονται με τη μορφή βροχοπτώσεων είτε με τη μορφή εξάτμισης. Οι κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής επιδρούν άμεσα στο μέγεθος και την ποιότητα κατασκευής των έργων, όχι, συνήθως στο είδος των έργων. Έτσι, το κύκλωμα των διακινούμενων υγρών πρέπει να περιλαμβάνει, εκτός από τις βασικές αποθηκευτικές δεξαμενές, τα κανάλια συλλογής του κυφορούντος διαλύματος και των σωληνώσεων μεταφοράς του διαλύματος εκχύλισης και, μία σειρά από βοηθητικά διορθωτικά δίκτυα, προκειμένου να εφαρμοστεί επιτυχώς η μέθοδος της εκχύλισης σε σωρούς. Τα δίκτυα αυτά είναι τα εξής:

- το δίκτυο αναπλήρωσης των απωλειών του νερού (εξάτμισης ή συγκράτησης από το μέταλλευμα),
- το κύριο δίκτυο παροχής νερού της εγκατάστασης,

- το δίκτυο απομάστευσης και συμπλήρωσης με καθαρό νερό, ώστε να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα του διαλύματος εκχύλισης,
- το δίκτυο προσθήκης των αντιδραστηρίων και,
- το προστατευτικό δίκτυο αποχέτευσης, σε περίπτωση βροχοπτώσεων.

Το μέγεθος των δικτύων αυτών, πλην όσων υπολογίζονται με βάση την ποσότητα των βροχοπτώσεων ή της εξάτμισης της περιοχής, εύκολα υπολογίζεται λαμβάνοντας υπ' όψη τις λειτουργικές απαιτήσεις τις εγκατάστασης.

1.7.2 Υπολογισμός Εισροών-Εκροών Φυσικού Νερού

Οι εγκαταστάσεις εκχύλισης σε σωρούς είναι από την κατασκευή τους άμεσα εκτεθειμένες σε κάθε μεταβολή των καιρικών συνθηκών. Έτσι, η εύρυθμη λειτουργία τους εξαρτάται από τις δυνατότητες απορρόφησης των μεταβολών αυτών από το σύστημα. Η προσθήκη ή αφαίρεση από την εγκατάσταση της εκχύλισης σε σωρούς σημαντικών ποσοτήτων νερού είναι από τις βασικότερες ρυθμιστικές παραμέτρους λειτουργίας της εγκατάστασης και εξαρτάται άμεσα από τις βροχοπτώσεις, τις χιονοπτώσεις και τις περιόδους ξηρασίας ή μ' άλλα λόγια από τις ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες κάθε περιοχής.

Η συχνότητα εμφάνισης των βροχοπτώσεων, των χιονοπτώσεων ή των περιόδων ξηρασίας καθώς και η διάρκειά τους ρυθμίζονται από ειδικές κλιματολογικές διαδικασίες, η εξέλιξη των οποίων είναι τυχαία συναρτήσεως του χρόνου. Η πρόβλεψη, λοιπόν, της εξέλιξης των φαινομένων αυτών είναι πολύ σημαντική τόσο για το μέγεθος των εγκαταστάσεων όσο και για τα ασφαλιστικά μέτρα που πρέπει να ληφθούν για προστασία τους. Διάφορες στατιστικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την επιτυχή πρόβλεψη των καιρικών μεταβολών και το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων.

Το σύστημα αποθήκευσης υγρών μίας εγκατάστασης εκχύλισης σε σωρούς συνίσταται, κυρίως, από δύο στεγανοποιημένες δεξαμενές, μία για την αποθήκευση του κυοφορούντος διαλύματος (pregnant solution pond) και μία για την αποθήκευση του ανακυκλούμενου διαλύματος εκχύλισης (barren solution pond). Η χωρητικότητα των δεξαμενών αυτών θεωρείται ικανοποιητική όταν μπορούν να καλυφθούν οι εξής λειτουργικές απαιτήσεις:

- Ο όγκος του διαλύματος που διηθείται από το σωρό του μεταλλεύματος,
- Ο όγκος του νερού που είναι απαραίτητος για την εκκίνηση της λειτουργίας των αντλιών,
- Οι κανονικές εποχιακές διακυμάνσεις φυσικών εισροών νερού (σύμφωνα με τις μέσες υδρολογικές συνθήκες) και,
- Αιφνίδιες πλημμύρες (σύμφωνα με το σχεδιασμό μακροχρόνιων ή βραχυχρόνιων καιρικών φαινομένων).

Η συλλογή και η διακίνηση του κυοφορούντος διαλύματος από τη βάση του σωρού προς τη δεξαμενή αποθήκευσης γίνεται με τη βοήθεια ειδικών περιμετρικών της βάσης, στεγανοποιημένων, ανοικτών καναλιών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. WANT B.C (1988). " The rain on Spain and its impact on heap leach design ". In Perth International Gold Conference, Australia 28/10 – 1/11/1988, arranged by Randol International Ltd, pp. 235- 238.
2. BHAPPU R.B. (1981). " Past, present and future of solution Mining ". Interfacing technologies in solution mining, edited by Schlitt W.J., Society of Mining Engineers of AIME.
3. ROMAN R.J and OLSEN C. (1974). " Theoretical scale-up of heap leaching ".In Solution Mining Symposium 1974, edited by F.F. Alpan, W.A McKinney and A.D Pernichele, The Metallurgical Society of AIME, pp. 211- 229.
4. VAN ZYL D.J.A., HUTCHISON I.P.G. and KIEL J.E. (1988). "Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects. " Society of Mining Engineers, Littleton, Colorado.
5. HISKEY J.B. (1986). " Technical innovations spur resurgence of copper solution mining ", Mining Engineering, Nov. 1986, pp. 1036- 1039.
6. KAPPES D.W. (1988). " Advances in precious metals heap leaching ". Journal of metals, April 1988, pp. 51-51.
7. MALOUF D.W. ed. (1973). " Handbook of Mining Engineers ", Society of Mining Engineers of AIME, pp. 21.70- 21.77.
8. MILLIGAN J.A. and MILLIGAN D.A. (1988). " Microcomputer programs for heap leaching operations ", edited by Matches, Edmond, USA.
9. BARRATT D.J. and McELROY R.O. (1990). " Heap leaching for precious metals ". Ecoc. And Min. J., June 1990, pp. 40- 46.
10. PHIFER S.E. (1988). " Agglomerating gold ores at the Haile gold mine". Mining Engineering, June 1988, pp. 447- 450.
11. POTTER G.M. (1981). " Design factors for heap leaching operations ". Mining Engineering, March 1981, pp. 277- 281.
12. PIZZARO P.S. et al (1987). " Masbate gold operations site of first commercial heap leaching plant in Philippines ". Mining Engineering, Sept. 1987, pp. 853-856.
13. " Precious metal heap leaching ". Metal bulletin monthly, vol. 144, Dec. 1982, pp.10-13.

14. CHAMBERLIN P.D. (1986). " Agglomeration: Cheap insurance for good recovery when heap leaching gold and silver ores ". Mining Engineering, Dec. 1986, pp.1105-1109.
15. GLEM B.M. (1982). " Heap leaching gold and silver ores". Engineering and Mining Journal, April 1982, pp. 68-76.
16. CHAMBERLIN P.D. (1981). " Heap leaching and pilot testing of gold and silver ores ". Mining Congress Journal, April 1981, pp. 47-52.
17. RUZUCK A. and WOMACK R.A. (1987). " Heap leaching recovery rates vs heap height, a case study at Alligator Ridge Mine, Nevada ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 77- 82.
18. Αδημοσίευτη έκθεση κ. Κ. Ξυδά.
19. KEANE J.M. and CHASE C.K. (1987). " Evaluation of copper dump and heap leaching situations ". Mining Engineering, March 1987, pp. 197-200.
20. PIZZARO R., McBETH J.D. and POTTER G.M. (1974). " Heap leaching practice at the Carlin Gold Mining Co. " In Solution Mining Symposium 1974, edited by F.F. Aplan, W.A. McKinney and A.D. Pernichele, The Metallurgical Society of AIME, pp. 253-267.
21. JACKSON J.S and REAM B.P. (1980). " Solution management in dump leaching ". In leaching and recovering copper from as-mined materials, edited by Schlitt W. J., Society of Mining Engineers of AIME, pp. 79- 94.
22. AUCK Y. T. and WADSWORTH M. E. (1973). " Physical and chemical factors in copper dump leaching ". In International symposium on hydrometallurgy, Chicago, Illinois, USA (1973), pp. 645-700.
23. CADWALLADER M. W. (1987). " Cost effective tailing pond and heap leach pad liners : A case history ". In Small Mines development in Precious Metals, edited by T.M. Li and T.M. Plouf, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 145- 150.
24. EAST D. R. (1988). " Economic impact of leach pad design ". In Perth International Gold Conference, Australia 28/10/1988- 1/11/1988, arranged by Randol International Ltd, pp. 221- 224.
25. CADWALLANDER M. (1988). " HDPE Geomembranes for heap-leach pads and tailing ponds ". Mining Magazine, May 1988, pp. 338- 339.
26. EAST D.R., HAILE J.P. and BECK R.V. (1986). " Optimization technology for leach pad liner selection ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 1-6.

27. SMITH M.E. (1986). " Design of chemical amended soil liners ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 7-13.
28. HANSEN L.A. and DEATHERAGE J.D. (1986). " Compression testing of geomembrane soil interfaces ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 15-22.
29. WELSH J.D. (1986). " Practical design considerations for the installation of leach pad liner ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 23-25.
30. HARPER T.G., LEACH A.J. and TAPE R.T. (1986). " Slope stability in heap leach design ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 33-40.
31. DEATHRAGE D.J., FAHY J.R. and HANSEN L.A. (1986). " Shear testing of geomembrane soil interfaces ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 45-50.
32. CLARK M.L. and RIFE C. (1987). " Cost competitiveness design elements at Pegasus Zortman- Landusky gold operations : A case history ". In Small Mines development in Precious Metals, edited by T.M. Li and T.M. Plouf, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 95-97.
33. TAPE R.I. and TAPP A. (1986). " Potential for heap leach mass sloping stability ". In Geotechnical aspects of heap leach design, edited by D. Van Zyl, Society of Mining Engineers Inc. of AIME, pp. 45-50.
34. ΛΟΙΖΟΣ Α. (1985). " Εδαφομηχανική- θεμελιώσεις. Το έδαφος θεμελιώσεων ". Ε.Μ. Πολυτεχνείο.
35. BURGER J.R. (1989). " Whole heap of leaching going on ". World Mining Equipment, Oct. 1989, pp. 16-19.
36. BRUYNESTEYN A. and COOPER J.R. (1974). " Leaching of Cananea Ore in test dumps ". In Solution Mining Symposium 1974, edited by Aplan F.F. et al, AIME, New York, pp. 268- 292.
37. Επικοινωνία με την εταιρεία WADE MFG./ ORE MAX drip division.
38. JENNINGS P.H., TARASSOFF P. and FORD R.E. (1973). " Heap leaching tests on Gaspe copper oxide ore ". Transactions SME of AIME, 254(3), pp. 80- 88.

39. " Heap leaching in small miner's golden opportunity " (1979). Mining Engineering, 31(2), pp. 136-140.
40. ROMAN R.J. et al (1974). " Diffusion model for heap leaching and its application to scale- up ". Transactions SME of AIME, 256(9), pp. 247-256.
41. DIXON S.N. (1988). " Benefits of drip irrigation versus spray irrigation". In Perth International Gold Conference, Australia 28/10/1988- 1/11/1988, arranged by Randol International Ltd, pp. 226-228.
42. Επικοινωνία με την εταιρεία Conely Company.
43. Επικοινωνία με την εταιρεία Iowa Sprinkler FAB.
44. MAKI T.D. (1989). " Heap leaching at FMC gold's Paradise Peak mine ". Mining Engineering, pp. 1189-1190.
45. ANDERSON P.A. (1989). " Heap leach solution management at Coeur- Rochester ". Mining Engineering, Dec. 1989, pp. 1186-1188.
46. " Heap leaching is small miner's golden opportunity ". Mining Engineering, Feb. 1979, pp. 136-140.
47. WOOLERY C.B., HANSEN D.J., WEBER J.A. and RUMUCHAUDRAN R. (1987). " Heap leaching of uranium. A case history ". Mining Engineering, March 1978, pp. 285-290.
48. McCLELLANAD G.E. and EISELE J.A. (1982). " Improvements in heap leaching to recover silver and gold from low-grade resources ". RI 8612.
49. BALL S.P., MONHEMIUS H.J. and WYBORN P.J. (1988). " The use of inorganic peroxides as accelerators for gold heap leaching ". In precious Metal '89, edited by M.C. Jha and S.D. Hill, The Minerals, Metals and Meaterials Society, 1988, pp. 149-162.
50. MADSEN B.W. and GROVES R.D. (1983). " Percolation leaching of chalcopyrite-bearing ore at ambient and elevated temperatures with bacteria ". RI 8827.
51. HEINEN H.J., McCLELLAND and LINDSTROM R.E. (1979). " Enhancing percolation rates in leaching of gold- silver ores ". RI 8388.
52. MURR L.E. (1979). " Observations of solution transport, permeability and leaching reactions in large, controlee, copper- bearing waste bodies ". Hydrometallurgy, 5(1979), pp. 67-93.
53. News, International Mining, Dec.1989, p. 52.

54. JOHNSON J.R. (1987). "Particle segregation... and what to do about it". Chemical Engineering, May 1987, pp. 183-188.
55. ROMAN R.J. (1977). "Solution channeling in leach dumps". Transactions SME of AIME, 262(3), pp. 73-74.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με την ευρύτερη έννοια του όρου, ως **Βιοτεχνολογία** ορίζεται η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων, διεργασιών και οργανισμών στην κατασκευαστική βιομηχανία και στην παραγωγή αγαθών ⁽¹⁾. Για την έρευνα, ανάπτυξη και εφαρμογή της απαιτείται μία διεπιστημονική προσέγγιση από βιολόγους και μηχανικούς. Η **Βιοϋδρομεταλλουργία** είναι η εφαρμογή της βιοτεχνολογίας στη μεταλλουργική βιομηχανία.

Το αποτέλεσμα της δράσης ορισμένων μικροοργανισμών είναι η διαλυτοποίηση, μεταφορά και απόθεση μετάλλων και ορυκτών στο περιβάλλον. Με την αποδοτική χρήση αυτών των δράσεων, η βιοϋδρομεταλλουργία έχει εξελιχθεί σε μία ελκυστική εναλλακτική μεθοδολογία για την αξιοποίηση μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών και, επίσης, για την ανάκτηση μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Σήμερα, οι εφαρμογές της σε βιομηχανική κλίμακα είναι οι εξής ^(2,3,4,5,6,7,8,9)

α) Εκχύλιση χαλκού και ουρανίου σε σωρούς (heaps), αποθέσεις στείρων (dumps) και επί τόπου (in situ) στις Δυτικές Η.Π.Α., Αυστραλία, πρώην Ε.Σ.Σ.Δ., Χιλή, Περού, Ισπανία, Μεξικό, Καναδά* και Κύπρο ^(10,11,12).

β) Προκατεργασία βιολογικής οξείδωσης για τη βελτίωση της ανάκτησης χρυσού και αργύρου, κατά την κύανωση, από δυσκατέργαστα θειούχα συμπυκνώματα (Ν. Αφρική, Η.Π.Α., Βραζιλία, Αυστραλία, Γκάνα) ^(13,14).

γ) Επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων για την ανάκτηση μεταλλικών αξιών (βιορρόφηση).

Ενώ η παρούσα βιομηχανική εφαρμογή περιορίζεται, κυρίως, στα θειούχα ορυκτά χαλκού, σιδήρου και αρσενικού, οι δυνατότητες αυτής της τεχνολογίας μπορούν να επεκταθούν ώστε να καλύψουν όλα τα θειούχα καθώς και μερικά οξειδωμένα μεταλλεύματα για την ανάκτηση μετάλλων, όπως μολύβδου, ψευδαργύρου, καδμίου, μολυβδαινίου, νικελίου και κοβαλτίου ^(14,15). Επίσης, το περιεχόμενο ανόργανο θείο στο λιγνίτη μπορεί να απομακρυνθεί με βακτηριακή δράση ⁽³⁾.

Η βιοτεχνολογία της ανάκτησης μετάλλων από υδατικά διαλύματα, μια διεργασία που ονομάζεται βιορρόφηση (biosorption), είναι μία νέα βιομηχανική χρήση των μικροοργανισμών. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μικροοργανισμών και μετάλλων μελετώνται από πολλά χρόνια κι έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι χρήσης μικροβιακής βιομάζας για την ανάκτηση μετάλλων ^(16,17). Οι μικροοργανισμοί δεσμεύουν αποδοτικά τα μέταλλα είτε

* Στα μεταλλεία Elliot Lake του Καναδά γίνεται και ανάκτηση σπανίων γαιών από το κυοφορούν διάλυμα μετά την εξαγωγή ουρανίου.

"ενεργώς", μέσω μιας δράσης μεταβολισμού ζώντων κυττάρων (bioaccumulation), είτε "παθητικώς", μέσω φυσικοχημικών δράσεων ανεξαρτήτων από τη διαδικασία ανάπτυξης (bioadsorption). Ολοκληρωμένα βιοϋδρομεταλλουργικά κυκλώματα βακτηριακής εκχύλισης - βιορρόφησης αναπτύσσονται εργαστηριακά για διάφορα μέταλλα, όπως υδράργυρο, μόλυβδο, ουράνιο, χαλκό, χρυσό, κοβάλτιο, νικέλιο, κάδμιο ^(18,19).

Σύμφωνα με οικονομικές μελέτες ⁽²⁰⁾, η βιοεξαγωγή / ανάκτηση μετάλλων αποτελεί σήμερα έναν κύκλο εργασιών αξίας 2×10^9 \$/έτος, παγκοσμίως, που αναπτύσσεται με ετήσιο ρυθμό 12-15%. Σ' αυτόν περιλαμβάνονται οι επιχειρήσεις που χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς για ανάκτηση χρυσού, αργύρου, χαλκού, ουρανίου, γαλλίου, κοβαλτίου και νικελίου από μεταλλεύματα και βιομηχανικές απορροές. Σύμφωνα με οικονομικές εκτιμήσεις, η βιολογική οδός έχει σημαντικά χαμηλότερο κόστος, για τις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ ταυτόχρονα, είναι και περιβαλλοντικά πιο αποδεκτή.

Αναλυτικά, τα πλεονεκτήματα των βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων σε σχέση με τις κλασικές πυρομεταλλουργικές τεχνικές είναι τα εξής ⁽¹⁾:

- Οι τελευταίες απαιτούν πλουσιότερα μεταλλεύματα ως πρώτη ύλη. Τα φτωχά δεν μπορούν να κατεργαστούν οικονομικά με πυρομεταλλουργική τεχνολογία. Η βιοχημική εκχύλιση είναι εφαρμόσιμη σε όλες τις ποιότητες μεταλλευμάτων καθώς και σε απορρίματα από τη συμβατική κατεργασία τους. Για παράδειγμα, η οριακή περιεκτικότητα χαλκού για βακτηριακή εκχύλιση είναι κάτω από 0.3%, περίπου 0.15% ^(11,21).
- Η βιολογική εκχύλιση έχει χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις από τις συμβατικές μεθόδους. Η θερμοκρασία λειτουργίας, στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι αυτή του περιβάλλοντος.
- Από περιβαλλοντικής απόψεως, η βακτηριακή εκχύλιση είναι ακίνδυνη. Δε συνοδεύεται από θειώδεις εκπομπές και το απόρριμμα παράγεται είτε σε υγρά είτε σε στερεά μορφή, η οποία είναι ελεγχόμενη.
- Η βακτηριακή κατεργασία έχει χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Για παράδειγμα, ο χαλκός μπορεί να παραχθεί από στείρα εκμετάλλευσης με το 35-50% του κόστους της συμβατικής τήξης θειούχων συμπυκνωμάτων ^(11,22).

Τα κύρια μειονεκτήματα των βακτηριακών μεθόδων είναι:

- Χαμηλές ταχύτητες αντίδρασης, σε σύγκριση με μεθόδους εξαγωγής μετάλλων σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, με χρήση ισχυρών οξέων και οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων.
- Έλλειψη εκλεκτικότητας.
- Δύσκολη προσαρμογή σε ακραίες συνθήκες, τυπικές των βιομηχανικών κατεργασιών, όπως είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, θερμοκρασίες, πιέσεις, διατηρήσεις ανάδευσης.

Αναμένεται, όμως, ότι οι νέες μηχανικές σχεδιάσεις αντιδραστήρων, μαζί με τη συνεχιζόμενη εξέλιξη στη γενετική μηχανική, θα καταστήσουν δυνατή την ανάπτυξη νέων βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων ικανών να ξεπεράσουν τους περιορισμούς αυτούς.

Μελέτες βελτιστοποίησης των παραγόντων εκχύλισης δείχνουν ότι είναι δυνατή η ταχεία βακτηριακή εκχύλιση συμπυκνωμάτων θειούχων ορυκτών. Κατά συνέπεια, η βιοεκχύλιση είναι και οικονομικώς, εκτός από περιβαλλοντικώς, βιώσιμη εναλλακτική λύση σε σύγκριση με τις συμβατικές υδρομεταλλουργικές μεθόδους αλλά δεν αναμένεται να αντικαταστήσει τις μεθόδους τήξεως των θειούχων συμπυκνωμάτων ⁽¹¹⁾. Είναι πάντως εφαρμόσιμη όταν το συμπύκνωμα υπόκειται σε υψηλό κόστος μεταφοράς ή όταν το μέγεθος ενός πλούσιου κοιτάσματος είναι μικρό, ώστε να μην δικαιολογείται η ακριβή εγκατάσταση συμβατικού εργοστασίου ανάκτησης του μετάλλου.

Οι συνήθεις υδρομεταλλουργικές διεργασίες καθαρισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος και ανάκτησης των μετάλλων (εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες, χημική καταβύθιση, ιοντοεναλλαγή, ηλεκτρανάκτηση) είναι απόλυτα συμβατές με τη μικροβιακή εξαγωγή και μαζί μ' αυτήν αποτελούν την ολοκληρωμένη μέθοδο.

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η βιοεκχύλιση συμβαίνει στη φύση αφότου σχηματίσθηκαν τα θειούχα μεταλλεύματα και εμφανίσθηκαν οι ικανοί προς τούτο μικροοργανισμοί. Σύμφωνα με αρχαιολογικές ενδείξεις, ο άνθρωπος μπορεί να είχε εκμεταλλευθεί αυτή τη διεργασία (χωρίς όμως γνώση της βακτηριακής συμμετοχής) από τα πρώτα Ρωμαϊκά χρόνια. Ο συγγραφέας του μεσαίωνα Παράκελσος ⁽²³⁾ περιγράφει την καταβύθιση διαλυτού χαλκού από τα νερά μεταλλείων. Οι σύγχρονοι του Basil Valentine και Georgius Agricola περιγράφουν την ανάκτηση θεικού χαλκού ("blue vitriol") σε νερά μεταλλείου από σωρούς μεταλλεύματος εκτεθειμένους σε φυσική διάβρωση. Η βακτηριακή δράση συνδεόταν με τη διαλυτοποίηση των ορυκτών του χαλκού. Στα μέσα του 18ου αιώνα, στα μεταλλεία Rio Tinto της Ισπανίας γινόταν εκχύλιση σωρών στείρων ή φτωχών θειούχων μεταλλευμάτων σε μεγάλη κλίμακα, αλλά τότε η διαλυτοποίηση αυτή εθεωρείτο ως καθαρά χημική διεργασία. Φυσική εκχύλιση μετάλλων γινόταν επίσης στο Περού, στον Καναδά (1923), στις Η.Π.Α. (1926) και σε άλλες χώρες με άγνοια της συμβολής των μικροοργανισμών ^(3,5,24).

Οι Colmer & Hinkle το 1947 ανέφεραν την ανακάλυψη της παρουσίας και του ρόλου του *Thiobacillus ferrooxidans* στα όξινα νερά λιγνιτωρυχείου. Μόνο 10 χρόνια αργότερα αναγνωρίστηκε η συμβολή των μικροοργανισμών στην εκχύλιση, όταν τα αποτελέσματα εργαστηριακών ερευνών ^(14,23) επιβεβαίωσαν τη διαλυτοποίηση του χαλκού από θειούχα μεταλλεύματα με τη βοήθεια βακτηρίων. Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας εκδόθηκε το 1958 από την KENNECOTT COPPER CORP. για τη χρήση των οξειδωτικών του σιδήρου βακτηρίων στη βιοεκχύλιση.

Μέχρι τη δεκαετία του '70, τα βακτήρια χρησιμοποιήθηκαν, κυρίως, για την εκχύλιση χαλκού σε αποθέσεις στείρων και ουρανίου επί τόπου. Το 1978, στη βακτηριακή δράση αποδιδόταν το 18% της παραγωγής Cu από φτωχά κοιτάσματα στις Η.Π.Α. και πάνω από το 10% της συνολικής παραγωγής, ενώ, σήμερα, το ποσοστό αυτό ανέρχεται σε 20% του συνόλου ^(11,14,25). Κατά τη δεκαετία του '80 η διεργασία της βιοεκχύλισης εφαρμόστηκε για

τη βελτίωση της ανάκτησης Au και Ag (GENCOR, 1986) από δυσκατέργαστα συμπυκνώματα και εξετάστηκε για την αποθείωση γαιάνθρακα ⁽²⁶⁾.

Η εφαρμογή της τεχνολογίας βιοεκχύλισης θα επεκταθεί στο μέλλον όταν η βιομηχανία δείξει μεγαλύτερη εμπιστοσύνη σ'αυτήν. Αυτό είναι πιθανότερο να συμβεί πιο γρήγορα στη μεταλλουργική βιομηχανία πολυτίμων μετάλλων, προϊόντων υψηλής αξίας. Άμεσες εξελίξεις θα συμβούν κυρίως σε θέματα μηχανικής σχεδίασης αποδοτικών βιοαντιδραστήρων. Παρ' όλα αυτά, η πρόοδος μπορεί να επέλθει και από το συνδυασμό της βιοεκχύλισης με άλλες μεθόδους προκατεργασίας, όταν μία μόνο μέθοδος δεν δίνει καλά αποτελέσματα. Οι συνδυασμοί μεθόδων μπορεί να αποδειχθούν οικονομικά εφικτοί για τα δυσκατέργαστα μεταλλεύματα.

Η βιοεκχύλιση θα εξελιχθεί με τη χρήση και άλλων μικροοργανισμών, εκτός από τα οξειδωτικά των θειούχων ορυκτών *T. ferrooxidans* και τα οξειδωτικά του σιδήρου θερμοφιλά βακτήρια. Οι μελλοντικές εξελίξεις περιλαμβάνουν τη γενετική μετατροπή μικροοργανισμών (genetic engineering) για τη βελτίωση των βακτηρίων που χρησιμοποιούνται στην εξαγωγή και ανάκτηση μετάλλων. Όμως, πριν από τη γενετική βελτίωση, πρέπει να προχωρήσει η βασική έρευνα για την κατανόηση της βιοχημείας της διεργασίας βιοεκχύλισης, ώστε να ερμηνευθεί η θεμελιώδης δράση των βακτηρίων στο περιβάλλον εκχύλισης. Άλλος ένας στόχος είναι επίσης η μελέτη της εφαρμογής και συντήρησης ενός ελεγχόμενου - "engineered" - μικροοργανισμού στο ανοιχτό περιβάλλον των σωρών και των αντιδραστήρων εκχύλισης σε βιομηχανική κλίμακα ⁽²³⁾.

2.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΑΥΤΟΤΡΟΦΟΥΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

2.3.1 Οι θειοβάκιλλοι (*Thiobacillus sp*)

Το όνομα του γένους *Thiobacillus* χρησιμοποίησε πρώτος ο Beijerinck το 1904 ⁽²⁷⁾ για να περιγράψει εκείνα τα βακτήρια που οξειδώνουν ανόργανες ενώσεις του θείου και αποθέτουν θείο εκτός του κυττάρου. Οι θειοβάκιλλοι περιλαμβάνονται στην οικογένεια *Thiobacteriaceae*, η οποία αποτελεί μία ομάδα βακτηρίων που χαρακτηρίζονται από τον χημειοσυνθετικό μεταβολισμό τους. Όλα τα μέλη του γένους *Thiobacillus* μπορούν να χρησιμοποιήσουν την οξείδωση του θείου για την παραγωγή μεταβολικά χρήσιμης ενέργειας. Γι' αυτό το λόγο, περιγράφονται ως χημειολιθότροφα.

Οι θειοβάκιλλοι μπορούν να υπαχθούν σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με την ικανότητά τους για παραγωγή ενέργειας και αφομοίωση άνθρακα:

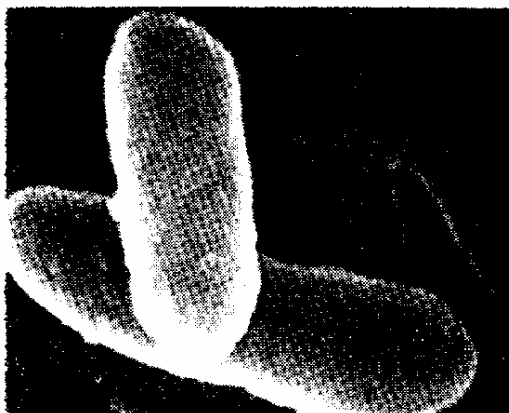
- Χημειολιθότροφοι - αυτότροφοι (obligate autotrophs): οξειδώνουν ανόργανες ενώσεις θείου για την παροχή της απαραίτητης ενέργειας για ανάπτυξη σ' ένα περιβάλλον όπου το CO₂ είναι η μόνη πηγή άνθρακα. Δεν είναι ικανοί να παράγουν ενέργεια από οργανικά υποστρώματα (*T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans*).
- Μικτότροφοι (facultative autotrophs): παράγουν ενέργεια για την αφομοίωση άνθρακα είτε από την οξείδωση θείου είτε από την οξείδωση οργανικών ενώσεων (*T. novellus*, *T. intermedius*).

- Χημειολιθοτροφικοί ετερότροφοι: αυτά τα βακτήρια είναι ανίκανα να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας διοξείδιο του άνθρακα ως τη μόνη πηγή άνθρακα. Η διαφορά τους από τα ετερότροφα είναι η χημειοσυνθετική τους ικανότητα (*T. acidophilus*, *T. versutus*).

Μορφολογικά, οι θειοβάκιλλοι είναι μικρού έως μέσου μήκους ράβδοι, αρνητικοί κατά Gram, που αναπαράγονται με δυαδική διάσπαση (διχοτόμηση), χωρίς παραγωγή σπορίων. Ένα είδος (*T. ferrooxidans*) είναι ικανό να χρησιμοποιεί και δισθενή σίδηρο ως οξειδώσιμο υπόστρωμα. Το φυσικό τους περιβάλλον μπορεί να είναι θαλάσσιο, υδατικό ή χερσαίο, αλλά βρίσκονται κατ' εξοχήν στα όξινα νερά μεταλλείων στα οποία εξορύσσονται μεταλλεύματα που περιέχουν θειούχα ορυκτά.

Τα είδη του γένους που έχουν βιομηχανική σημασία λόγω της ικανότητάς τους να οξειδώνουν θειούχα ορυκτά είναι τα εξής:

- *T. thiooxidans* (απομονώθηκε από τους Waksman & Joffe, 1921). Τα μέλη αυτού του είδους είναι καθαρά χημειολιθότροφα βακτήρια που οξειδώνουν το ανόργανο θείο. Είναι αερόβια και αντέχουν σε τιμές pH κάτω από 2.0.
- *T. ferrooxidans* (απομονώθηκε από τους Colmer & Hinkle, 1947). Τα μέλη αυτού του είδους είναι παρόμοια με τον *T. thiooxidans* αλλά μπορούν να οξειδώνουν και δισθενή σίδηρο πέρα από τα θειούχα ορυκτά (Σχήμα 2.1). Πρόσφατες έρευνες ^(8,28) έχουν αποδείξει ότι ο *T. ferrooxidans* οξειδώνει ενζυμικά και τα εξής μεταλλικά ιόντα: U^{4+} , Cu^{+} , Se^{2-} .



Σχήμα 2.1: Κύτταρα *Thiobacillus ferrooxidans*

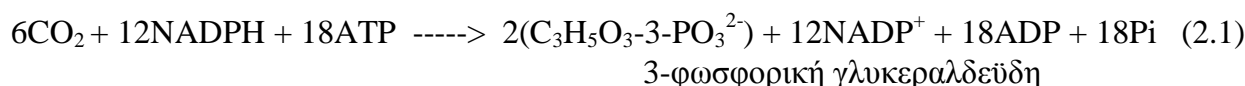
Στον Πίνακα 2.1 δίνονται τα φυσιολογικά χαρακτηριστικά των οξύφιλων βακτηρίων που οξειδώνουν σίδηρο και θείο.

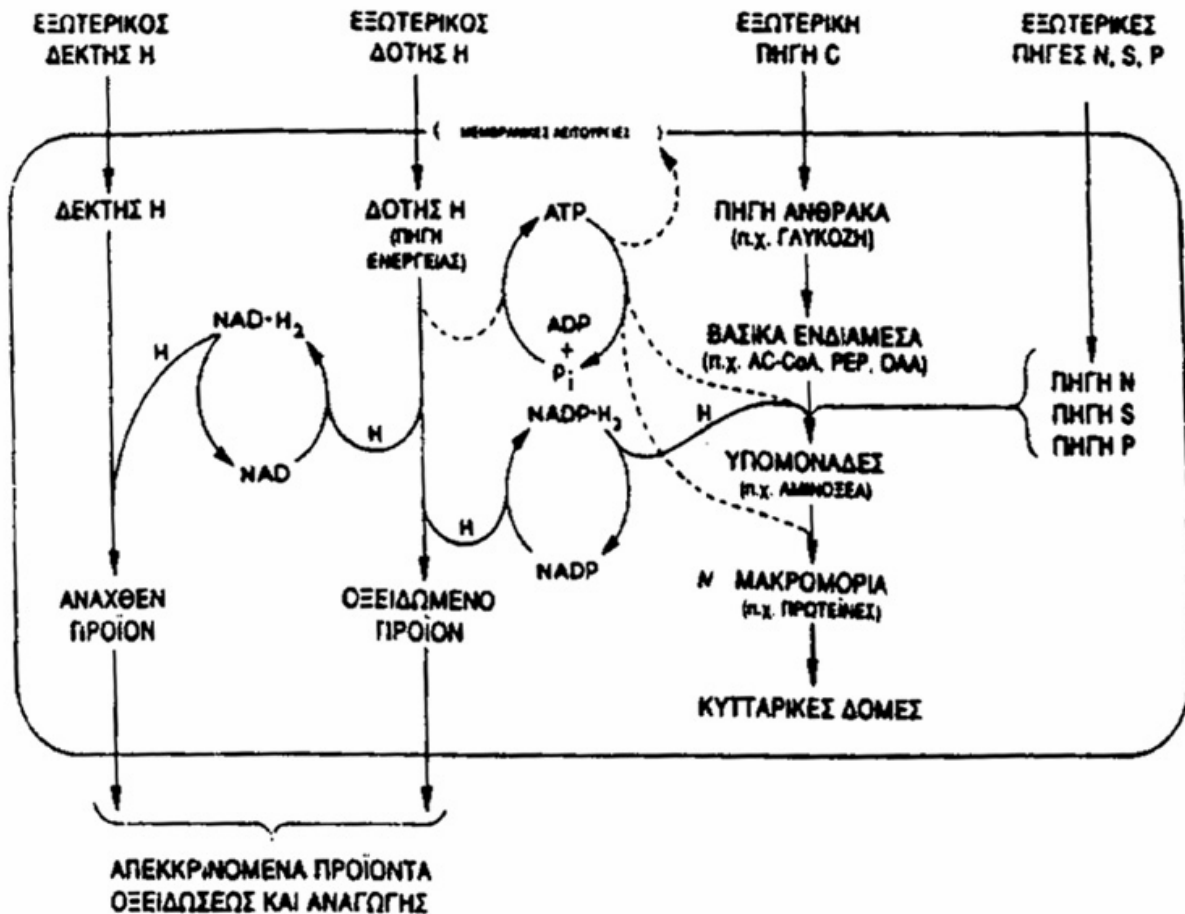
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.
Φυσιολογικά χαρακτηριστικά των οξύφιλων βακτηρίων
που οξειδώνουν σίδηρο και θείο ^(8,28,29)

	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>
Μορφή και μέγεθος κυττάρων	ράβδοι 0.5x1.5 μ	ράβδοι 0.5x2.0 μ	σπειροειδή	σφαιροειδή 1.0 μ
Περίβλημα κυττάρου	αρνητικό κατά Gram	αρνητικό κατά Gram	αρνητικό κατά Gram	
Φυσικό περιβάλλον	όξινα νερά μεταλλείων	όξινα νερά μεταλλείων	όξινα νερά μεταλλείων	θερμές πηγές
Πηγές ενέργειας	Fe ²⁺ , S ⁰ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻ , θειούχα ορυκτά	S ⁰ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻	Fe ²⁺	Fe ²⁺ , S ⁰
Πηγές άνθρακα	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂ , οργανικός C
Πηγές αζώτου	NH ₄ ⁺ , N ₂	NH ₄ ⁺ , N ₂	NH ₄ ⁺	
Εύρος pH	1.0-5.0	0.5-5.0	1.5-5.0	0.5-5.0
Βέλτιστο pH	(2.5)	(2.0)	(3.0)	(1.5)
Θερμοκρασία ανάπτυξης (βέλτιστη)	5-40°C (35°C)	5-40°C (28°C)	5-40°C (30°C)	60-75°C (70°C)

2.4 Ο ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Εχει αποδειχθεί ότι όλοι οι θειοβάκιλλοι είναι ικανοί να αντλούν μεταβολικά χρήσιμη ενέργεια από την οξείδωση ανοργάνων ενώσεων του θείου. Αυτή η ενέργεια παράγεται με τη μορφή μορίων τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP - Adenosine Tri-Phosphate), μέσω της διαδικασίας οξειδωτικής φωσφορυλίωσης, ο μηχανισμός της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Τα μόρια ATP μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους βιοσυνθετικούς μηχανισμούς για τη συντήρηση και ανάπτυξη του κυττάρου. Τα κύρια προϊόντα αυτών των μηχανισμών είναι πρωτεΐνες, λιπίδια, DNA και υλικά του κυτταρικού περιβάλλοντος. Τα καθαρά χημειολιθότροφα και τα μικτότροφα βακτήρια αφομοιώνουν άνθρακα από το CO₂, μέσω του κύκλου του Calvin ⁽²⁸⁾. Η συνολική αντίδραση της αναγωγικής αφομοίωσης διοξειδίου του άνθρακα είναι ^(30,31).





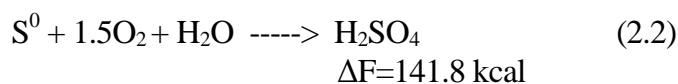
H = ηλεκτρόνια, NAD = νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοσίδιο (συνένζυμο), NADP = φωσφορυλιωμένο NAD, ADP = διφωσφορική αδενοσίνη, Pi = H₃PO₄

Σχήμα 2.2: Απλοποιημένη σχηματική παράσταση της διαδικασίας οξειδωτικής φωσφορυλίωσης (oxidative phosphorylation)

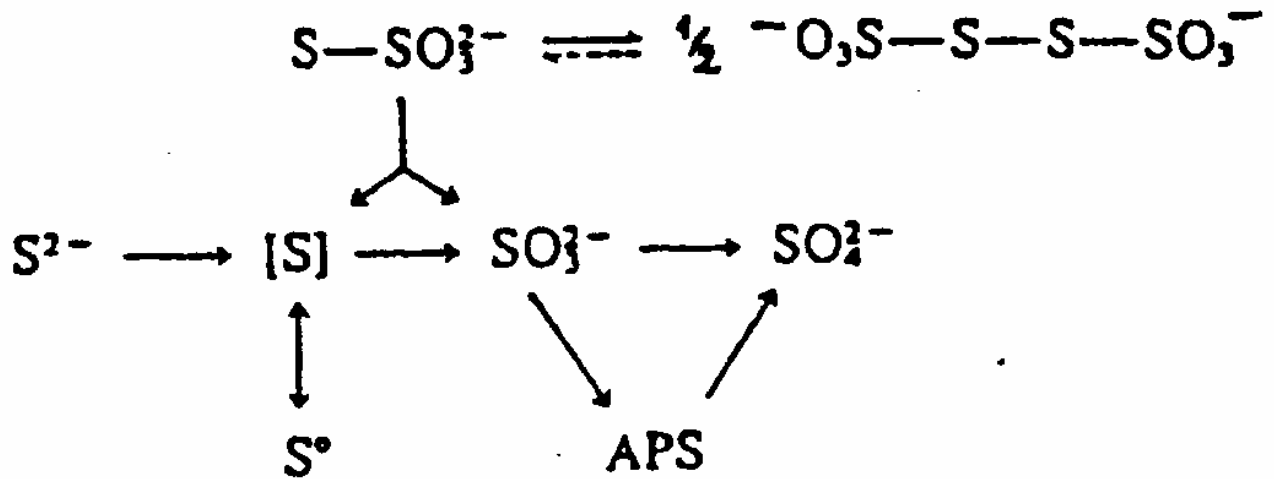
2.4.1 Οξείδωση του θείου

Σ' όλους τους θειοβακίλλους λειτουργεί ένα κοινό οξειδωτικό σύστημα, που αποτελείται από τις αντιδράσεις παραγωγής ενέργειας για το κύτταρο. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 2.3. Το [S] αντιπροσωπεύει την πολυμερισμένη μοριακή κατάσταση (δομή δακτυλίου S₈) του στοιχειακού θείου. Η οξείδωση των θειούχων προς θειικά έχει, επίσης, ως ενδιάμεσο το S₈ ή κολλοειδές θείο.

Το θειώδες είναι ένα βασικό ενδιάμεσο που οξειδώνεται καταλυτικά προς θειικό. Αυτή η ενζυμική δράση παράγει το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας. Ένας άλλος μηχανισμός οξείδωσης του θειώδους έχει ως ενδιάμεσο το πλούσιο σε ενέργεια APS (adenosine phosphosulfate). Η συνολική αντίδραση είναι:



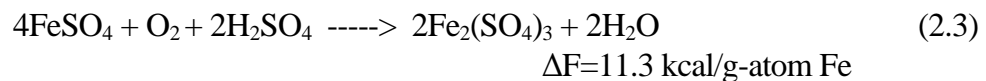
Όλοι οι παραπάνω μετασχηματισμοί καταλύονται από τα αντίστοιχα ένζυμα*, τα οποία δρουν ως μέσα μεταφοράς ηλεκτρονίων από δότη σε δέκτη⁽¹⁰⁾. Τα ειδικά ενζυμικά συστήματα που απαιτούνται για την κάθε δράση συντίθενται αποκλειστικά από τους συγκεκριμένους μικροοργανισμούς.



Σχήμα 2.3: Μηχανισμός οξείδωσης του θείου

2.4.2 Οξείδωση του σιδήρου

Η οξείδωση του δισθενούς θειϊκού σιδήρου από τον *T. ferrooxidans* περιγράφεται από την αντίδραση^(1,27):



Σε σύγκριση με το στοιχειακό θείο, η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου αποδίδει χαμηλό ποσό ενέργειας. Επομένως, χρειάζεται να οξειδωθούν μεγαλύτερες ποσότητες σιδήρου κατά την ανάπτυξη σ' αυτό το υπόστρωμα, γεγονός που εξηγεί τις υψηλές ταχύτητες οξείδωσης που παρατηρούνται. Η μέγιστη απόδοση ενέργειας είναι 2 μόρια ATP ανά ιόν τρισθενούς σιδήρου που παράγεται.

Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται οι σημαντικότερες βακτηριακές οξειδοαναγωγικές δράσεις. Έχουν συμπεριληφθεί και οι δράσεις που καταλύονται από ετερότροφους μικροοργανισμούς.

* Τα ένζυμα αποτελούνται από ένα πρωτεϊνικό μέρος ενωμένο με διάφορες προσθετικές ομάδες που ονομάζονται συνένζυμα, μέσω των οποίων γίνεται ουσιαστικά η μεταφορά ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2

Βακτηριακές οξειδοαναγωγικές δράσεις

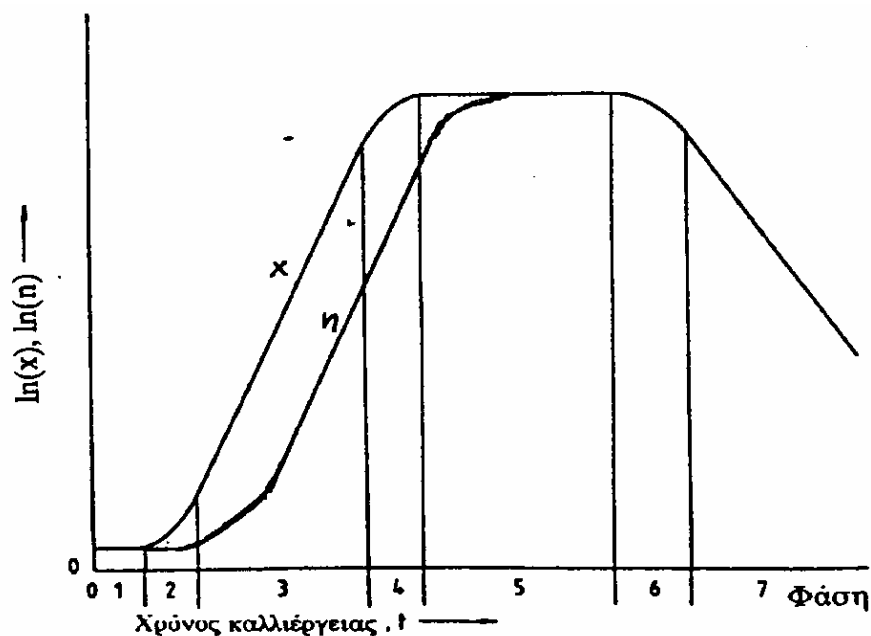
ΔΡΑΣΗ	Αποδέκτες/Δότες ηλεκτρονίων	Προϊόντα αντίδρασης	Περιοχή Eh (mV)
Αερόβια αναπνοή	O ₂	CO ₂ , H ₂ O, βιομάζα	+500 ως +800
Αναγωγή νιτρικής ρίζας	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	+300 ως -500
Αναγωγή μετάλλου	MnO ₂ Fe ₂ O ₃	Mn ²⁺ Fe ²⁺	+100 ως +400
Αναγωγή θειϊκής ρίζας	SO ₄ ²⁻	SH ⁻ , οξικός εστέρας	-100 ως -400
Μεθανογένεση	CO ₂	CH ₄	-800
Ζύμωση	οργανικός άνθρακας	H ₂ , CO ₂ , οργανικά οξέα	μεταβλητή
Οξείδωση θείου	S ⁰	SO ₄ ²⁻	+500 ως +800
Οξείδωση σιδήρου	Fe ²⁺	Fe ³⁺	+500 ως +800

2.5 Η ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΟΥ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ

Οι διάφορες φάσεις της βακτηριακής ανάπτυξης διακρίνονται καλύτερα σε μια ασυνεχή καλλιέργεια (batch culture). Το Σχήμα 2.4 δείχνει τη συγκέντρωση κυτταρικής μάζας (x) και τον αριθμό κυττάρων (n) συναρτήσει του χρόνου καλλιέργειας (καμπύλη ανάπτυξης). Μπορούν να διακριθούν επτά διαφορετικές φάσεις ανάπτυξης:

1) Αρχική φάση καθυστέρησης (lag phase): Όταν μικροοργανισμοί από προηγούμενη καλλιέργεια εμβολιάζονται στην επόμενη, υπόκεινται σε διαφορετικές συνθήκες, όπως άλλο υπόστρωμα, χαμηλή συγκέντρωση κυττάρων και μεταβολικών προϊόντων, διαφορετική ανάδευση κλπ. Τα κύτταρα χρειάζονται μια περίοδο προσαρμογής στο νέο περιβάλλον. Έτσι, η αρχική φάση είναι στάσιμη και το μέγεθός της εξαρτάται από την ηλικία και το μέγεθος του εμβολίου καθώς και από το βαθμό της περιβαλλοντικής αλλαγής. Κατά τη φάση αυτή, η συγκέντρωση κυτταρικής μάζας παραμένει σταθερή.

2) Φάση επιτάχυνσης (acceleration phase): Μέρος του πληθυσμού έχει ήδη προσαρμοσθεί στο νέο περιβάλλον και αρχίζει να αναπαράγεται. Η επόμενη φάση αρχίζει όταν όλα τα κύτταρα έχουν φτάσει σ' αυτή την κατάσταση.



Σχήμα 2.4. Γενική μορφή της καμπύλης ανάπτυξης

3) Φάση εκθετικής ανάπτυξης (exponential growth phase): Τόσο η συγκέντρωση κυττάρων όσο και η κυτταρική μάζα δείχνουν ότι ακολουθούν μία εκθετική συνάρτηση με το χρόνο, όπως αναμένεται από το είδος της φυσικής αναπαραγωγής με διχοτόμηση.

4) Περίοδος επιβράδυνσης: Κατ' αυτήν, η ανάπτυξη περιορίζεται από την ανεπάρκεια υποστρωμάτων ή από τη συσσώρευση μεταβολικών προϊόντων που δρουν ανασταλτικά. Ο περιορισμός γίνεται, σταδιακά, με συνεχή μείωση του ρυθμού ανάπτυξης. Ενώ η ταχύτητα διπλασιασμού παραμένει σε υψηλό επίπεδο, η αύξηση της κυτταρικής μάζας μειώνεται, σταδιακά, καθώς πέφτει το βάρος του κυττάρου. Γι' αυτό το λόγο, η εκθετική φάση φαίνεται μεγαλύτερη από πλευράς συγκέντρωσης (αριθμού) κυττάρων.

5) Στάσιμη φάση (stationary phase): Κατά τη διάρκειά της, έχουμε σχεδόν ισορροπία μεταξύ των ρυθμών αναπαραγωγής και θανάτου των κυττάρων. Η συγκέντρωση κυτταρικής μάζας (x) και η συγκέντρωση κυττάρων (n) φτάνουν στο μέγιστο επίπεδο.

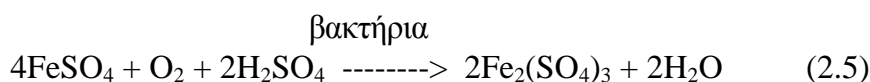
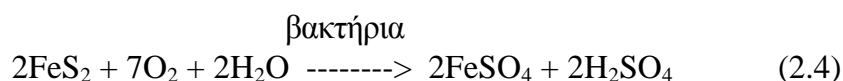
6) Αρχική φάση θανάτου: Μόλις ο ρυθμός θανάτου ξεπεράσει το ρυθμό αναπαραγωγής, τα x και n μειώνονται σταδιακά.

7) Εκθετική φάση θανάτου (exponential death phase): Ο αριθμός των ζώντων κυττάρων πέφτει εκθετικά όταν έχει, ουσιαστικά, σταματήσει η ανάπτυξη ή αναπαραγωγή τους λόγω έλλειψης θρεπτικών ή ύπαρξης τοξικών ουσιών.

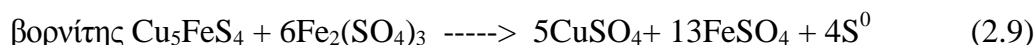
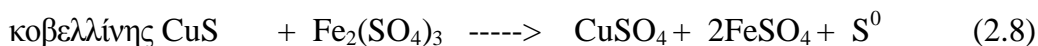
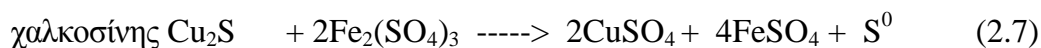
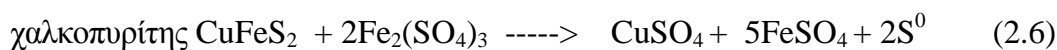
2.6 ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Οι θειοβάκιλλοι θεωρούνται ως οι πιο σημαντικοί οργανισμοί για τη βιολογική εκχύλιση ορυκτών. Η εξαγωγή μετάλλων από τα μεταλλεύματα μπορεί να ενισχυθεί από τη δράση αυτών των βακτηρίων με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: τον άμεσο και τον έμμεσο.

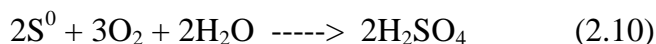
Η άμεση βακτηριακή εκχύλιση συμβαίνει με την προσβολή των αδιαλύτων συστατικών του ορυκτού από τα βακτήρια με αποτέλεσμα την οξείδωσή τους. Προϋποθέτει στενή επαφή (προσκόλληση) μεταξύ των βακτηρίων και του ορυκτού. Ένα παράδειγμα του άμεσου μηχανισμού αποτελεί η βακτηριακή οξείδωση του πυρίτη ⁽⁷⁾:



Η έμμεση εκχύλιση, αντίθετα, δεν γίνεται με προσβολή του ορυκτού από τα βακτήρια. Κατ' αυτήν, τα βακτήρια παράγουν Fe^{3+} από την οξείδωση διαλυτού Fe^{2+} (αντίδραση 2.5). Στη συνέχεια, ο τρισθενής σίδηρος, ως ισχυρό οξειδωτικό μέσο, οξειδώνει άλλα ορυκτά στο μέταλλευμα, τα οποία, έτσι, μεταπίπτουν σε διαλυτή μορφή. Στον έμμεσο μηχανισμό οφείλεται η εκχύλιση των θειούχων ορυκτών του χαλκού ^(7,28):



Οι αντιδράσεις 2.6 - 2.9 είναι καθαρά χημικές, δηλαδή μπορούν να συμβούν απουσία οξυγόνου και βακτηρίων. Ο δισθενής σίδηρος που παράγεται από την αναγωγή του τρισθενούς επανοξειδώνεται βακτηριακά. Το στοιχειακό θείο που παράγεται μετατρέπεται επίσης βακτηριακώς σε θειικό οξύ ⁽⁷⁾:



Το θειικό οξύ διατηρεί το pH σε επίπεδα ευνοϊκά για τα βακτήρια και μπορεί, επίσης, να δράσει ως μέσον εκχύλισης για οξειδωμένα ορυκτά που μπορεί να συνυπάρχουν στο θειούχο μέταλλευμα.

Βεβαίως, τα περισσότερα θειούχα ορυκτά μπορούν να εκχυλισθούν και με τον άμεσο μηχανισμό με τη διαφορά ότι η βακτηριακή εκχύλισή τους συμβαίνει με μικρότερη ταχύτητα

σε σύγκριση με τη χημική οξείδωση από τον τρισθενή σίδηρο. Είναι πολύ πιθανό να συμβαίνουν και οι δύο μηχανισμοί εκχύλισης ταυτόχρονα ^(3,32,33).

Ο μηχανισμός εκχύλισης που συμβαίνει σε κάθε μία εφαρμογή της βιοεκχύλισης, σε δεδομένη φάση της διεργασίας, εξαρτάται όχι μόνο από το συγκεκριμένο μέταλλευμα και την καλλιέργεια βακτηρίων που χρησιμοποιείται αλλά, επίσης, από τη μεταφορά μάζας και διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως π.χ. τη θερμοκρασία, το pH και τη διαθεσιμότητα οξυγόνου.

Ο προσδιορισμός του μηχανισμού οδηγεί σε καλύτερη κατανόηση της διεργασίας, η οποία με τη σειρά της δίνει τη δυνατότητα βελτίωσης της μεταλλουργικής απόδοσης. Αυτό μπορεί να γίνει με μελέτη της βακτηριακής ανάπτυξης που συμβαίνει σε δεδομένο σύνολο συνθηκών. Η ανάπτυξη του *Thiobacillus ferrooxidans* σε διάφορα ορυκτά έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές που εξήγαγαν διαφορετικά συμπεράσματα σχετικά με το βαθμό συμμετοχής του άμεσου και του έμμεσου μηχανισμού που συμβαίνει στις εφαρμοζόμενες συνθήκες, προσδιορίζοντας το ποσοστό κυττάρων που βρίσκονταν συνδεδεμένα με τα στερεά. Όμως, σωστός προσδιορισμός θα γίνει μόνο όταν αναπτυχθεί μια απλή και ακριβής μέθοδος μέτρησης του αριθμού των κυττάρων που συνδέονται με τα στερεά. Προς το παρόν, αυτός ο στόχος δεν έχει επιτευχθεί παρά μόνο μερικώς.

2.7 Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΣΚΑΤΕΡΓΑΣΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τυπικά, τα μεταλλεύματα πολυτίμων μετάλλων επεξεργάζονται με κυάνωση καθώς αυτή είναι η πιο αποδοτική μέθοδος ανάκτησης των πολυτίμων μεταλλικών αξιών από το μέταλλευμα. Η εκχύλιση σε σωρούς έχει εξελιχθεί σε μία πολύ σημαντική τεχνική κυάνωσης μεταλλευμάτων χρυσού και αργύρου, κυρίως στις ΗΠΑ. Στην εξέλιξη αυτή βοήθησε η ανάπτυξη από το United States Bureau of Mines (USBM) μιας μεγάλης ποικιλίας πρακτικών εκχύλισης, που κατέστησαν τη μέθοδο μία από τις οικονομικότερες και περιβαλλοντικά καλύτερες, ιδιαίτερα για την αξιοποίηση φτωχών μεταλλευμάτων με λεπτομερή κατανομή των πολυτίμων μετάλλων καθώς και απορριμμάτων μεταλλευτικών εξορύξεων ^(34,35,36).

Παρ' όλα αυτά, λόγω της ορυκτολογικής φύσης ορισμένων μεταλλευμάτων, η πρόσβαση του κυανιούχου ή άλλου μέσου εκχύλισης στο περιεχόμενο πολύτιμο μέταλλο είναι συχνά πολύ περιορισμένη για να επιτραπεί η οικονομική ανάκτηση των μεταλλικών αξιών από τα συγκεκριμένα μεταλλεύματα. Εάν η διεργασία κυάνωσης ανακτά μικρές ή αμελητέες ποσότητες χρυσού σε σχέση με τη συνολική περιεκτικότητα, τότε το μέταλλευμα ονομάζεται *δυσκατέργαστο* (refractory). Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι προκατεργασίας για την αύξηση της ανάκτησης μετάλλων από τα μεταλλεύματα αυτά, όπως είναι η φρύξη, η βιοοξείδωση και η οξείδωση υπό πίεση.

Τα συστατικά του μεταλλεύματος που προκαλούν συνήθως τη δυσκατεργαστότητα είναι είτε ανθρακικά είτε θειούχα. Τα ανθρακικά απαντώνται υπό μορφή ανόργανου ανθρακικού ορυκτού ή οργανικού υλικού. Τα οργανικά ανθρακικά συστατικά είναι ως αδιάλυτα σε οξέα. Τα μεταλλεύματα στα οποία ο χρυσός βρίσκεται διάσπαρτος ή

εγκλεισμένος μέσα στο πλέγμα θειούχων ορυκτών μπορεί να θεωρηθούν δυσκατέργαστα επειδή ο χρυσός δεν είναι προσπελάσιμος από το κυανιούχο μέσον εκχύλισης. Οι μεταλλικές αξίες είναι τόσο λεπτομερώς διεσπαρμένες εντός των θειούχων ορυκτών ώστε δεν αποδεσμεύονται ακόμα και με πολύ λεπτή λειοτρίβηση. Η αποδέσμευσή τους μπορεί να επιτευχθεί μόνο με οξειδωση και διαλυτοποίηση του θειούχου πλέγματος.

Κατά την επεξεργασία δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, επιβάλλεται η επιλογή μιας μεθόδου οξειδωτικής προκατεργασίας ώστε να γίνει εφικτή η οικονομική ανάκτηση του χρυσού με κυάνωση, κατά κύριο λόγο, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά μέσα εκχύλισης όπως η θειουρία και το θειοθειικό αμμώνιο. Μέχρι σήμερα, η συνηθέστερη στη βιομηχανία προκατεργασία είναι η φρύξη του μεταλλεύματος παρουσία αέρα, αρχικώς, και, αργότερα, παρουσία οξυγόνου ή μίγματος αέρα και οξυγόνου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Άλλες βιομηχανικές μέθοδοι προκατεργασίας που αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια είναι η οξειδωση σε υψηλή πίεση με οξυγόνο ή μίγμα οξυγόνου-όζοντος, η βακτηριακή οξειδωση και η επεξεργασία με χλώριο ή υποχλωριούχο άλας. Για τη βελτίωση της απόδοσης κατά τη διεργασία κυάνωσης, έχουν χρησιμοποιηθεί, επίσης, προσθήκες όζοντος, όζοντος-οξυγόνου και επιφανειοδραστικού ή συνδυασμοί των παραπάνω. Τέλος, η χρήση των μεθόδων “άνθρακα στον πολφό” (CIP) και “άνθρακα στην εκχύλιση” (CIL) έχουν βελτιώσει σημαντικά το στάδιο ανάκτησης χρυσού από το διάλυμα εκχύλισης.

Η βιοξείδωση βελτιώνει σημαντικά την προσπελασιμότητα του χρυσού από το κυάνιο τόσο όταν αυτός είναι εγκλεισμένος σε θειούχο πλέγμα όσο και όταν περιέχεται σε μεταλλεύματα που έχουν δυσκατέργαστα ανθρακικά συστατικά. Κατά την οξειδωτική βιοεκχύλιση, συμβαίνουν οι αντιδράσεις άμεσης και έμμεσης εκχύλισης, οι οποίες επιταχύνονται σημαντικά όταν λειτουργούν ηλεκτροχημικά φαινόμενα (galvanic effect), όπως έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση μεταλλευμάτων πυρίτη-αρσενοπυρίτη. Όμως, η βιοξείδωση είναι ευαίσθητη στην παρουσία τοξικών για τα βακτήρια μετάλλων, όπως αρσενικού, αντιμονίου, καδμίου, μολύβδου, υδραργύρου και μολυβδαινίου. Λόγω των χαμηλών ταχυτήτων ανάπτυξης των βακτηρίων και των διακυμάνσεων θερμοκρασίας στους σωρούς μεταλλευμάτων που υπόκεινται σε βακτηριακή οξειδωση, η εφαρμογή της βιοξείδωσης, μέχρι σήμερα, περιορίζεται σε τεχνικές εκχύλισης εντός αναδευομένων δοχείων. Η εκχύλιση σε δοχεία, όμως, δεν είναι πρακτική για την αξιοποίηση μεγάλων κοιτασμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα χρυσού.

Μεγάλη ερευνητική προσπάθεια έχει γίνει για τη βελτίωση της κινητικής της βιοξείδωσης σε σωρούς. Έχουν χρησιμοποιηθεί επιφανειοδραστικά, καταλύτες της οξειδωσης, όπως άργυρος, αλουμίνιο κλπ., κατάλληλη επιλογή και προσαρμογή βακτηρίων ανθεκτικών σε τοξικά μέταλλα, όπως το αρσενικό, και ανάπτυξη των βακτηρίων σε υψηλές συγκεντρώσεις κυττάρων. Άλλη προσέγγιση του προβλήματος είναι η βελτίωση της μεταφοράς θρεπτικών συστατικών, αέρα και διοξειδίου του άνθρακα. Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών έχουν καταστήσει τη μέθοδο αποδοτική και, επομένως, ελκυστική επιλογή ως προκατεργασία.

Επί του παρόντος, η βιοξείδωση είναι η επιλεγμένη μέθοδος προκατεργασίας στο 20% των εργοστασίων επεξεργασίας δυσκατεργάστων μεταλλευμάτων χρυσού, παγκοσμίως. Αν εξαιρεθούν ο Καναδάς και οι ΗΠΑ, όπου δεν υπάρχουν εργοστάσια βιοξείδωσης, το ποσοστό των επιχειρήσεων που εφαρμόζουν τη βακτηριακή οξείδωση ανέρχεται σε 50%⁽³⁷⁾. Επίσης, έχουν λειτουργήσει πολλές εγκαταστάσεις pilot-plant σημαντικού μεγέθους στη Β. Αμερική, οι οποίες έχουν αναφέρει καλή μεταλλουργική απόδοση και επιτυχή αύξηση κλίμακας σε σχέση με το εργαστήριο. Η βιομηχανική εφαρμογή της βιοξείδωσης δυσκατεργάστων χρυσοφόρων συμπυκνωμάτων ξεκίνησε το 1986. Ο Πίνακας 2.3 δείχνει όλες τις νέες εγκαταστάσεις επεξεργασίας δυσκατεργάστων μεταλλευμάτων, σ' όλο τον κόσμο. Φαίνεται ότι η βιοξείδωση ήταν η επιλογή για 5 από τις 26 εγκαταστάσεις ενώ, αν εξαιρεθούν οι επιχειρήσεις της Β. Αμερικής, 5 από τα 11 εργοστάσια χρησιμοποιούν βιοξείδωση. Στον Πίνακα 2.3 έχουν συμπεριληφθεί και 2 πρόσφατες εγκαταστάσεις που αυξάνουν τον αριθμό των εργοστασίων που εφαρμόζουν σήμερα τη μέθοδο σε 7.

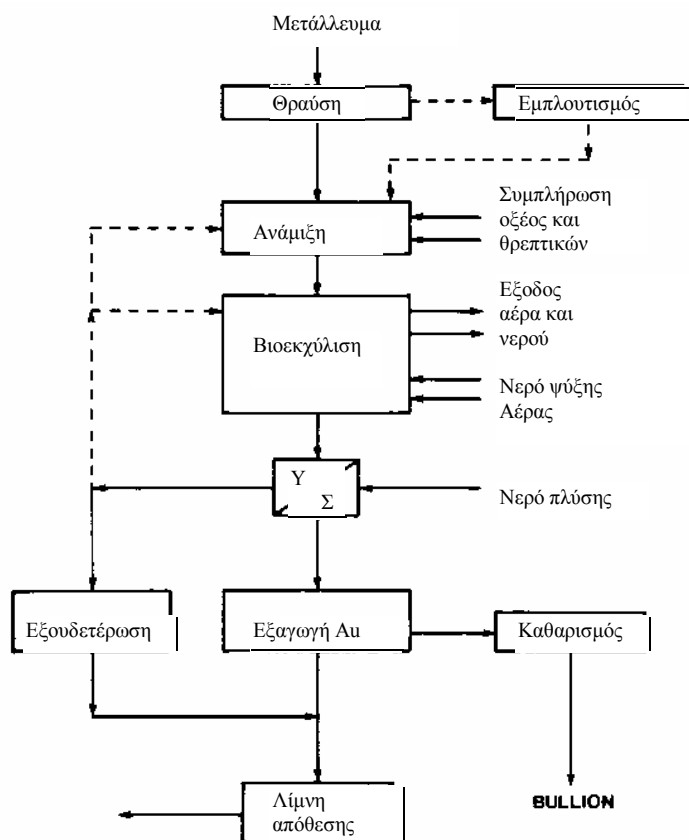
Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου βιοξείδωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Τα βασικά στάδια της μεθόδου είναι η λειοτρίβηση και ο εμπλουτισμός του μεταλλεύματος (συνήθως με επίπλευση), η οξείδωση του συμπυκνώματος στην απαιτούμενη έκταση σε συστοιχία αναδευομένων αντιδραστήρων και, ακολούθως, διαχωρισμός στερεού-υγρού, κυάνωση των στερεών και εξουδετέρωση του εκχυλίσματος. Τα οξειδωμένα στερεά που εκφορτώνονται από τον τελευταίο αντιδραστήρα διαχωρίζονται από το διάλυμα βιοεκχύλισης, πλύνονται και στη συνέχεια εκχυλίζονται με κυάνιο για την εξαγωγή του χρυσού. Το βιοεκχύλισμα (όξινο διάλυμα σιδήρου και αρσενικού στη συνήθη περίπτωση μεταλλεύματος πυρίτη-αρσενοπυρίτη) υποβάλλεται σε ελεγχόμενη εξουδετέρωση με άββεστο για να παραχθούν σταθερά ιζήματα προς απόρριψη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3

Βιομηχανικές μονάδες βακτηριακής οξείδωσης χρυσοφόρων μεταλλευμάτων

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΕΤΑΙΡΕΙΑ/ΜΕΘΟΔΟΣ	ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ (τόννοι/ημέρα)	ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ	ΟΞΕΙΔΩΣΗ S / ΑΝΑΚΤΗΣΗ Au (%)
1)Sao Bento (Βραζιλία)	GENCOR Biox	150	Συμπύκνωμα Αρσενοπυρίτη (18-19%S, 25g/t Au)	-/-
2)Carlin Trend (ΗΠΑ)	NEWMONT MINING Heap Bioleaching	Σωροί 600t	Ανθρακούχο μετ/μα (1%S, 8g/t, Au)	-/74
3)Fairview Mine (Ν. Αφρική)	GENCOR Biox	35	Συμπύκνωμα Αρσενοπυρίτη (29%S, 145g/t Au)	85 / 92-97

4) Vaal Reefs (Ν. Αφρική)	ANGLO-AMERICAN	20	Συμπύκνωμα Πυρίτη	-/-
5) Wiluna (Αυστραλία)	ASARCO Biox	115 (συμπ/μα) 2500 (μετ/μα)	Μετάλλευμα οξειδίων (60%) και πυριτών (40%)	-/90-95
6) Youanmi (Αυστραλία)	GOLD MINES OF AUSTRALIA Bactech	120	Συμπύκνωμα Αρσеноπυρίτη (33g/tAu)	-/93-94
7) Sansu (Γκάνα)	ASHANTI GOLDFIELDS Biox	360		-/-



Σχήμα 2.5. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της βιοξείδωσης μεταλλεύματος χρυσού

Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών στους αντιδραστήρες βιοξείδωσης εξαρτάται από τη βακτηριακή ανάπτυξη και δράση οι οποίες πρέπει να διατηρούνται στα βέλτιστα επίπεδα δι' έλεγχο της θερμοκρασίας, του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, των

συγκεντρώσεων O_2 και CO_2 στην αέρια και υγρή φάση, της παροχής βακτηριακών θρεπτικών συστατικών, της συγκέντρωσης διαλυμένων μετάλλων και του χρόνου παραμονής στους αντιδραστήρες. Ο απαιτούμενος βαθμός οξειδωσης για την επίτευξη της απαραίτητης αποδέσμευσης του χρυσού, ώστε αυτός ν' ανακτηθεί στο επόμενο στάδιο της κυάνωσης, είναι συνάρτηση της βακτηριακής δράσης, του χρόνου παραμονής και του σχεδιασμού και διάταξης των αντιδραστήρων. Ο κατάλληλος σχεδιασμός του αντιδραστήρα και του αναδευτήρα εξασφαλίζει τις άριστες συνθήκες ανάδευσης του πολφού, μεταφοράς μάζας των οξειδωτικών αερίων και μεταφοράς θερμότητας λόγω των ισχυρώς εξωθέρμων αντιδράσεων.

Ο σχεδιασμός και η διάταξη των αντιδραστήρων, όπως και οι παράμετροι λειτουργίας της διεργασίας, ώστε αυτή να είναι οικονομική, εξαρτώνται σημαντικά από την ποσότητα του θείου προς οξείδωση ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα και από την ορυκτολογική φύση του μεταλλεύματος.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της βιοοξειδωσης σε σύγκριση με την οξειδωτική φρύξη ή την οξειδωτική εκχύλιση υπό πίεση του μεταλλεύματος είναι η εκλεκτικότητα στη διάλυση των χρυσοφόρων, κυρίως, θειούχων ορυκτών. Ενώ, δηλαδή, με τη φρύξη ή την οξειδωτική εκχύλιση υπό πίεση επέρχεται γρήγορη και πλήρης οξείδωση όλων των θειούχων ορυκτών, χρυσοφόρων και μη, με τη βιοοξείδωση καθίσταται δυνατή, λόγω του γαλβανικού φαινομένου, η αργή μεν αλλά εκλεκτική διάλυση μόνο των χρυσοφόρων ορυκτών.

Ένα μειονέκτημα της διεργασίας της βιοοξειδωσης είναι οι ενδεχόμενες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη των ιζημάτων σιδήρου και αρσενικού που σχηματίζονται σε ακολουθούσα φάση. Αντίθετα με την οξείδωση υπό πίεση, όπου οι αντιδράσεις καταβύθισης σχεδόν ολοκληρώνονται στις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας εντός του αυτοκλείστου, ο σίδηρος και το αρσενικό παραμένουν στο διάλυμα καθ' όλη τη διάρκεια της βιοεκχύλισης. Εάν, όμως, επικρατεί υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό ($>760\text{mV SHE}$), τότε και τα δύο στοιχεία βρίσκονται στην υψηλότερη βαθμίδα του σθένους τους. Στις συνθήκες αυτές, είναι δυνατόν να επιτευχθεί ο σχηματισμός σταθερού ιζήματος βασικού αρσενικού σιδήρου στο επόμενο στάδιο ελεγχόμενης εξουδετέρωσης, εφόσον υπάρχει επαρκής συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου (μοριακός λόγος $Fe:As > 3:1$).

Μέχρι σήμερα, η μέθοδος είχε εφαρμοστεί μόνο στην επεξεργασία συμπτυκνωμάτων με μοναδική εξαίρεση την εφαρμογή της Newmont (Η.Π.Α), που υλοποιήθηκε πρόσφατα (βλ. Πίνακα 2.3)^(38,39). Στα πρώτα εργοστάσια που εγκαταστάθηκαν, αυτό οφειλόταν κατά κύριο λόγο στο μικρότερο μέγεθος αντιδραστήρων που απαιτεί η επεξεργασία συμπτυκνωμάτων. Όπως απέδειξε, όμως, η εγκατάσταση βιοοξειδωσης σε σωρούς της Newmont, η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη και στην επεξεργασία φτωχού μεταλλεύματος, με ευνοϊκά οικονομικά αποτελέσματα. Ακόμα πιο πρόσφατα, αναπτύχθηκε η βιοοξείδωση συμπτυκνωμάτων σε σωρούς με την τεχνική της επικάλυψης πάνω σε αδρανές υλικό (Geocoat Process) της εταιρείας GEOBIOTICS (Η.Π.Α)⁽⁴⁰⁾.

Το εργοστάσιο Sao Bento⁽⁴¹⁾ στη Βραζιλία αξίζει περαιτέρω μνείας καθώς συνδυάζει ένα εργοστάσιο βιοοξειδωσης και ένα εκχύλισης υπό πίεση για να επιτύχει την οξείδωση των

θειούχων. Το δυσκατέργαστο μέταλλευμα περνάει πρώτα από αντιδραστήρα βιοξείδωσης ενός σταδίου. Το μερικώς οξειδωμένο στερεό υπόλειμμα, μετά το στάδιο διαχωρισμού στερεού-υγρού, οξειδώνεται στη συνέχεια σε αυτόκλειστο. Το στάδιο βιοξείδωσης προστέθηκε στο ήδη υπάρχον κύκλωμα εκχύλισης υπό πίεση όχι μόνο για να αυξηθεί η δυναμικότητα του εργοστασίου αλλά και για να βελτιωθεί η απόδοση του αυτοκλείστου με τη βιολογική οξείδωση του πυρροτίνη (FeS), που προκαλούσε τον επιβλαβή σχηματισμό στοιχειακού θείου στο αυτόκλειστο, και με τη διάσπαση του σιδηρίτη (FeCO₃), που σχημάτιζε διοξείδιο του άνθρακα και έτσι μείωνε τη μερική πίεση οξυγόνου στο αυτόκλειστο.

2.8 Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ

Η χρήση βακτηρίων για την εξαγωγή χαλκού είναι, πιθανώς, η αρχαιότερη εφαρμογή της τεχνολογίας βιοεκχύλισης. Η εκχύλιση φτωχών μεταλλευμάτων χαλκού όπως και χαλκούχων απορριμμάτων παλαιών εκμεταλλεύσεων γίνεται από μόνη της στη φύση, υπάρχουν δε πολλές μαρτυρίες σε κείμενα αρχαία ελληνικά, ρωμαϊκά και μεταγενέστερα περί γαλάζιων υγρών που αναβλύζουν από τη γη. Πιο πρόσφατα, με την εμφάνιση της φτηνής και αξιόπιστης τεχνολογίας της εξαγωγής μετάλλου με οργανικό διαλύτη για τη συγκέντρωση αραιών διαλυμάτων, η εκχύλιση σωρών και απορριμμάτων έχει γίνει μια ελκυστική και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος.

Η εκχύλιση σε σωρούς εφαρμόστηκε πρώτα σε οξειδωμένα, κυρίως, μεταλλεύματα. Βρέθηκε, όμως, ότι σε πολλούς σωρούς εκχύλισης, οι οποίοι ήταν μικτής σύστασης (με θειούχα και οξειδωμένα ορυκτά), η βακτηριακή εκχύλιση έπαιξε σημαντικό ρόλο στην ανάκτηση χαλκού και από τα θειούχα. Σήμερα, οι περισσότερες εγκαταστάσεις ανάκτησης χαλκού έχουν σωρούς θειούχων μεταλλευμάτων όπου εφαρμόζουν τη βακτηριακή εκχύλιση.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει σημαντικός αριθμός νέων εργοστασίων αυτού του τύπου στην Αυστραλία καθώς και στη Βόρειο και Νότιο Αμερική, όπου δραστηριοποιούνται κυρίως οι μεταλλευτικές επιχειρήσεις παραγωγής χαλκού. Στη Β. Αμερική, πάνω από 10%² της παραγωγής του μετάλλου προέρχεται από την εκχύλιση σε σωρούς, με την πλειοψηφία των εγκαταστάσεων να βρίσκεται στην Αριζόνα των Η.Π.Α..

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το μεταλλείο Morenci της Phelps Dodge, που βρίσκεται στη νοτιοανατολική Αριζόνα των ΗΠΑ, 80km βορείως του Safford, μια περιοχή στην οποία παράγεται χαλκός για πάνω από έναν αιώνα. Εκεί υπάρχει εγκατάσταση εμπλουτισμού που επεξεργάζεται ημερησίως 130 000 t θειούχου μεταλλεύματος για την τροφοδοσία καμίνου τήξης. Οι εγκαταστάσεις εκχύλισης επεξεργάζονται περίπου 500 000 t φτωχού οξειδωμένου και, κυρίως, θειούχου μεταλλεύματος ημερησίως. Η εκχύλιση τροφοδοτεί εργοστάσιο εξαγωγής με οργανικό διαλύτη / ηλεκτρανάκτησης (SX/EW) που παράγει καθόδους Cu υψηλής καθαρότητας με κόστος κάτω από 1/2 της παγκοσμίου τιμής του μετάλλου.

²12.8% της παραγωγής στο Δυτικό Κόσμο, δηλαδή περίπου 1 000 000 t Cu ετησίως (1994)

Στη Χιλή, υπάρχουν πολλά εργοστάσια σε λειτουργία ή υπό ανέγερση που χρησιμοποιούν μια παραλλαγή της μεθόδου που ονομάζεται "Βακτηριακή Εκχύλιση σε Λεπτό Στρώμα" (Thin Layer Bacterial Leaching - TLBL). Αυτή είναι, στην ουσία, η γνωστή τεχνολογία εκχύλισης σε σωρούς με τη διαφορά ότι το ύψος του σωρού είναι χαμηλό (2-8m) και, επίσης, το μέταλλευμα πλουσιότερο και λεπτομερέστερο απ' αυτό που αποτελεί τον κανόνα για την παραπάνω τεχνική. Η πρώτη εφαρμογή της τεχνολογίας έγινε το 1980 από την SMP στο μεταλλείο Lo Aguirre. Η εγκατάσταση ξεκίνησε ως κλασική εκχύλιση σε σωρούς του μεταλλεύματος, που περιλάμβανε, κυρίως, οξειδία του χαλκού. Καθώς, με την πρόοδο του χρόνου, στο κοίτασμα άρχισαν να επικρατούν τα θειούχα ορυκτά, υιοθετήθηκε η Εκχύλιση σε Λεπτό Στρώμα. Σήμερα, το εργοστάσιο επεξεργάζεται εξ' ολοκλήρου θειούχο μέταλλευμα χαλκοσίνη - βορνίτη, με ετήσια παραγωγή 14000t καθοδικού χαλκού. Άλλες δύο νέες εγκαταστάσεις χρησιμοποιούν την ίδια μέθοδο: η Quebrada Blanca και το Cerro Colorado ⁽⁴²⁾. Το τελευταίο είναι το μικρότερο από τα δύο μεταλλεία με ημερήσια δυναμικότητα 10 000 t μεταλλεύματος με περίπου 1.4% Cu και ετήσια παραγωγή 40 000 t μετάλλου. Η εγκατάσταση Quebrada Blanca επεξεργάζεται 15 000 t την ημέρα για την παραγωγή 75 000 t Cu ετησίως, σε υψόμετρο 4.4km (!). Η ανάκτηση χαλκού στα εργοστάσια αυτά υπολογίζεται μεταξύ 80 και 90% του περιεχομένου στο θειούχο μέταλλευμα, σε σχετικά μικρό χρόνο εκχύλισης.

2.8.1 Περιγραφή της Μεθόδου Βιοεκχύλισης σε Σωρούς - Εξαγωγής με Οργανικό Διαλύτη – Ηλεκτρανάκτησης (HBL/SX/EW)

Ένα τυπικό κύκλωμα εκχύλισης - εξαγωγής από το διάλυμα - ανάκτησης Cu φαίνεται στο Σχήμα 2.6. Για να διατηρηθεί η λειτουργική του απόδοση, απαιτείται μόνο η προσθήκη οργανικού αντιδραστήριου, διαλύτη και οξέος. Όχι μόνο είναι περιβαλλοντικά ασφαλέστερη επιλογή από την τήξη αλλά είναι και πιο αποδοτική στη χρήση υλικών, και έχει μέτριες απαιτήσεις ενέργειας και εργασίας εξασφαλίζοντας πολύ χαμηλό κόστος λειτουργίας.

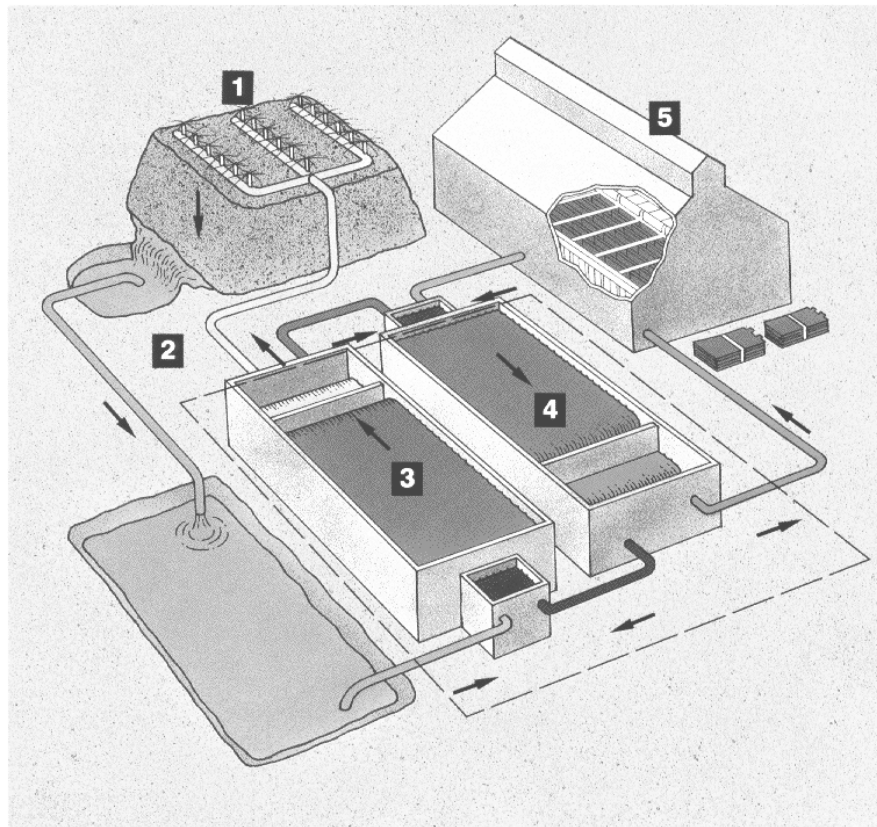
Τα στάδια της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

1. Το χαλκούχο μέταλλευμα ραντίζεται με αραιό θειικό οξύ. Το οξύ διηθείται μέσα από το σωρό, διαλύοντας το χαλκό.
2. Το μεταλλοφόρο διάλυμα συλλέγεται σε λίμνη.
3. Το διάλυμα τροφοδοτείται σε εγκατάσταση εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, όπου έρχεται σε επαφή με κατάλληλο οργανικό αντιδραστήριο για να σχηματίσει σύμπλοκο διαλυτό στην οργανική φάση.
4. Η φορτωμένη με χαλκό οργανική φάση προχωρεί στην εγκατάσταση απογύμνωσης, όπου έρχεται σε επαφή με όξινο ηλεκτρολύτη που επανεξάγει το χαλκό στην υδατική φάση, σχηματίζοντας ένα πυκνό καθαρό διάλυμα. Ο οργανικός διαλύτης αναγεννάται και επιστρέφει στο στάδιο 3.
5. Ο ηλεκτρολύτης αντλείται στα κελιά ηλεκτρανάκτησης, στις καθόδους των οποίων αποτίθεται χαλκός καθαρότητας 99.99%. Το οξύ που παράγεται επιστρέφει στον στείρο ηλεκτρολύτη στο στάδιο 4.

Το κόστος κεφαλαίου της μεθόδου κατανέμεται ως εξής:

- | | |
|---|-------|
| 1. Εξόρυξη - θραύση ³ | 35,3% |
| 2. Εκχύλιση | 16,1% |
| 3. Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη | 15,6% |
| 4. Ηλεκτρονύκηση: | 20,2% |
| Συνδέεται άμεσα με τη δυναμικότητα παραγωγής καθοδικού χαλκού και ανέρχεται σε 700-1000USD ανά τόνο ετήσιας παραγωγής χαλκού. | |
| 6. Διάφορα (εργαστήριο ελέγχου, αποθήκη, λογιστήριο κ.α.): | 12,8% |

Συνολικά, το κόστος της επένδυσης κυμαίνεται μεταξύ 2500 και 5000USD ανά τόνο ετησίως παραγομένου Cu και βελτιώνεται ελάχιστα από την οικονομία κλίμακας. Το λειτουργικό κόστος παραγωγής είναι κάτω από 0.35USD ανά lb παραγομένου χαλκού ενώ το κόστος παραγωγής και εργατικών ανέρχεται σε 0.64USD/lb.



Σχήμα 2.6. Σχηματική παράσταση της μεθόδου HBL/SX/EW

2.9 Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΟΥΡΑΝΙΟΥ

Στις αρχές της δεκαετίας του '60, οι μηχανικοί σε διάφορα μεταλλεία της περιοχής Elliot Lake, στο Βόρειο Ontario του Καναδά παρατήρησαν ότι η απορροή των μεταλλείων είχε γίνει πολύ όξινη και περιείχε μεγάλες συγκεντρώσεις διαλυμένου σιδήρου και ουρανίου. Ο Harrison και οι συνεργάτες του ⁽⁴³⁾ απομόνωσαν το βα-κτήριο *T. ferrooxidans* από νερά του μεταλλείου Denison και απέδειξαν ότι τα βακτήρια του είδους αυτού ήταν απαραίτητα για την εξαγωγή ουρανίου από το

³ Με σχέση αποκάλυψης 10:3 (επιφανειακό μεταλλείο) και με θραύση σε -1/4" (6.35mm)

μετάλλευμα. Μετά το τέλος των μεταλλευτικών εργασιών, κατά τα μέσα του '60 και αρχές του '70, ανακτήθηκαν οικονομικά σημαντικές ποσότητες ουρανίου με περιοδικό ράντισμα των τοιχωμάτων των μετώπων με όξινη απορροή μεταλλείου^(44,45,46). Κατά τα έτη 1964 και 1965 ανακτήθηκαν συνολικά 127000lb U₃O₈ με την τεχνική αυτή από το μεταλλείο Milliken της Rio Algom, στο οποίο η εκμετάλλευση είχε προηγουμένως σταματήσει⁽⁴⁴⁾.

Στα περισσότερα μεταλλεύματα, το ουράνιο απαντάται σε ορυκτά με την τετρασθενή ή την εξασθενή του μορφή. Το ουράνιο είναι διαλυτό στην ανώτερη οξειδωτική του βαθμίδα (U⁶⁺). Το τετρασθενές ουράνιο μπορεί να οξειδωθεί στη διαλυτή μορφή από ιόντα τρισθενούς σιδήρου και η οξείδωση καταλύεται από το σιδηροοξειδωτικό βακτήριο *T. Ferrooxidans*⁽⁵⁾.



Η βακτηριακή εκχύλιση του ουρανίου γίνεται, επομένως, δια του εμμέσου μηχανισμού. Τα βακτήρια οξειδώνουν τον πυρίτη, που περιέχεται στο μετάλλευμα, παράγοντας ένα όξινο διάλυμα τρισθενούς θεικού σιδήρου, το οποίο, με τη σειρά του οξειδώνει το U⁴⁺ προς U⁶⁺. Αν και τα βακτήρια είναι ευαίσθητα σε υψηλές συγκεντρώσεις ουρανίου, μπορούν να προσαρμοσθούν σε αυτές με διαδοχικές καλλιέργειες⁽¹⁵⁾. Ο *T. ferrooxidans* μπορεί να οξειδώσει και άμεσα τις ενώσεις ουρανίου (U(SO₄)₂ και UO₂), χωρίς τη χρήση του ζεύγους Fe³⁺/Fe²⁺ ως εξωτερικού φορέα ηλεκτρονίων⁽⁴⁷⁾. Όμως, η άμεση μικροβιακή οξείδωση του ουρανίου δεν είναι σημαντική κατά την εκχύλιση λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων τρισθενούς σιδήρου που παράγονται από τον πυρροτίνη και τον πυρίτη που περιέχονται στα περισσότερα μεταλλεύματα.

Έχουν γίνει προσπάθειες βελτιστοποίησης της βακτηριακής εκχύλισης του ουρανίου στα μεταλλεία της περιοχής Elliot Lake. Οι Duncan & Bruynesteyn⁽⁴⁸⁾ ανέφεραν ότι η προσθήκη φωσφορικού άλατος στο νερό πλύσης των μετώπων δεν είχε επίδραση στην ταχύτητα εκχύλισης του ουρανίου αλλά παρατήρησαν βελτίωση όταν προστέθηκε αμμωνιακό άλας ή δισθενής σίδηρος. Κατά τα τελευταία 20 χρόνια η απόδοση των εργασιών ανάκτησης ουρανίου βελτιώθηκε με τη χρήση της τεχνικής της επί τόπου βακτηριακής εκχύλισης θραυσμένου μεταλλεύματος υπογείως (in situ leaching)^(49,50,51). Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε στα μεταλλεία Agnew Lake και Denison Mines στο Ontario του Καναδά.

2.10 ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

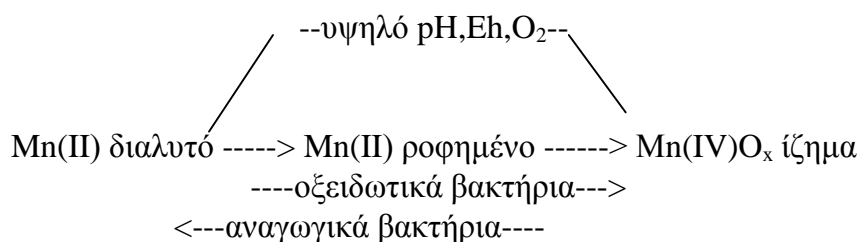
2.10.1 Βιολογική αναγωγή του μαγγανίου στη φύση

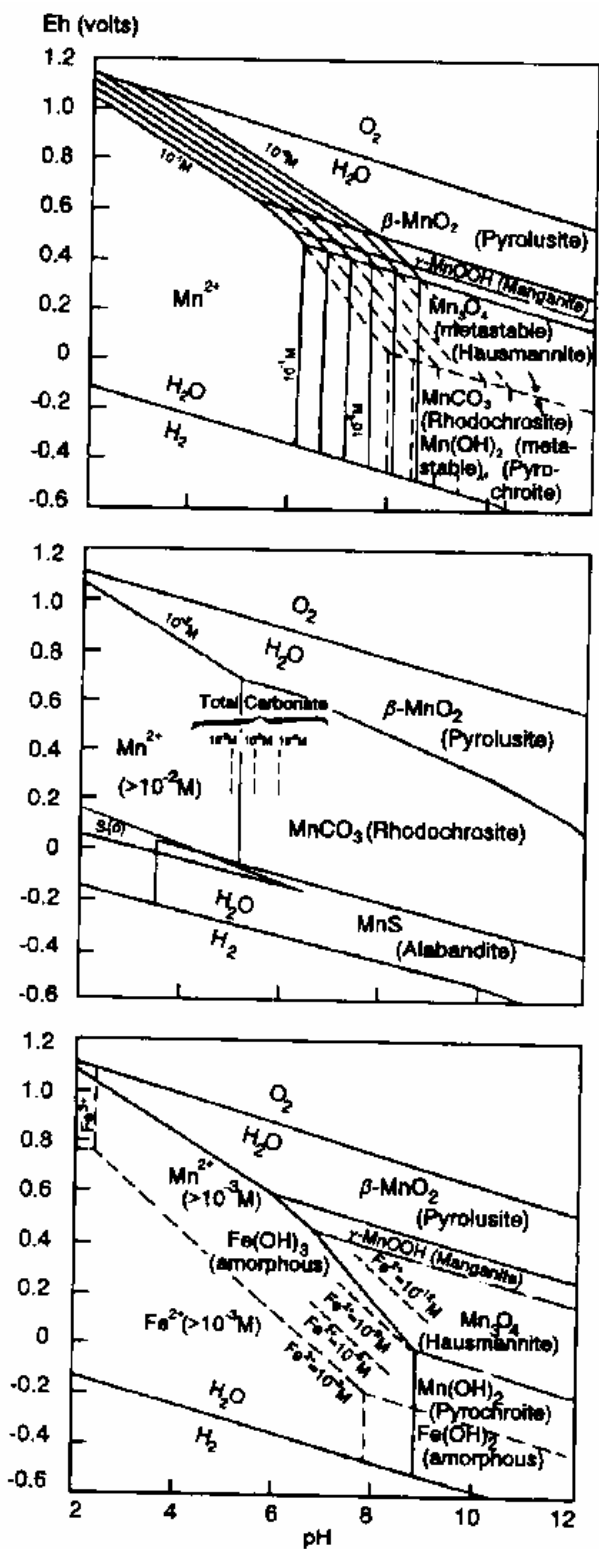
Το σθένος του μαγγανίου ποικίλει από -2 ως +7, αν και στη φύση βρίσκονται μόνο η δισθενής (II), η τετρασθενής (IV) και, σε μικρότερη έκταση, η τρισθενής (III) μορφή. Η δισθενής μορφή είναι διαλυτή ενώ η τετρασθενής είναι αδιάλυτη στο νερό. Η πιο σταθερή ένωση του τετρασθενούς μαγγανίου είναι το MnO₂ ή Mn^{IV}O_{1+x} (x=0.3-0.9) που περιέχεται σε πολλά ορυκτά. Το μαγγάνιο είναι διαλυτό σε περιβάλλοντα με χαμηλό pH και αναγωγικές συνθήκες, ενώ καταβυθίζεται γρήγορα σε υψηλό pH και οξειδωτικές συνθήκες. Έτσι, η κατανομή του στο περιβάλλον επηρεάζεται πολύ από τις συνθήκες που καθορίζουν το σθένος του. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή του μαγγανίου είναι η ρόφησή του τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις και ο σχηματισμός πολλών συμπλόκων τα οποία μπορούν είτε να

επιταχύνουν είτε να επιβραδύνουν την οξειδωσή του. Τα ίδια τα ενυδατωμένα οξειδία του μαγγανίου είναι ισχυροί χηλικοί συμπλοκοποιητές του Mn^{2+} και άλλων κατιόντων ⁽⁵²⁾. Έτσι, οι δράσεις ρόφησης - εκρόφησης παίζουν κύριο ρόλο στη γεωχημεία του μαγγανίου που επηρεάζεται, επίσης, και από τους μικροοργανισμούς που αλληλεπιδρούν με το μέταλλο.

Στο φυσικό περιβάλλον, η συγκέντρωση μαγγανίου από μικροοργανισμούς είναι κοινό φαινόμενο. Όλοι οι οργανισμοί είναι πιθανό να έχουν συστήματα μεταφοράς μαγγανίου. Το μαγγάνιο είναι πράγματι απαραίτητο ιχνοστοιχείο σχεδόν για όλους τους ζώντες οργανισμούς αλλά μπορεί να υποκατασταθεί από το μαγνήσιο σε πολλά ενζυμικά συστήματα. Το μαγγάνιο μπορεί, όμως, να είναι και τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπως όλα τα βαρέα μέταλλα. Επίσης, πολλοί οργανισμοί οξειδώνουν ή ανάγουν μια σχετικά μεγάλη ποσότητα μαγγανίου χωρίς να το αφομοιώνουν. Τέτοιες δράσεις επηρεάζουν έντονα τον κύκλο του μαγγανίου. Οι μετασχηματισμοί αυτοί προκαλούνται, κυρίως, από βακτήρια, αν και έχει αναφερθεί η κατάλυση από μύκητες και φύκη. Οι διάφορες ομάδες οργανισμών δρουν με διαφορετικούς μηχανισμούς. Η βιολογική οξειδωση ή αναγωγή του μαγγανίου μπορεί να είναι είτε άμεση είτε έμμεση. Πολλές βιολογικές δράσεις αλλάζουν το Eh/pH του περιβάλλοντος με αποτέλεσμα την έμμεση μεταβολή του σθένους (βλ. Σχήμα 2.7). Το Mn^{2+} ή το ίζημα MnO_2 που σχηματίζεται έμμεσα δε συνδέεται απαραίτητα με τα κύτταρα αλλά μπορεί να βρεθεί σε απόσταση από αυτά. Οι έμμεσες δράσεις είναι σημαντικές στη φύση, ιδίως για την αναγωγή του μαγγανίου που γίνεται αυθόρμητα σε συνθήκες χαμηλού Eh/pH.

Η κατανάλωση του οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς και η παραγωγή οξέων και θειούχων ενώσεων απ' αυτούς έχουν ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση και τη μεταφορά (mobilization) μεγάλων ποσοτήτων μαγγανίου. Οι άμεσες δράσεις οφείλονται σε ζώντες οργανισμούς που παράγουν πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες ή άλλες ουσίες που μπορούν να δεσμεύσουν ή να συγκεντρώσουν μαγγάνιο στο κύτταρο και να ενισχύσουν έτσι το μετασχηματισμό του. Αυτό συμβαίνει πολύ ταχύτερα απ' ό,τι προβλέπεται με βάση τους κινητικούς παράγοντες (συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων, Eh, pH) και σε στενή επαφή με τα κύτταρα. Τα παραπάνω μπορούν να παρασταθούν σχηματικά ως εξής:



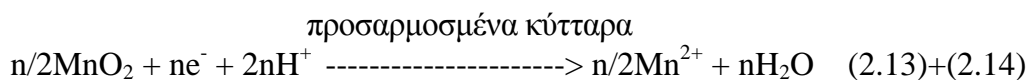
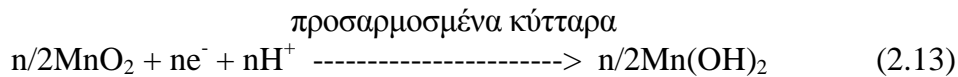
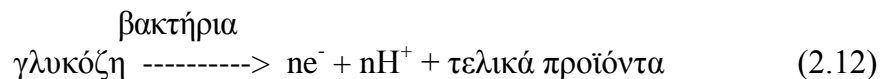


Σχήμα 2.7. Διαγράμματα σταθερότητας των φάσεων και ορυκτών μαγγανίου συναρτήσει του Eh/pH και της παρουσίας άλλων χημικών στοιχείων ή ενώσεων

2.10.2 Μηχανισμοί αναγωγής του μαγγανίου

1. Άμεση ή ενζυμική αναγωγή του μαγγανίου

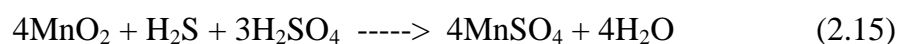
Τα μοναδικά παραδείγματα ενζυμικής αναγωγής του μαγγανίου σχετίζονται με ορισμένα θαλάσσια ετερότροφα βακτήρια. Οι Ehrlich et al^(53,54,55,56) έχουν αναφέρει την απομόνωση ενζύμων αναγωγικών του Mn από εκχυλίσματα απαλλαγμένα από ζώντα κύτταρα (cell-free extracts), τα οποία παράγονται από τους μικροοργανισμούς παρουσία MnO₂. Τα βακτήρια αυτά ανήκουν στα γένη *Bacillus*, *Micrococcus* και *Pseudomonas* και αντλούν ενέργεια από την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων, π.χ. γλυκόζης. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί από τον Ehrlich είναι⁽⁵³⁾:



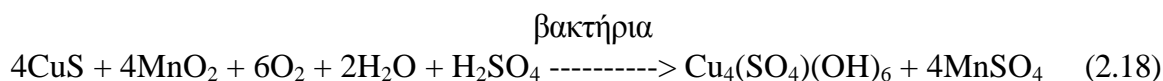
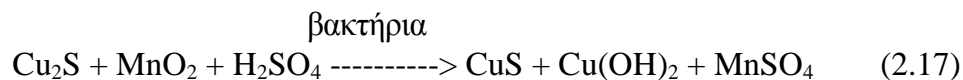
Έχει υποτεθεί^(8,57), χωρίς όμως να έχει τεκμηριωθεί, ότι ο *Thiobacillus thiooxidans*, οξειδώνοντας θείο σε αερόβιες συνθήκες, και ο *Thiobacillus ferrooxidans*, υπό αναερόβιες συνθήκες, μπορούν να χρησιμοποιήσουν το MnO₂ ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Είναι αποδεδειγμένη πάντως η διευκόλυνση της χημικής εκχύλισης του πυρολουσίτη από τα αυτότροφα βακτήρια.

2. Έμμεση ή μη ενζυμική αναγωγή του μαγγανίου

Οι Vavra & Frederic⁽⁵⁷⁾, μελετώντας την επίδραση της βακτηριακής οξείδωσης θείου στην εκχύλιση του μαγγανίου, έδειξαν ότι οι καθαρές καλλιέργειες *T. thiooxidans* ευνοούν αυτή τη δράση. Αρχικά, απέδωσαν τη διαλυτοποίηση του μαγγανίου στη βακτηριακή παραγωγή οξέος. Όμως, τα πειράματα με προσθήκη H₂SO₄ έδωσαν το 1/10 του Mn²⁺ σε σύγκριση με όμοια ποσότητα οξέος που είχε παραχθεί βιοχημικά από το θείο. Διαχωρισμός του MnO₂ από τα βακτήρια με μεμβράνη δεν εμπόδισε την αναγωγή του. Άρα, οι θειοβάκιλλοι μπορούν να ανάγουν το μαγγάνιο έμμεσα, δι' ενδιάμεσων προϊόντων μεταβολισμού. Όταν χρησιμοποιείται στοιχειακό θείο ή/και θειούχο ορυκτό, ως υπόστρωμα, παράγονται H₂SO₃ και H₂S, αντιστοίχως, ως ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία προσβάλλουν το MnO₂ σύμφωνα με τις αντιδράσεις⁽⁵⁸⁾:

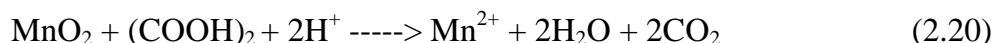
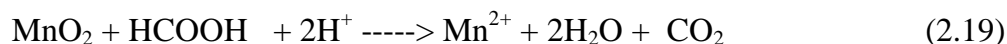


Η εκχύλιση του πυρολουσίτη με τη χρήση *T. ferrooxidans* βρέθηκε ότι επιταχύνεται από την προσθήκη κοβελλίνη ή χαλκοσίνη, που χρησιμεύουν, επίσης, ως πηγές ενέργειας για τα βακτήρια ⁽⁵⁹⁾:



Είναι γνωστό ότι οι θειοβάκιλλοι, κατά την οξείδωση του θείου, εισάγουν οργανικές ουσίες στο διάλυμα (πχ. λιπίδια, οργανικά οξέα), οι οποίες μπορούν να ανάγουν το τετρασθενές μαγγάνιο και να σχηματίζουν οργανομεταλλικά σύμπλοκα με το Mn^{2+} . Είναι δυνατόν, επομένως, να διαλυτοποιείται το MnO_2 και με αυτό το μηχανισμό.

Τέλος, οι μύκητες ανάγουν το μαγγάνιο μέσω των προϊόντων μεταβολισμού τους (μεθανικό και οξαλικό οξύ) σύμφωνα με τις αντιδράσεις ⁽⁶⁰⁾:



2.11 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

2.11.1 Εισαγωγή

Πέρα από τη χρήση της ίδιας της βιομάζας ως καυσίμου, τα πεδία στα οποία έχει ήδη εισαχθεί η βιοτεχνολογία στον τομέα της εκμετάλλευσης και επεξεργασίας ορυκτών καυσίμων είναι τα εξής:

- α) Αποθείωση ορυκτών καυσίμων (λιγνίτη, πισσούχου και υποπισσούχου γαιάνθρακα, αργού πετρελαίου), πριν από την καύση τους (PMD).
- β) Αποθείωση φυσικού αερίου, καυσαερίων και τοξικών αερίων που παράγονται κατά την παραγωγή, επεξεργασία και καύση των καυσίμων.
- γ) Απομάκρυνση της τέφρας από το λιγνίτη και τους γαιάνθρακες καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων από στερεά και υγρά καύσιμα.
- δ) Βιολογική αποδόμηση δομικών οργανικών ομάδων οξυγόνου, θείου και αζώτου από τα στερεά καύσιμα, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητάς τους.
- ε) Βιοαποδόμηση των υδρογονανθράκων για την υγροποίηση του γαιάνθρακα και, επίσης, την προστασία από τη ρύπανση (αποκατάσταση εδάφους, διάλυση πετρελαιοκηλίδων).
- στ) Αυξημένη ανάκτηση πετρελαίου από τα κοιτάσματά του με την επίδραση μικροοργανισμών (MEOR, Microbially Enhanced Oil Recovery).
- ζ) Ανάκτηση κηρογόνου από πετρελαιοσχιστόλιθο (oil-shale) και βιτουμενίου από πισσούχες άμμους (tar sands) με βιοεκχύλιση.

Οι μετασχηματισμοί των ορυκτών καυσίμων και των σχετικών με αυτά οργανικών ενώσεων με την επίδραση μικροοργανισμών έχουν μελετηθεί επαρκώς με αποτέλεσμα να είναι γνωστοί οι μικροοργανισμοί που θα χρησιμοποιηθούν στις ενδεχόμενες τεχνικές εφαρμογές των βιολογικών διεργασιών στη βιομηχανία των καυσίμων και στην παραγωγή ενέργειας. Η μεγάλη πλειοψηφία της βιβλιογραφίας ασχολείται με την απομάκρυνση του ανοργάνου θείου από το γαιάνθρακα και το λιγνίτη, η οποία βρίσκεται, προς το παρόν, στην ημιβιομηχανική κλίμακα.

2.11.2 Βιολογική Αποθείωση Ορυκτών Καυσίμων

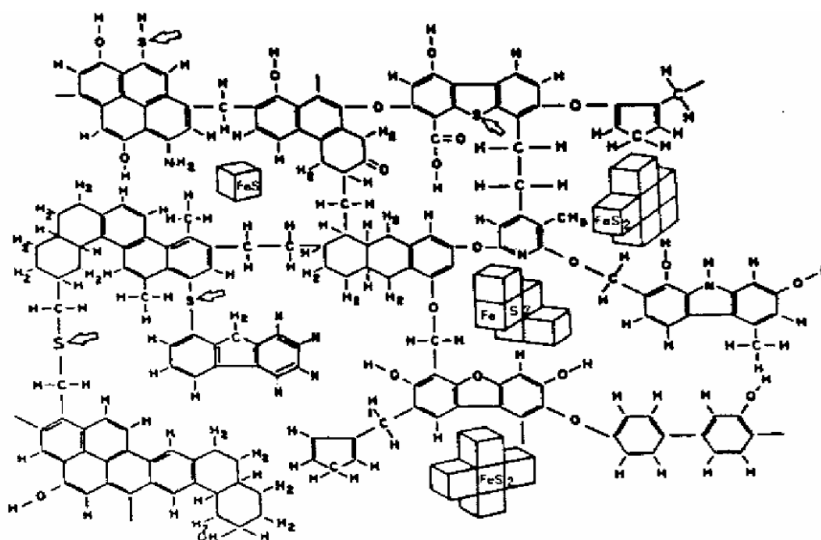
A. Το Περιεχόμενο Θείου στους Λιθάνθρακες

Το θείο στο γαιάνθρακα υπάρχει υπό μορφή:

- α) θειούχων ορυκτών, όπως μαρκασίτη και σιδηροπυρίτη (FeS_2), διασπάρτων σε όλο το πλέγμα του,
- β) οργανικά δεσμευμένου θείου που υπάρχει ως αναπόσπαστο μέρος του πλέγματος και
- γ) θειικών ριζών (SO_4^{2-}) που υπάρχουν σε μικρότερα ποσοστά και, συνήθως, προέρχονται από την οξείδωση μικρού μέρους του πυρίτη κατά την εξόρυξη, πλύση και μεταφορά του γαιάνθρακα.

Το Σχήμα 2.8 δείχνει τη χημική δομή του πισσούχου γαιάνθρακα και δείχνει, επίσης, τις θέσεις κρυστάλλων σιδηροπυρίτη διαφόρων μεγεθών μέσα στο πλέγμα. Ο σιδηροπυρίτης είναι κυβικός κρύσταλλος και έχει τον ίδιο χημικό τύπο, αλλά διαφορετική κρυσταλλική μορφή, με το μαρκασίτη. Δεν είναι δομικό στοιχείο του πλέγματος του γαιάνθρακα. Αντίθετα, το οργανικό θείο (που δείχνουν τα βέλη) είναι χημικώς συνδεδεμένο με τον άνθρακα και αποτελεί μέρος της δομής που δεν μπορεί να απομακρυνθεί χωρίς να καταστραφεί μερικώς η ακεραιότητά της. Οι κρύσταλλοι πυρίτη μπορούν να απομακρυνθούν χωρίς να καταστραφεί η χημική δομή του γαιάνθρακα.

Το οργανικό θείο στον υποπισσούχο γαιάνθρακα εμφανίζεται περισσότερο ως βενζοθειοφαίνιο (BT) και διβενζοθειοφαίνιο (DBT) και λιγότερο ως κυκλικές δομές διθειούχου δεσμού (-S-S-), θειούχες αλκυλομάδες και θειομάδες ενωμένες είτε σε αρωματικό δακτύλιο είτε σε αλκυλομάδα ⁽⁶²⁾.



Σχήμα 2.8. Σχέδιο αντιπροσωπευτικής χημικής δομής του πισσούχου γαιάνθρακα που δείχνει τη σχέση της με τους κρυστάλλους σιδηροπυρίτη ⁽⁶¹⁾

Το οργανικό θείο στο γαιάνθρακα μπορεί να προσδιορισθεί, κατά προσέγγιση, αφαιρώντας το ανόργανο (περιεχόμενο στα θειούχα ορυκτά θείο) από το ολικό θείο. Ο λόγος του οργανικού προς το ανόργανο θείο δεν είναι σταθερός. Όμως, η ποσότητα του ανοργάνου υπερβαίνει, συνήθως, το οργανικό θείο στο γαιάνθρακα υψηλού θείου, δηλαδή στο γαιάνθρακα με ολικό θείο πάνω από 1% (Πίνακας 2.4).

Τόσο το οργανικό όσο και το ανόργανο θείο βρίσκονται σε χημικώς ανηγμένη μορφή και οξειδώνονται κατά την καύση, φαινόμενο που συνοδεύεται από έκλυση ενέργειας και σχηματισμό διοξειδίου του θείου (SO₂), που εκπέμπεται με τα απαέρια. Όλος ο σίδηρος και άλλα μέταλλα οξειδώνονται, επίσης, σχηματίζοντας ιπταμένη τέφρα μεταλλικών οξειδίων (fly ash). Στην ατμόσφαιρα, παρουσία οξυγόνου, υγρασίας και φωτός, το SO₂ οξειδώνεται τελικώς προς SO₄²⁻. Η αντίδραση της θειικής ρίζας με το νερό δίνει θειικό οξύ που επιστρέφει στο έδαφος με την καταστρεπτική όξινη βροχή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4

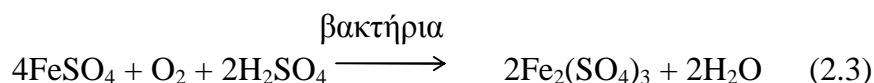
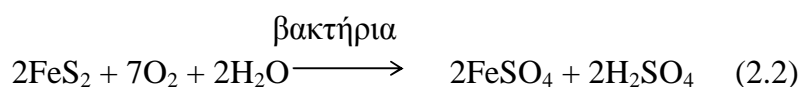
Περιεκτικότητα (%) μορφών θείου σε διάφορα δείγματα ορυκτών ανθράκων

Χώρα	Πολωνία	ΗΠΑ 1	ΗΠΑ 2	ΗΠΑ 3	ΗΠΑ 4	ΗΠΑ 5	Καναδάς
Θ-S	0.01	0.08	0.06	0.04	0.02	0.04	0.30
Π-S	0.19	0.03	1.05	3.20	0.21	3.84	5.10
Ο-S	0.35	0.84	0.56	1.90	0.26	0.60	1.40
Χώρα	Γερμανία 1	Γερμανία 2	Γερμανία 3	Γερμανία 4	Γερμανία 5	Γερμανία 6	Γερμανία 7
Θ-S	0.02	0.02	0.03	0.80	0.28	0.07	0.03
Π-S	1.30	0.53	1.36	3.60	0.53	2.40	0.57
Ο-S	1.48	0.86	0.75	0.80	0.95	1.53	0.75

Θ-S: θειικό θείο, Π-S: πυριτικό θείο, Ο-S: οργανικό + στοιχειακό θείο (η μέθοδος αναλύσεως θείου κατά ASTM δεν τα διαχωρίζει)

B. Βακτηριακή Απομάκρυνση Ανοργάνου Θείου από το Γαιάνθρακα και το Λιγνίτη

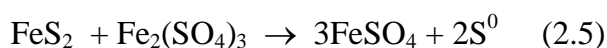
Ορισμένοι μικροοργανισμοί, όπως ο *Thiobacillus ferrooxidans*, μπορούν να οξειδώσουν το θείο και το σίδηρο του πυρίτη και να προσλάβουν την εκλυόμενη ενέργεια για να υποστηρίξουν την ανάπτυξή τους. Ο πυρίτης οξειδώνεται βιολογικώς, παρουσία αέρα και υγρασίας, με τελικά προϊόντα H₂SO₄ και Fe³⁺:



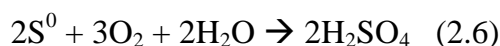
Με τη βιολογική αποθείωση σε ελεγχόμενο περιβάλλον, το προκύπτον θειικό οξύ και τα διαλυμένα παραπροϊόντα μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα ώστε να μη ρυπάνουν το περιβάλλον. Το συνολικό φαινόμενο του άμεσου οξειδωτικού βακτηριακού μεταβολισμού του πυρίτη περιγράφεται από την παραπάνω γενική αντίδραση 2.2, την οποία οι μικροοργανισμοί επιταχύνουν κατά 10^6 φορές σε σύγκριση με τις στείρες συνθήκες ⁽⁶³⁾. Η διεργασία αυτή απαιτεί άμεση επαφή μεταξύ βακτηρίων και πυρίτη. Μέρος του τρισθενούς σιδήρου σε κατάλληλες συνθήκες (pH>2), μπορεί να υδρολυθεί, δίνοντας ίζημα οξυδροξειδίου του σιδήρου (γκαιίτη):



Ακόμη, μπορεί να συμβεί και έμμεση διαλυτοποίηση του πυρίτη και άλλων θειούχων ορυκτών από τον τρισθενή σίδηρο που υπάρχει στο διάλυμα και είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσον:



Ο δισθενής σίδηρος που παράγεται, καθώς και το στοιχειακό θείο, επανοξειδώνονται από τα βακτήρια (*T. ferrooxidans* και *T. thiooxidans*) σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.3 και 2.6.



Η αντίδραση 2.3 είναι το βραδύτερο στάδιο στην όλη διεργασία ⁽⁶⁴⁾, αν και επιταχύνεται κατά 700 φορές από τα βακτήρια. Η αντίδραση 2.6 είναι σημαντική επειδή εμποδίζει τη συσσώρευση στρώματος στοιχειακού θείου πάνω στις επιφάνειες πυρίτη, το οποίο θα επιβράδυνε την παραπέρα οξείδωση ⁽⁶⁵⁾. Πρέπει να σημειωθεί ότι, σε πρόσφατη μελέτη ⁽⁶⁶⁾ της χημικής οξείδωσης του πυρίτη από τρισθενή σίδηρο ($\text{Fe}^{3+} < 0.1\text{M}$) σε pH 1.5 και θερμοκρασίες 30-70°C, παρατηρήθηκε στοιχειομετρική οξείδωση του θείου προς θειικό:



Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται λειοτρίβηση του γαιάνθρακα για να υπάρξει επαρκής επιφάνεια επαφής των βακτηρίων ή του Fe^{3+} με τους κόκκους πυρίτη, που συχνά είναι υπομικροσκοπικού μεγέθους (<1μm). Η διεργασία γίνεται σε υδατικό πολφό.

Είναι γνωστό ότι οι μικροοργανισμοί που καταλύουν αποτελεσματικά αυτή τη διεργασία είναι οξύφιλα, αερόβια, αποκλειστικώς αυτότροφα ή μη αποκλειστικώς αυτότροφα βακτήρια που

οξειδώνουν είτε ανηγμένο θείο είτε δισθενή σίδηρο ή και τα δύο. Ανήκουν στα μεσόφιλα γένη *Thiobacillus* και *Leptospirillum* καθώς και στο θερμοσίλο *Sulfolobus*.

Υπάρχουν στοιχεία που δείχνουν ότι πολλοί ετερότροφοι μικροοργανισμοί, ανθεκτικοί σε όξινο περιβάλλον, χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας οξείδωσης πυρίτη όταν συνυπάρχουν σε μικτές καλλιέργειες με αυτότροφους οργανισμούς. Οι ετερότροφοι οργανισμοί απομακρύνουν τα τοξικά οργανικά παραπροϊόντα του μεταβολισμού των αυτότροφων και μπορεί, επίσης, να υποβοηθούν την απομάκρυνση των ιζημάτων σιδήρου (γκαιίτη, ζαροσίτη) που παθητικοποιούν τις επιφάνειες πυρίτη.

Μετά από τις πρωτοποριακές εργασίες των Zarubina et al.⁽⁶²⁾ και Silverman et al.^(67,68), έχει ακολουθήσει μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων για τη βακτηριακή απομάκρυνση του πυρίτη. Σε αυτές αποδείχθηκε η δυνατότητα βιολογικής αποθείωσης πυσσούχου, υποπισσούχου και λιγνιτικού ορυκτού άνθρακα με τα ραβδόμορφα βακτήρια *T. ferrooxidans*. Τα ποσοστά απομάκρυνσης πυρίτη που έχουν αναφερθεί κυμαίνονται από 60 έως 98% σε 4 έως 10 ημέρες και εξαρτώνται από τις συγκεκριμένες συνθήκες κάθε δοκιμής. Το καλύτερο αποτέλεσμα (97% σε 5 ημέρες) έχει επιτευχθεί από τους Dugan & Apel⁽⁶⁹⁾.

Γ. Σύγκριση της βιολογικής αποθείωσης με συμβατικές τεχνικές

Η βιολογική αποθείωση είναι διεργασία χαμηλής απαίτησης σε ενέργεια, μικρού κόστους εγκατάστασης και λειτουργίας και δε μειώνει τη θερμαντική δύναμη του προϊόντος. Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην περίπτωση λιθάνθρακα με χαμηλό οργανικό και υψηλό ανόργανο θείο, ο οποίος περιέχει τον πυρίτη σε λεπτή διασπορά και γι' αυτό θα απαιτούσε μεγάλη λειοτρίβηση ώστε να επιτύχει ικανό βαθμό αποδέσμευσης. Ο γαιάνθρακας με χαμηλό λόγο οργανικού προς ανόργανο θείο είναι πολύ κοινός και μπορεί να αποθειωθεί βιολογικά. Αναφέρεται, επίσης, ότι, μετά το βαρνομετρικό καθαρισμό του γαιάνθρακα με βαρέα διάμεσα, το προϊόν περιέχει παγιδευμένο και ελεύθερο λεπτομερή πυρίτη, ενώ ο πλήρης διαχωρισμός οδηγεί σε υψηλή απώλεια της θερμαντικής δύναμης (>50%)^(61,70). Η απομάκρυνση πυρίτη με επίπλευση είναι ελλιπής για τους περισσότερους γαιάνθρακες, επειδή, πάλι, διαχωρίζεται μόνο ο χονδρομερής καθαρός πυρίτης. Οι Bos et al.⁽⁷¹⁾ κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βιολογική διεργασία απομακρύνει εκλεκτικά τον πυρίτη χωρίς υπερλειοτρίβηση του γαιάνθρακα (μέγεθος κόκκου <100μm).

Οι μέθοδοι μαγνητικού διαχωρισμού υψηλής εντάσεως (High Gradient Magnetic Separation), ηλεκτροστατικού διαχωρισμού (Electrostatic Separation) και επίπλευσης δι' αφρού (Froth Flotation) είναι ακριβότερες και λιγότερο αποτελεσματικές από την PMD. Οι χημικές μέθοδοι, εξάλλου, απαιτούν την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων υψηλού κόστους, καθώς και υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Αντίθετα, η μέθοδος PMD έχει χαμηλό κόστος αντιδραστηρίων και απλότητα σχεδιασμού και κατασκευής. Γίνεται, επίσης, εκμετάλλευση της ικανότητας των αυτότροφων βακτηρίων να επιβιώνουν σε ακραίες συνθήκες, γεγονός που καθιστά απίθανη τη μικροβιακή μόλυνση, απαλείφει το κόστος και τις τεχνικές δυσκολίες διατήρησης στειρών

συνθηκών σε μεγάλη κλίμακα και αποτελεί εγγύηση της σταθερότητας του δραστικού πληθυσμού στο ανοιχτό περιβάλλον της ενδεχόμενης βιομηχανικής εφαρμογής⁽⁷²⁾.

Μερικά αναμενόμενα προβλήματα της διεργασίας είναι οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι παραμονής (ημέρες) και η παραγωγή όξινων διαβρωτικών διαλυμάτων σιδήρου, που παρουσιάζουν δυσκολία απόρριψης. Ο Dugan⁽⁶¹⁾ ανέφερε ότι το διάλυμα θεικού σιδήρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κροκιδωτικό στην επεξεργασία αστικών αποβλήτων. Για την επιτάχυνση της διεργασίας, έχει προταθεί η χρήση αντιδραστήρων ανάμιξης και εμβολικής ροής σε σειρά. Επίσης, η θερμοφίλη μικροβιακή δράση μπορεί να επιταχύνει τη διεργασία και να εξαλείψει την ανάγκη ψύξης του αντιδραστήρα που θα υπήρχε για τα μεσόφιλα βακτήρια λόγω του εξωθέrmου των αντιδράσεων οξείδωσης. Στους 70°C, παρατηρείται σημαντική απόκλιση από την κινητική 1ου βαθμού της βιολογικής οξείδωσης, λόγω της αυξημένης συνεισφοράς της έμμεσης (χημικής) οξείδωσης (αντίδραση 2.5) στη συνολική ταχύτητα εκχύλισης του πυρίτη. Αξίζει να σημειωθεί, εδώ, και η δυνατότητα απομάκρυνσης μέρους των οργανικών ενώσεων θείου από το θερμοφίλο βακτήριο *Sulfolobus*.

Πρόσθετες δυνατότητες της μικροβιακής μεθόδου PMD, σε σύγκριση με τις υπάρχουσες τεχνικές καθαρισμού είναι:

- α) Δυνατότητα εφαρμογής της PMD πλησίον του ανθρακωρυχείου και μείωσης, έτσι, της μεταφοράς ανεπιθύμητου φορτίου (πυρίτη και τέφρας). Τα παραπροϊόντα απομακρύνονται ευκολότερα μακριά από αστικά κέντρα όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμοι χώροι απόρριψης.
- β) Απομάκρυνση μεγάλου μέρους της τέφρας και των βαρέων μετάλλων με όξινη εκχύλιση και μείωση, έτσι, μέχρι και 10%, του βάρους του επεξεργαζομένου γαιάνθρακα χωρίς ελάττωση της θερμαντικής ικανότητας.
- γ) Δυνατότητα αξιοποίησης απορριμμάτων και στείων εκμετάλλευσης, με τη μετατροπή τους σε χρήσιμο καύσιμο, και, ως εκ τούτου, ανάκτησης μέρους του κόστους που έχει ήδη επενδυθεί για την εξόρυξή τους.
- δ) Ενδεχόμενη ολοκλήρωση του καθαρισμού γαιάνθρακα που έχει ήδη επεξεργασθεί με υπάρχουσες τεχνικές.
- ε) Δυνατότητα αξιοποίησης γαιάνθρακα υψηλού θείου.

Η μέθοδος είναι συμβατή με την υδραυλική μεταφορά πολφού γαιάνθρακα καθώς και με την τεχνολογία καύσης κονιοποιημένου γαιάνθρακα σε ρευστοποιημένη κλίνη που αναπτύχθηκε την τελευταία 15ετία.

Δ. Διάγραμμα ροής, κόστος και τεχνική εφαρμογή της μεθόδου βιοαποθείωσης γαιάνθρακα

Οι Detz & Barvinchak⁽⁷³⁾ περιέγραψαν ένα διάγραμμα ροής για την επεξεργασία κονιοποιημένου γαιάνθρακα (-200mesh, <74μm) σε υδατικό πολφό (20%, pH 1.5-2.0) εμβολιασμένο με μικροοργανισμούς και συμπληρωμένο με ίχνη θρεπτικών αλάτων N και P. Χρησιμοποίησαν αναδεδυμένους και αεριζόμενους αντιδραστήρες, πιθανώς με αρχική θέρμανση για τους θερμοφίλους οργανισμούς. Ακολουθούσε αφυδάτωση του αποθειωμένου πολφού γαιάνθρακα και εξουδετέρωση των υδατικών αποβλήτων. Για τροφοδοσία με 2% σε ανόργανο θείο και

ημερήσια δυναμικότητα επεξεργασίας 8000 τόννους γαιάνθρακα, το κόστος βιοαποθείωσης εκτιμήθηκε σε 20-28USD (1993) ανά τόννο γαιάνθρακα, ανάλογα με τη χρήση μεσόφιλων ή θερμοφίλων οργανισμών, αντιστοίχως. Το κόστος αυτό αναφέρεται σε απομάκρυνση ανοργάνου θείου 93% και σε χρόνο παραμονής 18 ημερών με μεσόφιλα και 6 ημέρων με θερμοφιλά βακτήρια. Το κόστος είναι λιγότερο ευνοϊκό για τα θερμοφιλά επειδή η θέρμανση αποτελεί το 1/4 του συνολικού κόστους. Εάν χρησιμοποιηθεί η απορριπτόμενη θερμότητα του αμοπααραγωγού ή επιτευχθεί αυτόθερμη λειτουργία του συστήματος, τότε το κόστος αυτό μηδενίζεται ⁽⁷⁴⁾. Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι η βιοαποθείωση ήταν η φθηνότερη από τις μεθόδους απομάκρυνσης θείου, προ της καύσεως, που εξέτασαν και, επίσης, από την αποθείωση των καυσαερίων (32USD/ton) στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5.

Μία παρόμοια μέθοδος αποθείωσης παρουσιάστηκε από τους Kargi & Weissman ⁽⁷²⁾, με την προσθήκη όξινης προκατεργασίας για εξουδετέρωση των αλκαλικών συστατικών, και, πιθανώς, επίπλευσης για διαχωρισμό των κόκκων γαιάνθρακα που δεν περιέχουν πυρίτη. Αναφέρεται ότι τα καυσαέρια του αμοπααραγωγού θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή CO₂, εάν διοχετεύονταν εμπλουτισμένα σε O₂ στο σύστημα αερισμού του αντιδραστήρα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5

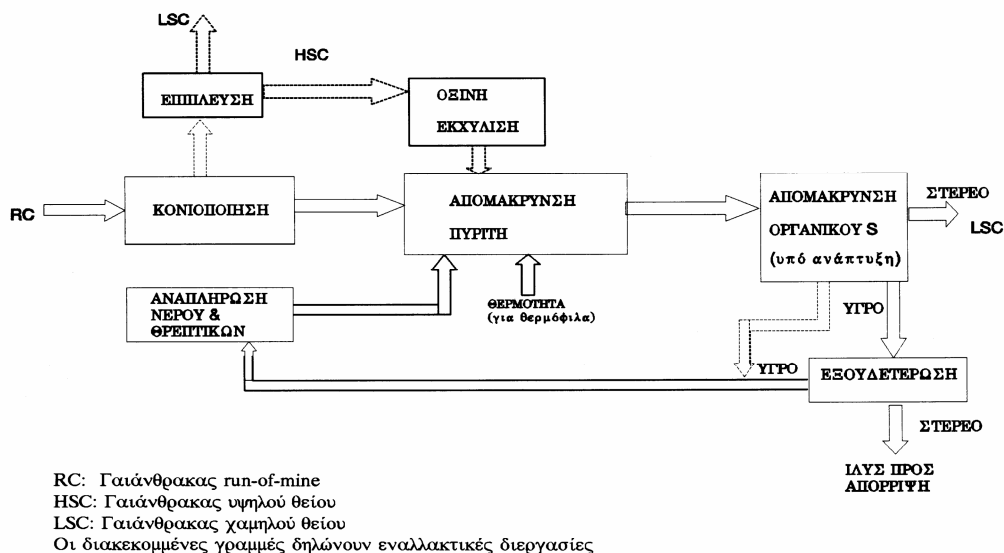
Σύγκριση κόστους μεθόδων αποθείωσης γαιάνθρακα ^(61,73)
(Όλες οι τιμές αναφέρονται στο έτος 1993)

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΕΤΑΙΡΕΙΑ	ΚΟΣΤΟΣ (USD/ton)
<i>Προ της Καύσεως</i>		
PMD	Chevron/Ucar	24
Υδροθερμική	Batelle	40
Εκχύλιση	Kennecott	44
Επίπλευση δι' ελαίου*	Otisca	75
<i>Μετά την Καύση</i>		
Αποθείωση Καυσαερίων		32

(*) T-Process: Πρόκειται περί επιπλεύσεως, κατόπιν θραύσεως σε -15̊ m και συσσωματώσεως με πεντάνιο. Όταν απαιτείται πλήρης απομάκρυνση του θείου, η μέθοδος προκαλεί απώλεια 50% της θερμογόνου ικανότητας (που έχει συνυπολογισθεί στο κόστος).

Προτάθηκε επίσης, ένα στάδιο απομάκρυνσης των θεικών αλάτων από το νερό της διεργασίας για την, εν συνεχεία, ανακύκλωσή του. Για τη μικροβιακή απομάκρυνση του οργανικού θείου

από το γαιάνθρακα, υπάρχει ένα δεύτερο στάδιο επεξεργασίας. Οι συγγραφείς δεν παρουσίασαν στοιχεία κόστους της μεθόδου. Το προτεινόμενο διάγραμμα ροής φαίνεται στο Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9. Προτεινόμενο διάγραμμα ροής για τη βιολογική αποθείωση γαιάνθρακα ^(72,73)

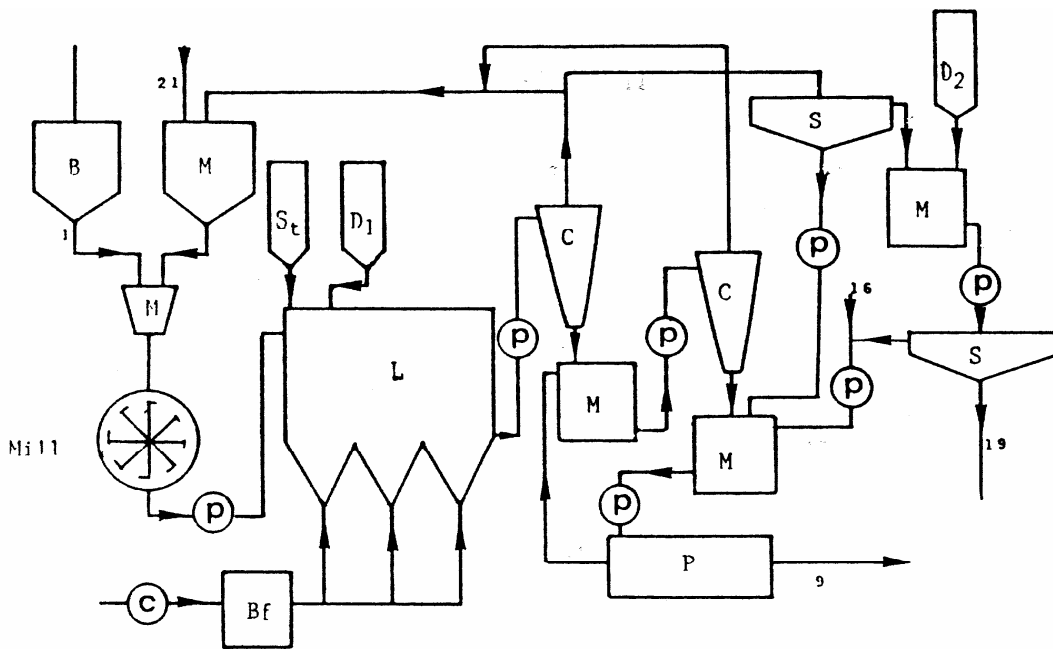
Οι McCready & Zentilli ⁽⁷³⁾ πρότειναν την εκχύλιση σε σωρούς (heap leaching) ως την οικονομικότερη και πιο εφικτή μέθοδο, εκμεταλλευόμενοι την τεχνική εμπειρία που υπάρχει από τη βιομηχανία χαλκού για αξιοποίηση αποθέσεων γαιάνθρακα υψηλού θείου, που θεωρείται απόρριμμα. Ο ερευνητής αυτοί διαπίστωσαν ότι η βακτηριακή διεργασία δεν προσφέρεται για γενική χρήση επειδή είναι πολύ αργή αλλά μελέτησαν την αποθείωση χονδρομερών τεμαχίων (>0.5mm) σε στήλες, συνθήκες οι οποίες δεν ευνόησαν την απομάκρυνση του μικροσκοπικώς διαμερισμένου πυρίτη. Η βιοεκχύλιση σε σωρούς εμφανίζει, επίσης, προβλήματα σχετικά με την παροχή οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα, τη μεταφορά μάζας και τη διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας. Η ομοιογενής αποθείωση είναι δύσκολη λόγω της δημιουργίας νεκρών χώρων (channeling), ενώ απαιτείται στενή κοκκομετρική κατανομή για την εξασφάλιση της ροής υγρού μέσα από τον σωρό χωρίς υψηλές πτώσεις πιέσεως ^(75,76).

Πολλές εργασίες ^(77,78,79,80,81,81,83,84) βασίζονται στην ιδιότητα των μικροοργανισμών να προσροφώνται κατά προτίμηση σε θειούχα ορυκτά, μετατρέποντας έτσι τις επιφάνειες πυρίτη σε υδρόφιλες εντός 15 λεπτών υπό έντονη ανάδευση. Με τον τρόπο αυτό, καθιστούν τον πυρίτη επιδεκτικό σε διαχωρισμό από το λιθάνθρακα με τεχνικές επίπλευσης με αφρό ή συσσωμάτωσης με έλαιο. Μέχρι 90% του πυρίτη απομακρύνεται από το γαιάνθρακα, ενώ τα βακτήρια δεν καταστρέφονται από τη συσσωμάτωση και ανακυκλώνονται. Η ανάπτυξη μιας τέτοιας μεθόδου θα ήταν ωφέλιμη επειδή θα μείωνε το χρόνο παραμονής από μερικές ημέρες σε λίγα λεπτά, σε σύγκριση με την πλήρη βακτηριακή οξείδωση. Προϋποθέτει, όμως, ικανοποιητική αποδέσμευση του πυρίτη με λειοτρίβηση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υπερβολικά λεπτό μέγεθος κόκκου και να καταστεί τεχνικά ανέφικτη η εφαρμογή της ⁽⁸⁵⁾.

Πρόσφατα, οι Bavarian et al. ⁽⁷⁴⁾ παρουσίασαν μια παρόμοια μέθοδο που περιελάμβανε βιοεκχύλιση και εκλεκτική συσσωμάτωση για την επίπλευση και αποθείωση ορυκτών ανθράκων υψηλού θείου. Η βιολογική οξείδωση του πυρίτη γινόταν από προσαρμοσμένα βακτήρια *T. ferrooxidans* σε αεριζόμενη στήλη (bubble column reactor). Με βάση τα κινητικά στοιχεία, ανέπτυξαν μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την απομάκρυνση πυρίτη, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη βακτηριακή προσκόλληση και την κινητική της άμεσης και έμμεσης οξείδωσης. Άλλοι ερευνητές ⁽⁸⁶⁾ προσομοίωσαν σε H/Y τη διεργασία μικροβιακής αποθείωσης με δυναμικό μοντέλο του ισοζυγίου του βακτηριακού πληθυσμού και με χρήση σύγχρονης τεχνικής on-line ελέγχου (extended Kalman filter) της παραμέτρου εξόδου (συγκέντρωση SO_4^{2-}).

Το 1986 ολοκληρώθηκε μία ολλανδική μελέτη σκοπιμότητας που απέδειξε την οικονομικότητα της PMD για βιομηχανικούς χρήστες γαιάνθρακα χαμηλού θείου. Χρησιμοποιήθηκαν τα μεγέθη κόκκου (<100μm) που τροφοδοτούνται σε εγκαταστάσεις καύσεως κονιοποιημένου γαιάνθρακα και χρόνος παραμονής 9 ημέρες, συνθήκες που κατέληξαν σε απομάκρυνση 90% του πυρίτη από τα βακτήρια *T. ferrooxidans*. Οι μελετητές κατέστρωσαν πλήρη σχεδιασμό της μεθόδου (Εικόνα 2.8) και η ανάλυση κόστους έδωσε τιμές 29.6-44.3USD και 12.6-22.2USD (1993) ανά τόννο, για εγκαταστάσεις ετήσιας δυναμικότητας 100,000 και 1,000,000 τόννων γαιάνθρακα, αντιστοίχως.

Στη Γερμανία, έχει ήδη λειτουργήσει με επιτυχία εγκατάσταση ημι-βιομηχανικής κλίμακας (pilot-plant) από τους Huber et al. ⁽⁸⁷⁾, Beyer et al. ^(88,89,90), Hone et al. ⁽⁹¹⁾ και Uhl et al. ⁽⁷⁵⁾. Η τροφοδοσία ήταν γαιάνθρακας με λόγο ανοργάνου προς οργανικό θείο 2:1, περίπου, και σχετικά υψηλή τέφρα. Χρησιμοποιήθηκαν στελέχη *T. ferrooxidans* που απομονώθηκαν από τα αντίστοιχα ανθρακωρυχεία, όπου εξορύσσεται ο επεξεργασθείς γαιάνθρακας. Η αποθείωση έλαβε χώρα σε αντιδραστήρες τύπου Pachuca, πνευματικά αναδευόμενους (air-lift) και ειδικά τροποποιημένου ώστε να μην εμποδίζεται η βακτηριακή δράση σε υψηλές πυκνότητες πολφού (μέχρι 40%). Την εγκατάσταση αποτελούσαν 3 μέρη: η τροφοδοσία θρεπτικού μέσου, η σειρά 8 βιοαντιδραστήρων με το σύστημα αερισμού και η μονάδα διαχωρισμού γαιάνθρακα / υγρού. Τα 2 πρώτα δοχεία είχαν ενωθεί για να αποτελέσουν το 1ο στάδιο και ακολουθούσαν άλλα 6 στάδια σε σειρά. Το pilot-plant λειτούργησε συνεχώς, επί 200 ημέρες, σε πυκνότητες πολφού 10-30% και μέσους χρόνους παραμονής 6 και 10 ημέρες. Η μέγιστη ταχύτητα οξείδωσης παρατηρήθηκε στο 1ο στάδιο και ήταν 0.7g/1 ανοργάνου θείου ανά ημέρα. Η συνολική απομάκρυνση πυρίτη ήταν 90% σε 10 ημέρες, ενώ μόνο στα 3 πρώτα στάδια ήταν 68% σε 5 ημέρες, απαιτώντας το 58% του όγκου αντιδραστήρα ενός σταδίου για να επιτευχθεί η ίδια μετατροπή.



B: σιλό γαιάνθρακα, M: δοχείο ανάμιξης, S_t: δοχείο καλλιέργειας εμβολιασμού, D₁: δοχείο οξέος / βάσεως για έλεγχο pH, D₁: δοχείο τροφοδοσίας ασβέστου, L: αντιδραστήρας εκχύλισης όγκου 12,500 m³, (σειρά Pachucas), C: σειρά υδροκυκλώνων, S: παχυντής, P: φιλτρόπρεσσα, B_f: αεροφυλάκιο, c: αεροσυμπιεστής (25,000m³/h), p: αντλία, Ροές: 1-γαιάνθρακας, 9-καθαρό προϊόν, 16-παροχή νερού, 19-απόρριμμα (γύψος και ιζήματα Fe³⁺ και βαρέων μετάλλων), 21-θρεπτικά άλατα.

Σχήμα 2.10. Διάγραμμα ροής εργοστασίου PMD ετήσιας δυναμικότητας 100,000 τόννων ⁽⁷¹⁾

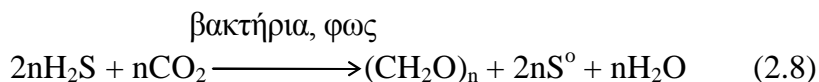
E. Μικροβιακή Αποθείωση και Αποτοξικοποίηση Αερίων

Τα αέρια διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα παράγονται κατά την επεξεργασία ή την καύση πολλών ορυκτών καυσίμων, όπως του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και του λιθάνθρακα, και κατά την αεριοποίηση υδρογονανθράκων. Οι χημικές διεργασίες αποθείωσης αυτών των αερίων (μέθοδοι Claus και Stretford-Holmes) είναι ενεργοβόρες και υψηλού κόστους. Έχουν διερευνηθεί εναλλακτικές βιοχημικές διεργασίες που βασίζονται στα αναερόβια φωτοσυνθετικά βακτήρια *Chlorobium* και *Chromatium* και στα αερόβια αυτότροφα *Thiobacillus*, τα οποία οξειδώνουν το υδρόθειο και το διοξείδιο του θείου προς στοιχειακό θείο και θειικό οξύ, αντιστοίχως, και αφομοιώνουν το διοξείδιο του άνθρακα για να συνθέσουν τον κυτταρικό τους άνθρακα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί, μαζί με τα αερόβια *Beggiatoum*, παίζουν σημαντικό ρόλο στο φυσικό κύκλο του θείου, αποθέτοντας στοιχειακό θείο με οξείδωση ηφαιστειακού και βιογενούς υδροθείου σε πολλές λίμνες του κόσμου. Παρακάτω, περιγράφονται εν συντομία οι προτεινόμενες διεργασίες και παρουσιάζονται δύο ελπιδοφόρες εφαρμογές.

1) Φωτοσυνθετικά θειοβακτήρια

Τα βακτήρια *Chromatium* και *Chlorobium*, μωβ και πράσινα, αντιστοίχως, είναι αποκλειστικά αναερόβια και φωτοαυτότροφα, δηλαδή αφομοιώνουν διοξείδιο του άνθρακα με φωτοσύνθεση. Οξειδώνουν το S²⁻, με αποτέλεσμα να αποτίθενται σφαιρίδια στοιχειακού θείου εσωκυτταρικά, από το πρώτο γένος, και κolloειδές θείο εκτός του κυττάρου από το δεύτερο.

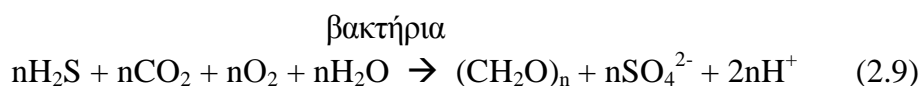
Έχει παρατηρηθεί ⁽⁹²⁾ η συμβιωτική δράση τους με τα αναγωγικά του θείου βακτήρια *Desulfonibrio*, που παράγουν υδρόθειο σε νερό κορεσμένο με CaSO₄. Τα πιο γνωστά είδη τους είναι το *Chromatium vinosum* και *Chlorobium thiosulfatophilum*. Το τελευταίο αναπτύσσεται σε τιμές pH 6-7 και θερμοκρασίες 25-30°C. Χρησιμοποιεί ανηγμένες ενώσεις θείου ως δέκτες ηλεκτρονίων για την αναερόβια φωτοσύνθεση, σύμφωνα με την αντίδραση ⁽⁹³⁾:



Το προϊόν (CH₂O)_n είναι εσωκυτταρική κοκκώδης πολυγλυκόζη, η οποία, απουσία φωτός, ζυμώνεται προς οξικό οξύ. Οι Cork et al. ⁽⁹²⁾ πρότειναν μια μικροβιακή μέθοδο απομάκρυνσης του υδροθείου και παραγωγής θείου, βασισμένη στην παραπάνω αντίδραση. Η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας είναι σημαντικό πλεονέκτημα. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και υπέρυθρος ακτινοβολία, μήκους κύματος 764 ή 840 nm.

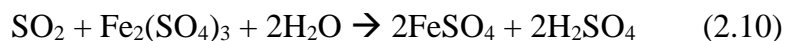
2) Θειοβάκιλλοι

Το γένος αυτό περιλαμβάνει πολλά είδη, ορισμένα από τα οποία έχουν ήδη περιγραφεί. Είναι χημολιθότροφα βακτήρια, δηλαδή λαμβάνουν την ενέργεια, που απαιτείται για την αναγωγική αφομοίωση του διοξειδίου του άνθρακα και την παραγωγή οργανικών μεταβολιτών, οξειδώνοντας τις ανηγμένες ενώσεις θείου προς θειικά ιόντα:



Τα είδη *T. thioparus* και *T. denitrificans* είναι γνωστό ότι οξειδώνουν το θείο προς εξωκυτταρικό στοιχειακό θείο. Και τα δύο αναπτύσσονται σε ουδέτερο pH (6-7) και μέτριες θερμοκρασίες (28°C περίπου). Μια μέθοδος βασισμένη σε αυτά θα είχε το πλεονέκτημα της παραγωγής εμπορεύσιμου προϊόντος (S⁰).

Μία αξιοσημείωτη ημιβιομηχανική εφαρμογή της βακτηριακής οξείδωσης λειτούργησε δοκιμαστικά σε ηλεκτρική κάμινο τήξης μολύβδου της Dowa Mining Co. (Kosaka, Ιαπωνία). Πρόκειται για την αποθείωση απαερίων με 2% διοξείδιο του θείου, χρησιμοποιώντας υγρό καθαρισμό (wet scrubbing) δια διαλύματος Fe₂(SO₄)₃, το οποίο αναπαράγεται από τα βακτήρια *T. ferrooxidans* (αντίδραση 2.3):



Μέρος του βακτηριακώς παραγομένου τρισθενούς θειικού σιδήρου ανακυκλώνεται στον πύργο πλύσης των απαερίων και το υπόλοιπο όξινο διάλυμα εξουδετερώνεται με CaCO₃, παράγοντας ιζήματα γύψου και γκαϊτίτη που διαχωρίζονται με υγρή ταξινόμηση.

Μια παρόμοια μέθοδος για την επεξεργασία αερίου πλούσιου σε υδρόθειο εφαρμόζεται ήδη από το 1984 στο εργοστάσιο της Barite Industries Co. (Kosaka, Ιαπωνία) ⁽⁹⁴⁾. Και εδώ ο καθαρισμός βασίζεται στην αντίδραση του υδροθείου με διάλυμα τρισθενούς θειικού σιδήρου, για την παραγωγή ιζήματος στοιχειακού θείου:



Μετά το διαχωρισμό στερεού - υγρού και την ανάκτηση στοιχειακού θείου, το διάλυμα FeSO_4 διοχετεύεται σε αντιδραστήρα, όπου ο *T. ferrooxidans* οξειδώνει το διασπασμένο σίδηρο προς τρισθενή και το παραγόμενο διάλυμα ανακυκλώνεται. Σύμφωνα με την τεχνική εμπειρία από την εφαρμογή της μεθόδου, επιτυγχάνεται υψηλή εξοικονόμηση ενέργειας και μείωση του κόστους στο 1/3 περίπου της συμβατικής μεθόδου απορρόφησης σε διάλυμα καυστικού νατρίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. LUNDGREN D.G. et al (1986): "Chemical reactions important in bioleaching and bioaccumulation" in EHRLICH H.L., HOLMES D.S. Eds.: "Workshop on biotechnology for the mining, metal refining and fossil fuel processing industries" Biotechnology & Bioengineering Symposium No.16, J. Wiley & Sons, New York, pp.7-22.
2. LAWRENCE R.W., BRANION R.M.R., EBNER H.G. Eds. (1985): "Fundamental and applied biohydrometallurgy" Elsevier, Amsterdam, pp.1-501.
3. BRIERLEY C.L. (1978): "Bacterial leaching" *CRC Crit. Rev. Microbiol.* **6(3)**, pp.206-262.
4. MURR L.E., TORMA A.E., BRIERLEY J.A. Eds. (1978): "Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena" Academic Press, New York, pp.1-526.
5. LUNDGREN D.G., SILVER M. (1980): "Ore leaching by bacteria" *Ann. Rev. Microbiol.* **34**, pp.263-283.
6. EHRLICH H.L., HOLMES D.S. Eds. (1986): "Workshop on biotechnology for the mining, metal refining and fossil fuel processing industries" Biotechnology & Bioengineering Symposium No.16, J. Wiley & Sons, New York, pp.1-386.

7. HUTCHINS S.R. et al (1986): "Micro-organisms in reclamation of metals" *Ann. Rev. Microbiol.* **40**, pp.311-336.
8. KARAVAİKO G.I. et al Eds. (1988): "Biogeotechnology of metals - Manual" UNEP/GKNT, Moscow, pp.1-350.
9. BRIERLEY J.A., BRIERLEY C.L. (2001). Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* **59**, pp.233-239.
10. ΑΓΑΤΖΙΝΗ-ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ Σ., ΤΖΕΦΕΡΗΣ Π. (1992): "Βιοτεχνολογία και μεταλλουργία: Χρήση μικροοργανισμών στην επεξεργασία οξειδωμένων μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών" *Ορυκτός Πλούτος* **80**, σελ.7-24.
11. TORMA A.E. (1986): "Biohydrometallurgy as an emerging technology" in EHRLICH H.L., HOLMES D.S. Eds.: "Workshop on biotechnology for the mining, metal refining and fossil fuel processing industries" Biotechnology & Bioengineering Symposium No.16, J. Wiley & Sons, New York, pp.49-63.
12. ΑΓΑΤΖΙΝΗ Σ. (1991): Επίσκεψη στους σωρούς εκχύλισης χαλκού της περιοχής Σκουριώτισσας Κύπρου.
13. HACKL R.P. (1990): "Operating a commercial-scale bioleach reactor at the Congress Gold property" *Mining Eng.* December, pp.1325-1326.
14. LAWRENCE R.W., MARCHANT P.B. (1987): "Biochemical pre-treatment in Arsenical Gold ore processing" in Arsenic Metallurgy - Fundamentals & Applications, Reddy R.G. et al Eds. TMS, pp.199-211.
15. TUOVINEN O.H., KELLY D.P. (1974): "Use of micro-organisms for the recovery of metals" *Int. Met. Rev.* **19**, Review 179, pp.21-31.
16. BRIERLEY J.A., BRIERLEY C.L., GOYAK G.M. (1985): "AMT-BIOCLAIMTM: A new wastewater treatment and metal recovery technology" in LAWRENCE R.W., BRANION R.M.R., EBNER H.G. Eds.: "Fundamental and applied biohydrometallurgy" Elsevier, Amsterdam, pp.291-304.

17. TSEZOS M., McCready R.G.L., BELL J.P. (1989): "The continuous recovery of Uranium from biologically leached solutions using immobilised biomass" *Biotech. & Bioeng.* **34**, pp.10-17.
18. CAMPBELL M.C. et al (1985): "Biotechnology for the mineral industry» *Can. Met. Q.* **24(2)**, pp.115-120.
19. ΤΣΕΖΟΣ Μ. (1989): "Εφαρμογές της βιοτεχνολογίας στην μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία για την προστασία του περιβάλλοντος "Συνέδριο: Προστασία του περιβάλλοντος στη μεταλλευτική, στη μεταλλουργία και στην τεχνολογία υλικών", Ε.Μ.Π., σελ.159-165.
20. "Studies and forecasts: Metals bioextraction" *JOM* **42(1)**, January 1990, p.30.
21. ΞΥΔΑΣ Κ. (1991): Προσωπική επικοινωνία, Ελληνική Μεταλλευτική Εταιρεία Λτδ, Κύπρος.
22. TORMA A.E. (1989): "The microbiological extraction of less common metals" *JOM* **41(6)**, pp.32-35.
23. BRIERLEY J.A. (1990): "Biotechnology for the extractive metals industry" *JOM* **42(1)**, pp.28-30.
24. CAMPBELL M.C. et al (1985): "Biotechnology for the mineral industry» *Can. Met. Q.* **24(2)**, pp.115-120.
25. ΑΔΑΜ Κ., ΤΑΞΙΑΡΧΟΥ Μ., ΣΤΕΦΑΝΑΚΗΣ Μ. (1991): "Τελική έκθεση ερευνητικού προγράμματος: Εφαρμογή της βιοεκχύλισης στην κατεργασία των χρυσοφόρων πυριτών Ολυμπιάδας" ΜΕΤΒΑ-ΠΑΒΕ 1987, 694-ΕΡΕ-103, Ιανουάριος, σελ.1-128.
26. ΤΑΞΙΑΡΧΟΥ Μ.Γ. (1991): "Εφαρμογή της βακτηριακής οξείδωσης στην κατεργασία των χρυσοφόρων πυριτών Ολυμπιάδας" Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Ε. Μ. Πολυτεχνείο.

27. PINCHES A. (1972): "The use of micro-organisms for the recovery of metals from mineral materials" Ph.D. Thesis, Department of Mineral Exploitation, University College, Cardiff.
28. RAGUSA S., MADGWICK J. (1990): "Acidophilic, iron-oxidising bacteria in mineral leaching" *Aus. J. Biotech.* 4(2), pp.109-120.
29. EYGENIKOY A. (1990): "Βιοϋδρομεταλλουργία - Καλλιέργεια μικροβίων απαραίτητων για την βιοεκχύλιση μεταλλευμάτων" Ι.Γ.Μ.Ε. Διεύθυνση Τεχνολογίας Εμπλουτισμού Μεταλλουργίας, Φεβρουάριος.
30. PECK H.D., Jr. (1968): "Energy-coupling mechanisms in chemolithotrophic bacteria" *Ann. Rev. Microbiol.* 22, pp.489-518.
31. JAWETZ E., MELNICK J.L., ADELBERG E.A. (1989): "Microbial metabolism" in *Medical Microbiology*, Appleton & Lange Eds., Prentice Hall, Norwalk, California, pp.56-79.
32. ESPEJO R.T., RUIZ P. (1987): "Growth of free and attached *Thiobacillus ferrooxidans* in ore suspension" *Biotech. & Bioeng.* 30, pp.586-592.
33. FREE M.L. et al (1991): "Bioleaching of sulphide ores - Distinguishing between direct and indirect mechanisms" paper presented at the Conference on Mineral Bioprocessing, June 16-21, Santa Barbara, California.
34. VAN ZYL, D.J.A. et al. Eds. (1988). *Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects.* SME/AIME, Littleton, Colorado.
35. CHAMBERLAIN, P.G. and POJAR, M.G. (1981). The status of gold and silver leaching operations in the United States. In: *Gold and Silver Leaching, Recovery and Economics*, Schlitt, M.J. et al. Eds. SME/AIME, Littleton, Colorado, p.3-16.
36. LI, T.M. and PLOUF, T.M. Eds. (1987). *Small Mines Development for Precious Metals.* SME/AIME, Littleton, Colorado.
37. LAWRENCE, R.W. (1994). The application of stirred-tank bioleaching for the enhancement of gold recovery from refractory ores and concentrates. In: *Proceedings*

of the 10th Annual Meeting of BIOMINET, W.D. Gould et al. Eds. CANMET Special Publication SP94-1, Ottawa, p.1-23.

38. BRIERLEY, J.A. and HILL, D.L. (1993). Biooxidation process for recovery of gold from heaps of low-grade sulfidic and carbonaceous sulfidic ore materials. US Patent Number 5246486, September 21, 1993.
39. SHUTEY-McCANN, M.L., SAWYER, F.P., LOGAN, T., SCHINDLER, A.J. and PERRY, R.M. (1997). Operation of Newmont's biooxidation demonstration facility. In: Global Exploitation of Heap Leachable Gold Deposits, D.M. Hausen Ed., TMS, Warrendale, p.75-82.
40. KOHR, W.J., GEOBIOTICS INC. (1997). Method for recovering metal values from concentrates of sulfide minerals. US Patent No. 5676733 / October 14, 1997.
41. SHUEY S. (1998). Sao Bento: Eldorado's 1 million-oz Brazilian crown jewel. *Engineering & Mining Journal*, October, p.28-32.
42. EMJ (1995). Quebrada Blanca: the first SX EW project at over 4,000m altitude. (Copper leach project in Chile). *Engineering & Mining Journal*, February 01.
43. HARRISON, V.F. et al. (1966). Leaching of uranium from Elliot Lake ore in the presence of bacteria. *Canadian Mining Journal* **87**, p.64-67.
44. FISHER, J.R. (1966). Bacterial leaching of Elliot Lake uranium ore. *CIM Bulletin* **59**, p.588-592.
45. FLETCHER, A.W. (1970). Metal winning from low-grade ore by bacterial leaching. *IMM Transactions C* **79**, p.247-252.
46. McGREGOR, R.A. (1969). Uranium dividends from bacterial leaching. *Mining Engineering* **21**, p. 54-55.
47. TUOVINEN, O.H. (1986). Acid leaching of uranium ore materials with microbial catalysis. In: Ehrlich, H.L. and Holmes, D.S., *Workshop on Biotechnology for the Mining, Metal-Refining and Fossil Fuel Processing Industries*. Biotechnology & Bioengineering Symposium No.16, John Wiley & Sons, New York, p.65-72.

48. DUNCAN, D.W. and BRUYNESTEYN, A. (1971). Enhancing bacterial activity in a uranium mine. *CIM Transactions* **74**, p.116-120.
49. WADDEN, D. and GALLANT, A. (1985). The in-place leaching of uranium at Denison Mines. *Canadian Metallurgical Quarterly* **24**, p.127-134.
50. MARCHBANK, A. (1987). Update on uranium leaching at Denison Mines. In: Proceedings of the 4th Annual Meeting of BIOMINET, R.G.L. McCready Ed. CANMET Special Publication SP87-10, Ottawa, p.3-18.
51. McCREADY R.G.L., WADDEN D., MARCHBANK A. (1986): "Nutrient requirements for the in-place leaching of Uranium by *Thiobacillus ferrooxidans*" *Hydromet.* 17, pp.61-71.
52. ΠΑΡΙΣΑΚΗΣ Γ.Κ. (1981): "Χημεία υδατικών διαλυμάτων (Αναλυτική χημεία) - Εργαστηριακά ασκήσεις" Ε. Μ. Πολυτεχνείο, σελ.72.
53. TRIMBLE R.B., EHRLICH H.L. (1968): "Bacteriology of Manganese nodules III. Reduction of MnO₂ by two strains of nodule bacteria" *Appl. Microbiol.* 16(5), pp.695-702.
54. TRIMBLE R.B., EHRLICH H.L. (1970): "Bacteriology of Manganese nodules IV. Induction of an MnO₂-reductase system in a marine *Bacillus*" *Appl. Microbiol.* 19(6), pp.966-972.
55. EHRLICH H.L. (1971): "Bacteriology of Manganese nodules V. Effect of hydrostatic pressure on bacterial oxidation of Mn(II) and reduction of MnO₂" *Appl. Microbiol.* **21(2)**, pp.306-310.
56. GHORSE W.C., EHRLICH H.L. (1974): "Effects of seawater cations and temperature on Manganese dioxide-reductase activity in a marine *Bacillus*" *Appl. Microbiol.* **28(5)**, pp.785-792.
57. ZAJIC J.E. (1969): "Microbial biogeochemistry" Academic Press, New York, pp.156-168.

58. IMAI K. (1978): "On the mechanism of bacterial leaching" in MURR L.E., TORMA A.E., BRIERLEY J.A. Eds.: "Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena" Academic Press, New York, pp.275-282.
59. KAI T., SUENAGA Y. et al (2000). Kinetic model for simultaneous leaching of zinc sulfide and manganese dioxide in the presence of iron-oxidizing bacteria. *Chemical Engineering Science* **55**, pp.3429-3436.
60. ABBRUZZESE C. et al (1990): "Biological and chemical processing of low-grade Manganese ores" *Minerals Eng.* **3(3/4)**, pp.307-318.
61. DUGAN, P.R. (1986) "Microbial desulfurization of coal and its increased monetary value" in (1), p.185-203.
62. FINNERTY, W.R. and ROBINSON, M. (1986) "Microbial desulfurization of fossil fuels: a review" in (1), p.205-221.
63. HOFFMAN, M.R., FAUST, B.C., PANDA, F.A., KOO, H.H. and TSUCHIYA, H.M. (1981) "Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis" *Applied & Environmental Microbiology* **42**(2), p.259-271.
64. SINGER, P.C. and STUMM, W. (1970) "Acidic mine drainage: the rate determining step" *Science* **167**, p.1121.
65. ANDREWS, G.F. (1989) "An examination of the kinetics of bacterial pyrite decomposition" in SCHEINER, B.J., DOYLE, F.M. and KAWATRA, S.K., eds. "Biotechnology in Minerals and Metal Processing" SME/AIME, Littleton CO, p.87-93.
66. BOOGERD, F.C., VAN DEN BEEND, C., STOELWINDER, T., BOS, P. and KUENEN, J.G. (1991) "Relative contributions of biological and chemical reactions to the overall rate of pyrite oxidation at temperatures between 30°C and 70°C" *Biotechnology & Bioengineering* **38**, p.109-115.
67. SILVERMAN, M.P., ROGOFF, M.H. and WENDER, I. (1961) "Bacterial oxidation of pyritic materials in coal" *Applied Microbiology* **9**, p.491-496.
68. SILVERMAN, M.P., ROGOFF, M.H. and WENDER, I. (1963) "Removal of pyritic sulfur from coal by bacterial action" *Fuel* **42**, p.113-124.

69. DUGAN, P.R. and APEL, W.A. (1978) "Microbiological desulfurization of coal" in *"Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena"* L.E. Murr, A.E. Torma, J.A. Brierley (eds.), Academic Press, New York, p.223-250.
70. PHELPS, R.W. (1992) "Preparation potpourri - Bywords for the 90's: process efficiency and low sulphur product" *Engineering & Mining Journal* **193**(7), July, p.42-45.
71. BOS, P., HUBER, T.F., KOS, C.H., RAS, C. and KUENEN, J.G. (1986) "A dutch feasibility study on microbial coal desulphurisation" in (2), p.129-150.
72. ANDREWS, G.F. and MACZUGA, J. (1982). "Bacterial coal desulfurization" in *Biotechnology & Bioengineering Symposium No.12*, C.D. Scott (ed.), John Wiley & Sons, New York, p.337-348. KARGI, F. and WEISSMAN, J.G. (1984) "A dynamic model for microbial removal of pyritic sulfur from coal using *Thiobacillus ferrooxidans*" *Biotechnology & Bioengineering* **26**, p.604-612.
73. DETZ, C.M. and BARVINCHAK, G. (1979) "Microbial desulfurization of coal" *Mining Congress Journal* **65**(7), p.75-86. McCREADY, R.G.L. and ZENTILLI, M. (1985) *Canadian Metallurgical Quarterly* **24**, p.135.
74. MURPHY, J., REISTENBERG, E., MAREK, D., MOHLER, R., BECK, B. and SKIDMORE, D. (1985) "Microbial desulfurization of coal by thermophilic bacteria" in *Microbiological Effects on Metallurgical Processes*, J.A. Clum, L.A. Haas (eds.), TMS/AIME, Warrendale PA, p.99-110.
75. UHL, W., HONE, H.J., BEYER, M. and KLEIN, J. (1989) "Continuous microbial desulfurization of coal - Application of a multistage slurry reactor and analysis of the interactions of microbial and chemical kinetics" *Biotechnology & Bioengineering* **34**, p.1341-1356.
76. TILLET, D.M. and MYERSON, A.S. (1987) "The removal of pyritic sulfur from coal employing *Thiobacillus ferrooxidans* in a packed column reactor" *Biotechnology & Bioengineering* **30**, p.146-150.
77. BUTLER, B.J., KEMPTON, A.G., COLEMAN, R.D. and CAPES, C.E. (1986) "The effect of particle size and pH on the removal of pyrite from coal by conditioning with bacteria followed by oil agglomeration". *Hydrometallurgy* **15**, p.325-336.

78. CAPES, C.E., McILHINNEY, A.E., SIRIANNI, A.F. and PUDDINGTON, I.E. (1973) "Bacterial oxidation in upgrading pyritic coals" *CIM Bulletin* **66**, November, p.88-91.
79. CHANG, Y.C. and MYERSON, A.S. (1982) *Biotechnology & Bioengineering* **25**, p.889.
80. KAWATRA, S.K., EISELE, T.C. and BAGLEY, S.T. (1989) "Studies of pyrite dissolution in Pachuca tanks and depression of pyrite flotation by bacteria" in SCHEINER, B.J., DOYLE, F.M. and KAWATRA, S.K., eds. "*Biotechnology in Minerals and Metal Processing*" SME/AIME, Littleton CO, p.55-62.
81. KEMPTON, A.G., MONEIB, N, MCCREADY, R.G.L. and CAPES, C.E. (1980) "Removal of pyrite from coal by conditioning with *Thiobacillus ferrooxidans* followed by oil agglomeration" *Hydrometallurgy* **5**, p.117-125.
82. McCREADY, R.G.L. and LEGALLAIS, B.P. (1984) "Selective adsorption of P-labelled *Thiobacillus ferrooxidans* in finely ground coal suspensions" *Hydrometallurgy* **12**, p.281-288.
83. POOLEY, F.D. and ATKINS, A.S. (1983) "Desulphurisation of coal using bacteria by both dump and process plant techniques" in ROSSI, G. and TORMA, A.E., eds. "*Recent Progress in Biohydrometallurgy*" A.M.S., Iglesias, p.511-526.
84. TOWNSLEY, C.C., ATKINS, A.S. and DAVIS, A.J. (1987) "Suppression of pyritic sulphur during flotation tests using the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*" *Biotechnology & Bioengineering* **30**, p.108.
85. DODDEMA, H.J. (1983) "Partial microbial oxidation of pyrite in coal followed by oil agglomeration" in ROSSI, G. and TORMA, A.E., eds. "*Recent Progress in Biohydrometallurgy*" A.M.S., Iglesias, p.467-478.
86. MEHTA, R.K., KUMAR, K.K., KANETKAR, J.S. and SCHULTZ, C.W. (1991) "Simulation and application of the extended Kalman filter to a microbial coal desulfurization process" in *Mineral Bioprocessing*, R.W. Smith, M. Misra (eds.), TMS, Warrendale PA, p. 433-451.

87. HUBER, T.F., KOSSEN, N.W.F., BOS, P. and KUENEN, J.G. (1983) "Modelling, design and scale-up of a reactor for microbial desulphurisation of coal" in ROSSI, G. and TORMA, A.E., eds. "*Recent Progress in Biohydrometallurgy*" A.M.S., Iglesias, p.279-289.
88. BEYER, M., EBNER, H.G., ASSENMACHER, H. and FRIGGE, J. (1987) "Elemental sulfur in microbiologically desulfurized coals" *Fuel* **66**, p.551-555.
89. BEYER, M., EBNER, H.G. and KLEIN, J. (1986) "Bacterial desulfurization of german hard coal" in (2), p.151-164.
90. BEYER, M., HONE, H.J. and KLEIN, J. (1988) "A multistage bioreactor for continuous desulphurisation of coal by *Thiobacillus ferrooxidans*" in *Biohydrometallurgy 1987- Proceedings of the International Symposium*, Warwick, P.R. Norris, D.P. Kelly (eds.), STL, Kew, p.514-516.
91. HONE, H.J., BEYER, M., EBNER, H.G., KLEIN, J. and JUNTGEN, H. (1987) *Chemical Engineering Technology* **10**, p.173.
92. CORK, D.J. and CUSANOVICH, M.A. (1978) "Sulfate decomposition: a microbiological process" in (4), p.207-221.
93. ΚΟΛΙΑΗΣ, Σ.Ι. (1986) "*Μικροβιολογία*" University Studio Press, Αθήνα, σελ.161.
94. IMAIZUMI, T. (1986) "Some industrial applications of inorganic microbial oxidation in Japan" in (1), p.363-371.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΘΕΩΡΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η καταβύθιση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες της υδρομεταλλουργίας, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παραγωγή μεταλλικών ενώσεων ή μετάλλων από διαλύματα, τον καθαρισμό διαλυμάτων από ανεπιθύμητα συστατικά και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Καταβύθιση ονομάζεται, γενικά, ο σχηματισμός μίας στερεάς φάσης (άμορφης ή κρυσταλλικής), από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Ένα τέτοιο διάλυμα ονομάζεται υπέρκορο στο συγκεκριμένο συστατικό. Κατάσταση υπερκορεσμού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- α. με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού,
- β. με εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και
- γ. με χημική αντίδραση, κατόπιν προσθήκης στο διάλυμα καταλλήλου χημικού αντιδραστηρίου.

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων με τους δύο πρώτους τρόπους αναφέρεται στη βιβλιογραφία ειδικότερα ως κρυστάλλωση (crystallisation), ενώ ο σχηματισμός στερεών μετά από χημική αντίδραση αναφέρεται ως καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (precipitation). Ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τον όρο 'κρυστάλλωση', και για τις τρεις περιπτώσεις, για διαλύματα με χαμηλό βαθμό υπερκορεσμού και τον όρο 'καταβύθιση' για διαλύματα με υψηλό βαθμό υπερκορεσμού^(1,2).

Όλες οι διεργασίες χημικής καταβύθισης περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια:

- α. Επίτευξη κατάστασης υπερκορεσμού,
- β. Σχηματισμό κρυσταλλικών πυρήνων ή πυρηνοποίηση και
- γ. Ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Οι παραπάνω διεργασίες θεωρούνται ότι μπορούν να λάβουν χώρα κατά διαδοχικά στάδια ή ταυτοχρόνως.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται συνοπτική θεωρητική ανασκόπηση των μηχανισμών της χημικής καταβύθισης, της κινητικής της, καθώς επίσης και της επίδρασης των συνθηκών καταβύθισης στο μέγεθος και τα χαρακτηριστικά των παραγομένων κρυστάλλων.

3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

3.2.1 Υπερκορεσμός

Ένα διάλυμα το οποίο ευρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με μία στερεά φάση ονομάζεται κορεσμένο ως προς τη φάση αυτή. Ένα διάλυμα ευρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού, όταν η συγκέντρωση ενός συστατικού του υπερβαίνει τη συγκέντρωση κορεσμού. Σε δεδομένο διάλυμα, ο υπερκορεσμός εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι η ωθούσα δύναμη της καταβύθισης. Οι πιο συνήθεις εκφράσεις της κατάστασης υπερκορεσμού είναι η ωθούσα δύναμη της συγκέντρωσης ή απόλυτος υπερκορεσμός (ΔC), ο λόγος υπερκορεσμού (S), ο σχετικός υπερκορεσμός (σ) και το ποσοστό υπερκορεσμού (100σ). Οι παραπάνω ποσότητες εκφράζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\Delta C = c - c^* \quad (3-1)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (3-2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (3-3)$$

όπου: c είναι η συγκέντρωση της εν διαλύσει ουσίας που σχηματίζει το ίζημα και c^* η συγκέντρωση κορεσμού της ουσίας, η οποία καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας του ιζήματος σε δεδομένη θερμοκρασία.

Ο σχετικός υπερκορεσμός θεωρείται η ωθούσα δύναμη για το σχηματισμό πυρήνων, ενώ ο απόλυτος υπερκορεσμός η ωθούσα δύναμη για την ανάπτυξη (αύξηση του μεγέθους) των κρυστάλλων. Η τιμή του σχετικού υπερκορεσμού είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος στη διεργασία της χημικής καταβύθισης, διότι επηρεάζει την κοκκομετρία του παραγομένου ιζήματος και τη φάση η οποία καταβυθίζεται⁽¹⁻³⁾.

Υψηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού προκαλεί υψηλό ρυθμό πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυάριθμων και μικρού μεγέθους πυρήνων, οι οποίοι, εν συνεχεία, οδηγούν στο σχηματισμό λεπτοκρυσταλλικών ιζημάτων, τα οποία είναι, γενικώς, ανεπιθύμητα. Επίσης, σε τέτοιες συνθήκες είναι δυνατόν να καταβυθισθούν μετασταθείς φάσεις. Ο σχηματισμός μετασταθών φάσεων ακολουθεί τον κανόνα του Stranski, σύμφωνα με τον οποίο προηγείται η πυρηνογένεση σχετικώς ασταθών φάσεων, οι οποίες με

αναδιάλυση και ανακρυστάλλωση μετατρέπονται στις θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις σε δεδομένες συνθήκες⁽¹⁾.

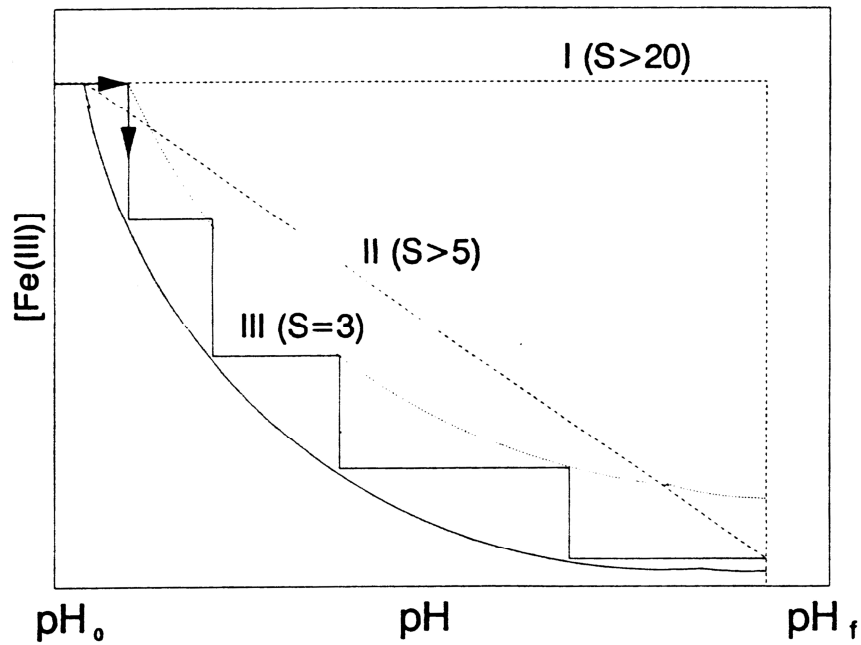
Εκτός από τη θερμοκρασία, ο υπερκορεσμός, εξαρτάται και από τη διαφορά μεταξύ της ολικής ενέργειας ενυδάτωσης των καταβυθιζομένων ιόντων και του αθροίσματος της ενέργειας πλέγματος (lattice energy) και της επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων του ιζήματος. Κρύσταλλοι με μεγάλη επιφανειακή τάση και μεγάλο μοριακό βάρος έχουν γενικώς έντονη τάση να σχηματίζουν υπέρκορα διαλύματα⁽¹⁾.

Συνθήκες καταβύθισης οι οποίες διατηρούν χαμηλή την τιμή του σχετικού υπερκορεσμού, κατά τη φάση της πυρηνοποίησης, εξασφαλίζουν το σχηματισμό καλώς ανεπτυγμένων κρυστάλλων. Τέτοιες συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν είτε με σταδιακό και αργό ρυθμό προσθήκης του μέσου καταβύθισης είτε με τη θέρμανση του διαλύματος, ώστε να αυξηθεί η τιμή της συγκέντρωσης κορεσμού, c^* . Άλλοι τρόποι ελέγχου της τιμής του σχετικού υπερκορεσμού, είναι οι ακόλουθοι:

- α. Με συμπλοκοποίηση του προς καταβύθιση στοιχείου (κυρίως μετάλλου) και σταδιακή αποσύνθεση του συμπλόκου,
- β. Με αραίωση του διαλύματος καταβύθισης,
- γ. Με έλεγχο του δυναμικού οξειδοαναγωγής, στην περίπτωση που η αντίδραση καταβύθισης είναι οξειδοαναγωγική και
- δ. Με σταδιακή εξουδετέρωση του διαλύματος καταβύθισης, δια της βαθμιαίας αύξησης της τιμής του pH, στις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση εξαρτάται από το pH^(1,3-5).

Παράδειγμα ελέγχου του λόγου υπερκορεσμού αποτελεί η υδρολυτική καταβύθιση μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Γενικώς, τα υδροξείδια των μετάλλων παρουσιάζουν την τάση, σε συνθήκες υψηλού υπερκορεσμού, σχηματισμού αμόρφων ιζημάτων. Η τάση αυτή μπορεί να ανασχεθεί με τη διατήρηση του λόγου υπερκορεσμού του διαλύματος σε χαμηλές τιμές. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η καμπύλη διαλυτότητας του FeOOH, η οποία ορίζει τις συγκεντρώσεις κορεσμού του Fe³⁺, συναρτήσει του pH του διαλύματος σε δεδομένη θερμοκρασία. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται οι ακόλουθοι τρεις τρόποι καταβύθισης του FeOOH:

- α. Με ταχεία εξουδετέρωση του διαλύματος δια της προσθήκης κάποιας βάσεως, χωρίς πρακτικά να ελέγχεται ο υπερκορεσμός (μέθοδος I). Στις συνθήκες αυτές, η καταβύθιση γίνεται ταχύτατα, σε συνθήκες πολύ υψηλών τιμών υπερκορεσμού ($S > 20$), με αποτέλεσμα το σχηματισμό αμόρφου ιζήματος με υψηλή ειδική επιφάνεια.
- β. Με σταθερό και αργό ρυθμό εξουδετέρωσης του διαλύματος, ο οποίος συνδυάζεται μάλιστα με ανακύκλωση του παραγομένου ιζήματος (μέθοδος II). Σε αυτές τις συνθήκες ο υπερκορεσμός λαμβάνει χαμηλότερες τιμές ($S > 5$) και το παραγόμενο ίζημα είναι περισσότερο κρυσταλλικό, με μεγαλύτερη μέση τιμή κόκκου και χαμηλότερη ειδική επιφάνεια.



υπερκορεσμού του διαλύματος (μέθοδος III) και διατήρησή του, κατά το δυνατόν, σε σταθερή, χαμηλή τιμή ($S=3$). Αυτό επιτυγχάνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1,

Σχήμα 3.1: Καμπύλη διαλυτότητας του $FeOOH$, συναρτήσει του pH του διαλύματος⁽⁵⁾

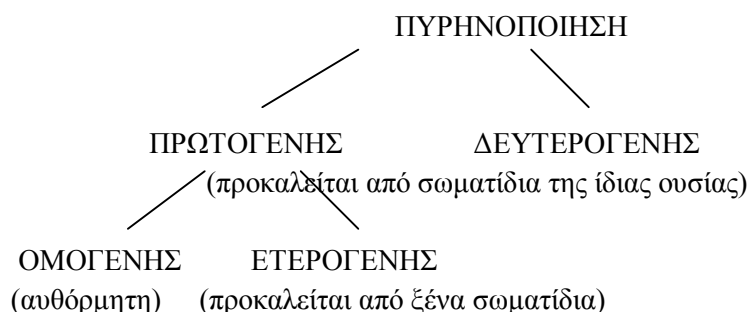
με τη σταδιακή αύξηση της τιμής του pH δια διαδοχικών βημάτων. Το αποτέλεσμα είναι η λήψη περισσότερου κρυσταλλικού προϊόντος, με χαμηλή ειδική επιφάνεια.

Η διατήρηση του υπερκορεσμού, κατά την καταβύθιση ενός μετάλλου, σε χαμηλές τιμές έχει μεγάλη σημασία για τη βιομηχανία, καθώς με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η λήψη αμόρφων ιζήματων μεγάλου όγκου, τα οποία έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά, υψηλή υγρασία και κακές ιδιότητες καθίζησης και διήθησης.

3.2.2 Πυρηνοποίηση

Την κατάσταση υπερκορεσμού ενός διαλύματος ακολουθεί η καταβύθιση στερεάς φάσης, η οποία, όπως ήδη αναφέρθηκε, περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των αρχικώς σχηματισθέντων πυρήνων σε κρυστάλλους. Αυτά τα δύο στάδια της καταβύθισης είναι συνήθως μη διακριτά μεταξύ τους, καθώς λαμβάνουν χώρα, πρακτικώς, ταυτόχρονα.

Πυρηνοποίηση καλείται η διεργασία σχηματισμού στο διάλυμα καταβύθισης υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων, τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης, φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, οφειλόμενη στον υψηλό βαθμό υπερκορεσμού και ονομάζεται ομογενής ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων και ονομάζεται ετερογενής. Στην περίπτωση που η πυρηνοποίηση οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων της ίδιας ουσίας ονομάζεται δευτερογενής⁽¹⁻⁴⁾. Συνοπτικά, η πυρηνοποίηση χωρίζεται στα παρακάτω είδη:



A. Ομογενής πυρηνοποίηση

Ο τρόπος με τον οποίον σχηματίζεται ένας κρυσταλλικός πυρήνας σε ένα ομογενές σύστημα δεν είναι ακόμα γνωστός με αρκετή ακρίβεια. Ο πιθανότερος μηχανισμός ομογενούς πυρηνοποίησης περιλαμβάνει την ένωση μορίων ή ιόντων, έως ότου σχηματισθούν σταθεροί πυρήνες με συγκεκριμένο μέγεθος, οι οποίοι δεν αναδιαλύονται. Τέτοια κέντρα κρυστάλλωσης, τα οποία αποτελούνται από μερικές δεκάδες έως και μερικές εκατοντάδες μορίων ή ιόντων, ονομάζονται κρίσιμοι πυρήνες. Η δομή αυτών των πυρήνων δεν είναι πλήρως γνωστή. Σύμφωνα με μία υπόθεση, έχουν τη δομή υπομικροσκοπικών κρυστάλλων με καθορισμένες επιφάνειες, ενώ, σύμφωνα με άλλη, τα μόρια τους δεν είναι

προσανατολισμένα και η φυσική τους κατάσταση δε διαφέρει σημαντικά από αυτή του διαλύματος.

Κατά τη φάση της πυρηνογένεσης, η μετάβαση από την υγρή φάση στη στερεά φάση συνοδεύεται από μία σταδιακή μείωση της κινητικότητας των μορίων και, επομένως, από μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Επίσης, κατά το σχηματισμό ενός πυρήνα απαιτείται, η κατανάλωση ενέργειας για το σχηματισμό στερεάς επιφάνειας. Επομένως, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , λόγω του σχηματισμού ενός πυρήνα δίδεται από το άθροισμα δύο όρων, εκ των οποίων ο ένας εκφράζει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας λόγω της δημιουργίας μιας νέας φάσης και ο δεύτερος τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας λόγω της δημιουργίας μίας νέας διεπιφάνειας.

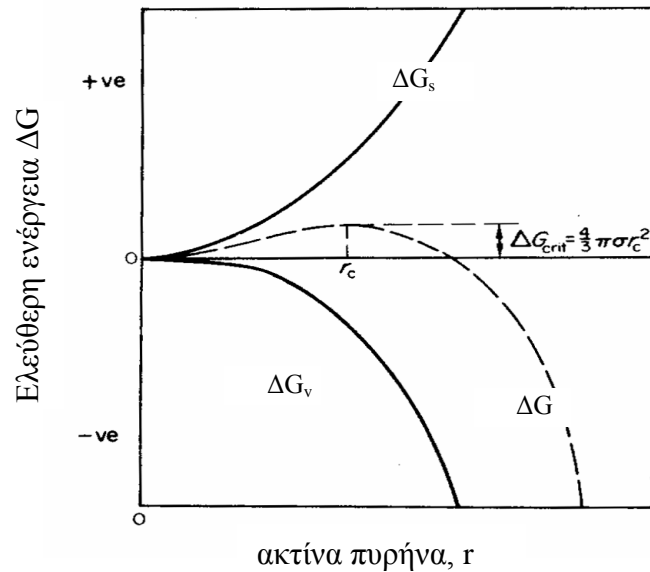
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (3-4)$$

όπου: ΔG_s (θετική ποσότητα), είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, λόγω σχηματισμού της στερεάς επιφάνειας του πυρήνα και ΔG_v (αρνητική ποσότητα) είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, λόγω της μετάβασης από την υγρή φάση στη στερεά φάση.

Εάν θεωρηθεί ότι το σχήμα των πυρήνων είναι σφαιρικό με ακτίνα, r , τότε η σχέση (3-4) μπορεί να μετασχηματισθεί ως ακολούθως:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (3-5)$$

όπου: r , η ακτίνα του πυρήνα, σ^* , η ειδική επιφανειακή ενέργεια και ΔG_v , η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου, κατά το μετασχηματισμό φάσης. Οι δύο όροι της εξίσωσης (3-5) είναι αντιθέτου προσήμου και μεταβάλλονται διαφορετικά σε σχέση με την ακτίνα r του πυρήνα. Η τιμή, επομένως, της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού ενός σφαιρικού πυρήνα ακτίνας r λαμβάνει μία μέγιστη τιμή, η οποία αντιστοιχεί στο κρίσιμο μέγεθος πυρήνα με ακτίνα r_c . Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της τιμής των ΔG , ΔG_s και ΔG_v συναρτήσει της ακτίνας, r , του πυρήνα, σύμφωνα με την εξίσωση (3-5).



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας για την πυρηνογένεση συναρτήσει του μεγέθους του πυρήνα

Η μέγιστη τιμή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG_{crit} , αντιστοιχεί στο κρίσιμο μέγεθος του πυρήνα, r_c , και μπορεί να υπολογισθεί θέτοντας $\frac{dG}{dr} = 0$ όπως φαίνεται στην ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dG}{dr} = 8\pi r \sigma + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0 \quad (3-6)$$

επομένως, $r_c = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v}$ (3-7)

Από τις εξισώσεις (3-5) και (3-7) υπολογίζεται η μέγιστη τιμή ΔG_{crit} , όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4\pi \sigma r_c^2}{3} \quad (3-8)$$

Η συμπεριφορά ενός πυρήνα σε ένα υπερκορεσμένο διάλυμα εξαρτάται από το μέγεθός του. Οι σχηματιζόμενοι πυρήνες είναι δυνατόν είτε να αναπτυχθούν σε κρυστάλλους, είτε να αναδιαλυθούν, καταλήγοντας, όμως, σε κάθε περίπτωση, σε μείωση της ελεύθερης ενέργειάς τους. Το κρίσιμο μέγεθος, r_c αντιπροσωπεύει, επομένως, το ελάχιστο μέγεθος ενός σταθερού πυρήνα. Πυρήνες με μέγεθος μικρότερο από r_c , θα αναδιαλυθούν, ώστε να μειωθεί η ελεύθερη ενέργειά τους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1. Για τον ίδιο λόγο, πυρήνες με μέγεθος μεγαλύτερο από r_c θα συνεχίσουν να αναπτύσσονται.

Ο ρυθμός της ομογενούς πυρηνογένεσης J , δηλαδή ο αριθμός των πυρήνων ανά μονάδα χρόνου και όγκου, δίδεται, κατ' αναλογία προς την κινητική των χημικών αντιδράσεων, από την εξίσωση:

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right) \quad (3-9)$$

όπου A είναι η σταθερά της πυρηνοποίησης,
 k είναι η σταθερά του Boltzmann,
 ΔG είναι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του πυρήνα,
 T είναι η απόλυτη θερμοκρασία.

Έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός πυρηνογένεσης μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 u^2}{3K^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (3-10)$$

όπου, σ , η διεπιφανειακή τάση υγρού/σωματιδίου, u , ο μοριακός όγκος του στερεού και S , ο λόγος υπερκορεσμού.

Από την παραπάνω εξίσωση έπεται ότι ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι ανάλογος της θερμοκρασίας (T), και του υπερκορεσμού $(\ln S)^2$ και αντιστρόφως ανάλογος της επιφανειακής τάσης (σ^3). Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της εξίσωσης (3-10), όπου φαίνεται ότι, μετά από μία τιμή του λόγου υπερκορεσμού, η οποία ονομάζεται κρίσιμη, παρατηρείται ταχύτατη αύξηση της ταχύτητας πυρηνοποίησης.

Αντί της εξίσωσης (3-9), στην πράξη χρησιμοποιούνται εμπειρικές εξισώσεις, οι οποίες λαμβάνουν υπόψη και την ετερογενή και τη δευτερογενή πυρηνογένεση. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός πυρηνογένεσης, μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση:

$$J = k_N \Delta C A \quad (3-11)$$

όπου: k είναι η σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία,
 ΔC είναι ο απόλυτος υπερκορεσμός,
 A είναι η σταθερά της πυρηνογένεσης, η οποία είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ρυθμού πυρηνοποίησης συναρτήσει του υπερκορεσμού

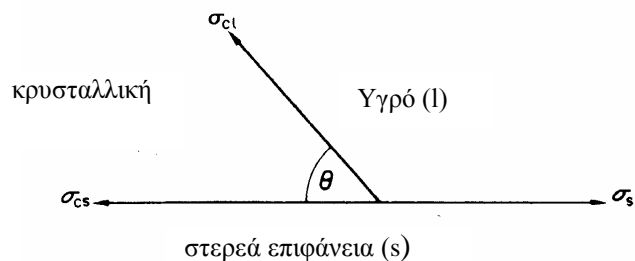
B. Ετερογενής πυρηνοποίηση

Η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι ο σχηματισμός πυρήνων επάνω σε ξένες επιφάνειες και λαμβάνει χώρα όταν η διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στην ξένη επιφάνεια και στη σχηματιζόμενη φάση είναι μικρότερη από τη διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στη σχηματιζόμενη φάση και το διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή, η ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, κατά το σχηματισμό του πυρήνα, είναι μικρότερη απ'ό,τι κατά την ομογενή πυρηνοποίηση. Εάν ΔG_{crit} είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για το σχηματισμό ενός πυρήνα με κρίσιμο μέγεθος για ετερογενή πυρηνοποίηση και ΔG^*_{crit} η αντίστοιχη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για ομογενή πυρηνοποίηση, τότε ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G_{crit} = \phi \Delta G^*_{crit} \quad (3-12)$$

όπου ϕ , παράγοντας με μέγεθος μικρότερο της μονάδας.

Η διεπιφανειακή τάση, σ , όπως σημειώθηκε παραπάνω, είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που ελέγχουν τη διεργασία της ετερογενούς πυρηνοποίησης. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα διεπιφανειακής ενέργειας για τρεις φάσεις οι οποίες ευρίσκονται σε επαφή.



Σχήμα 3.4: Επιφανειακές τάσεις στα όρια μεταξύ τριών φάσεων (δύο στερεών και ενός υγρού)

Οι τρεις διεπιφανειακές τάσεις είναι οι σ_{cl} (μεταξύ της κρυσταλλικής στερεάς φάσης και του περιβάλλοντος διαλύτη), σ_{sl} (μεταξύ της ξένης στερεάς επιφάνειας και του περιβάλλοντος διαλύτη) και σ_{cs} (μεταξύ της στερεάς κρυσταλλικής φάσης και της ξένης στερεάς επιφάνειας). Η ανάλυση των παραπάνω τάσεων κατά την οριζόντια διεύθυνση δίδει τη σχέση:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{cs} + \sigma_{cl} \cos \theta \quad (3-13)$$

Η γωνία θ είναι η γωνία επαφής μεταξύ της κρυσταλλικής φάσης και της στερεάς επιφάνειας, και αντιστοιχεί στη γωνία διαβροχής (angle of wetting) σ' ένα σύστημα υγρού – στερεού. Ο παράγοντας ϕ της εξίσωσης (3-12) αποδεικνύεται ότι μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση:

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3-14)$$

Επομένως, όταν $\theta=180^\circ$, η σχέση (3-12) γίνεται $\Delta G_{crit} = \Delta G_{crit}$, όταν $0^\circ < \theta < 180^\circ$, $\Delta G_{crit} < \Delta G_{crit}$ και όταν $\theta = 0^\circ$, $\Delta G_{crit} = 0$. Στην πρώτη περίπτωση, στην οποία υφίσταται πλήρης έλλειψη επιφανειακής έλξης μεταξύ των δύο στερεών σωμάτων (κατάσταση αντίστοιχη της πλήρους έλλειψης διαβρεκτικότητας σε ένα σύστημα υγρού – στερεού), η ελεύθερη ενέργεια πυρηνοποίησης είναι ίση με την αντίστοιχη της ομογενούς πυρηνοποίησης. Η δεύτερη περίπτωση, στην οποία υπάρχει μερική έλξη των δύο στερεών (αντίστοιχη της μερικής διαβρεκτικότητας σε ένα σύστημα υγρού – στερεού), η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του πυρήνα είναι μικρότερη απ'ό,τι κατά την ομογενή πυρηνοποίηση. Τέλος, στην τρίτη περίπτωση, όπου υπάρχει πλήρης έλξη των δύο επιφανειών (αντίστοιχη της πλήρους διαβρεκτικότητας υγρού – στερεού), όλοι οι πυρήνες σχηματίζονται ετερογενώς.

Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι ο ρυθμός πυρηνοποίησης επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία ξένων στερεών σωμάτων στο σύστημα καταβύθισης. Ένας σημαντικός παράγον κατά την ετερογενή πυρηνοποίηση είναι το μέγεθος των 'ετεροπυρήνων'. Έχει υπολογισθεί ότι σε υγρά διαλύματα το ευνοϊκότερο για την πυρηνοποίηση μέγεθος τέτοιων στερεών σωμάτων είναι μεταξύ 0,1 μm έως 1 μm . Αρκετά συχνά, μάλιστα, τέτοιοι κρυσταλλικοί κόκκοι χρησιμοποιούνται ως 'φύτρα'^(1,4,6).

Γ. Δευτερογενής πυρηνοποίηση

Δευτερογενής ονομάζεται κάθε μορφή πυρηνοποίησης η οποία οφείλεται στην προγενέστερη παρουσία κρυσταλλικών κόκκων της προς καταβύθιση ουσίας. Οι κόκκοι αυτοί χρησιμεύουν ως κέντρα κρυστάλλωσης (φύτρα) και η παρουσία τους στους

βιομηχανικούς κρυσταλλωτήρες είναι πολύ συνηθισμένη. Οι μηχανισμοί της δευτερογενούς πυρηνοποίησης διαφέρουν μεταξύ τους, ανάλογα με τις συνθήκες καταβύθισης. Σε περίπτωση προσθήκης φύτρων, δευτερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να συμβεί λόγω απόσπασης μικρών τεμαχίων από την επιφάνεια των φύτρων ή σε κρυστάλλους οι οποίοι αναπτύσσονται δενδριτικά λόγω αποκοπής βελονών των δενδριτών. Τέλος, ως ο σημαντικότερος μηχανισμός αναφέρεται η πυρηνογένεση επαφής. Πυρηνογένεση επαφής λαμβάνει χώρα όταν, κατά τη σύγκρουση ενός τεμαχίου με τα τοιχώματα του δοχείου ή με τον αναδευτήρα, τμήματα των κόκκων αποκολλώνται και σχηματίζουν νέους πυρήνες⁽¹⁾.

3.2.3 Ανάπτυξη των κρυστάλλων

Μετά το σχηματισμό πυρήνων με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, αρχίζει η ανάπτυξή τους σε κρυστάλλους. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις βασικές θεωρίες οι οποίες επιχειρούν να περιγράψουν το μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτές είναι η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας, η θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης και η θεωρία της διάχυσης, οι οποίες περιγράφονται, συνοπτικά, παρακάτω.

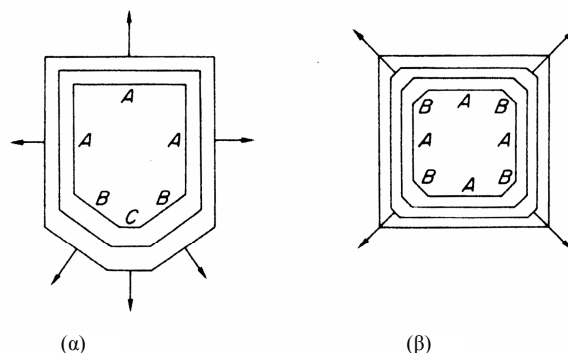
I. Θεωρία της επιφανειακής ενέργειας

Η βασική αρχή της θεωρίας της επιφανειακής ενέργειας είναι ότι η ολική ελεύθερη ενέργεια ενός κρυστάλλου, ο οποίος ευρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι, για δεδομένο όγκο, η ελάχιστη δυνατή. Εάν υποθεθεί για έναν κρύσταλλο ότι η ανά μονάδα όγκου ελεύθερη ενέργεια είναι σταθερή τότε ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\sum_1^n a_i g_i = \text{min imum} \quad (3-15)$$

όπου a_i είναι το εμβαδόν της i κρυσταλλικής επιφάνειας και g_i , η ελεύθερη ενέργεια της i κρυσταλλικής επιφάνειας. Επομένως, ένας κρύσταλλος, ο οποίος ευρίσκεται σε ένα υπέρκορο διάλυμα, αναπτύσσεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχει την ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου, όπως και το σχήμα του σε κατάσταση ισορροπίας, σχετίζεται με τις ελεύθερες ενέργειες των επιφανειών του. Έχει αποδειχθεί ότι η ελεύθερη ενέργεια μίας κρυσταλλικής επιφάνειας και η ταχύτητα ανάπτυξης της είναι αντιστρόφως ανάλογες της πυκνότητας πλέγματός της. Κατά συνέπεια, επιφάνειες με χαμηλή πυκνότητα πλέγματος θα αναπτύσσονται ταχύτερα. Στο Σχήμα 3.5α φαίνεται η ιδεατή περίπτωση ενός κρυστάλλου, ο οποίος διατηρεί το γεωμετρικό του σχήμα, καθώς αναπτύσσεται. Όπως αναμένεται, οι τρεις επιφάνειες Α, οι οποίες έχουν ίσο εμβαδόν θα αναπτύσσονται με την ίδια ταχύτητα, αλλά πιο αργά σε σχέση με τις επιφάνειες Β και C, οι οποίες έχουν μικρότερο εμβαδόν. Στην πράξη, οι κρύσταλλοι κατά την ανάπτυξη τους δε διατηρούν το αρχικό γεωμετρικό σχήμα τους, καθώς οι επιφάνειες με τις μεγαλύτερες ταχύτητες ανάπτυξης εξαφανίζονται. Στην περίπτωση αυτή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα

3.5β, οι επιφάνειες με το μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης επικρατούν και δίνουν τη τελική μορφή του κρυστάλλου.



Σχήμα 3.5: Σχηματική παράσταση ανάπτυξης κρυστάλλου με (α) διατήρηση του αρχικού του σχήματος και (β) χωρίς διατήρηση του αρχικού του σχήματος.

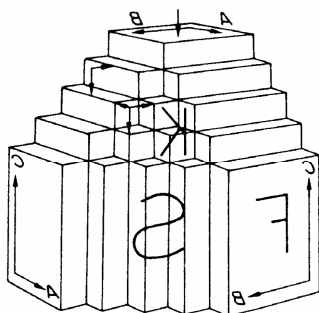
Η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας δεν έχει τύχει γενικής αποδοχής από τους ερευνητές, διότι αφενός δεν υποστηρίζεται από επαρκή πειραματικά δεδομένα και αφετέρου διότι έχει αποτύχει να εξηγήσει την επίδραση του υπερκορεσμού στην ανάπτυξη των κρυστάλλων^(1,4,5).

II. Θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης

Η βασική αρχή της θεωρίας αυτής στηρίζεται στην ύπαρξη μίας στοιβάδας προσρόφησης στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου εντός διαλύματος, η οποία αποτελείται από μονάδες κρυστάλλωσης (άτομα, μόρια ή ιόντα) του καταβυθιζομένου στερεού. Όταν αυτά τα μόρια ή άτομα φθάνουν στην κρυσταλλική επιφάνεια δε συνδέονται αμέσως με το πλέγμα του κρυστάλλου, αλλά σχηματίζουν ένα χαλαρώς προσροφημένο στρώμα, το οποίο ευρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με το υπόλοιπο διάλυμα. Το στρώμα αυτό, του οποίου το πάχος δε ξεπερνά τα 10nm, παίζει ένα ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου.

Οι μονάδες κρυστάλλωσης συνδέονται με το κρυσταλλικό πλέγμα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπου οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες. Οι θέσεις αυτές ονομάζονται ενεργά κέντρα και αποτελούν τις περιοχές στις οποίες διαχέονται επιφανειακά οι μονάδες κρυστάλλωσης και σχηματίζουν επιφανειακούς, δισδιάστατους, όπως συνήθως ονομάζονται, πυρήνες. Η ανάπτυξη με τον τρόπο αυτό γίνεται, σταδιακά, με τη δημιουργία επαλλήλων στρωμάτων. Όταν η κρυσταλλική ανάπτυξη οφείλεται στο σχηματισμό ενός επιφανειακού πυρήνα, ονομάζεται μονοπυρηνική ενώ, όταν οφείλεται στον ταυτόχρονο σχηματισμό πολλών νέων πυρήνων, ονομάζεται πολυπυρηνική. Η μονοπυρηνική επιφανειακή πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού, ενώ η πολυπυρηνική σε υψηλότερες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, οι θέσεις στις οποίες μπορεί να προσκολληθεί ένα άτομο ή μόριο είναι τριών ειδών. Οι επίπεδες, οι βαθμωτές και οι πλήρεις. Σύμφωνα με τη θεωρία του Stranski, η πιθανότητα ανάπτυξης ενός κρυστάλλου είναι η

μεγίστη στα σημεία εκείνα της επιφανείας του, όπου η δομική μονάδα σχηματίζει με το κρυσταλλικό πλέγμα ισχυρότερους δεσμούς. Τέτοια σημεία εντοπίζονται σε εσοχές της κρυσταλλικής επιφάνειας και σε βαθμίδες, οι οποίες δημιουργούνται κατά το σχηματισμό των δυσδιάστατων πυρήνων. Έχει αποδειχθεί, ότι σε πλήρεις και βαθμωτές θέσεις, οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες, σε σχέση με τις αντίστοιχες δυνάμεις σε θέσεις επίπεδες και επομένως, εκεί παρατηρείται ταχύτερη κρυσταλλική ανάπτυξη.



Σχήμα 3.6: Υποθετικός τρισδιάστατος κρύσταλλος, όπου διακρίνονται τρία είδη θέσεων προσκόλλησης νέων τεμαχίων στον κρύσταλλο: οι επίπεδες (Flat), F, οι βαθμωτές (Step), S, και οι πλήρεις (Kink), K.^(1,3)

Ο παραπάνω μηχανισμός ανάπτυξης κατά στρώματα, με επιφανειακή πυρηνογένεση, αδυνατούσε να ερμηνεύσει την ανάπτυξη κρυστάλλων σε διαλύματα με πολύ χαμηλές τιμές υπερκορεσμού (χαμηλότερες από 2). Για τις περιπτώσεις αυτές, προτάθηκε η θεωρία των Burton, Cabrera και Frank, σύμφωνα με την οποία ο κρύσταλλος αναπτύσσεται μέσω μίας κοχλιωτής διαταραχής. Η διαταραχή αυτή συνίσταται σε μία γραμμή ελαττώματος που διαχωρίζει ένα μέρος του κρυστάλλου που έχει ολισθήσει από ένα άλλο που παραμένει σταθερό. Ο μηχανισμός αυτός προβλέπει ότι η ανάπτυξη ξεκινά από την κοχλιωτή διαταραχή και εξελίσσεται σπειροειδώς με διατήρηση της αρχικής διαταραχής, στο βήμα της οποίας προστίθενται συνεχώς νέα μόρια ή άτομα^(1,4,6).

III. Θεωρία της διάχυσης

Η θεωρία της διάχυσης εφαρμόζονται, ως επί το πλείστον, για τις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού με υψηλούς ρυθμούς πυρηνοποίησης.

Σύμφωνα με τον Nernst, μία αναπτυσσόμενη κρυσταλλική επιφάνεια καλύπτεται από μία ακίνητη υγρή στοιβάδα, μέσω της οποίας διαχέονται τα μόρια της καταβυθιζομένης ουσίας. Το πάχος αυτής της στοιβάδας εξαρτάται από το ρυθμό ανάδευσης του συστήματος και μπορεί να κυμανθεί από 20 – 150 μm , ενώ, για πολύ έντονη ανάδευση, μπορεί να

εξαλειφθεί. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, ο οποίος είναι ίσος με το ρυθμό ανάπτυξης της κρυσταλλικής επιφάνειας, εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c^*) \quad (3-16)$$

όπου:

m είναι η μάζα του στερεού που αποτίθεται σε χρόνο t ,

A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του κρυστάλλου,

C είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα,

c^* είναι η συγκέντρωση κορεσμού,

D είναι ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας και

Δ είναι το μήκος της στοιβάδας διάχυσης.

Ο παραπάνω μηχανισμός τροποποιήθηκε από τους Berthoud και Valetton, οι οποίοι διέκριναν δύο στάδια κατά την απόθεση μίας ουσίας σε κρυσταλλική επιφάνεια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη διάχυση μονάδων κρυστάλλωσης της ουσίας από τον κύριο όγκο του διαλύματος στη στερεά επιφάνεια και το δεύτερο την 'αντίδραση' των μορίων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Η μεταφορά μάζας για τα δύο αυτά στάδια εκφράζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{dm}{dt} = K_d A(c - c_i) \quad (\text{Διάχυση}) \quad (3-17)$$

$$\frac{dm}{dt} = K_r A(c - c^*) \quad (\text{Αντίδραση}) \quad (3-18)$$

όπου:

K_d είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας με διάχυση,

K_r είναι η σταθερά για την αντίδραση στην επιφάνεια του κρυστάλλου και

c_i είναι η συγκέντρωση της ουσίας στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος.

Οι εξισώσεις (3-17) και (3-18) δεν είναι εύκολο να χρησιμοποιηθούν στην πράξη, διότι περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια, οι οποίες είναι δύσκολο να μετρηθούν. Αντ' αυτών χρησιμοποιείται η παρακάτω γενική εξίσωση:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A(c - c^*)^n \quad (3-19)$$

όπου: K_G είναι ο συντελεστής ανάπτυξης του κρυστάλλου. Ο εκθέτης n αναφέρεται συνήθως ως τάξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Αποδεικνύεται ότι, για εξαιρετικά ταχείες αντιδράσεις στην επιφάνεια των κρυστάλλων, ισχύει $K_G \approx K_d$ και, επομένως, η κρυστάλλωση ελέγχεται από τη διάχυση. Παρομοίως, για

υψηλές τιμές της σταθεράς K_d , ισχύει $K_G \approx K_r$ και, κατά συνέπεια, η κρυστάλλωση ελέγχεται από την επιφανειακή αντίδραση

Πρακτικά, το πρόβλημα της εύρεσης του μηχανισμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι αρκετά πολύπλοκο και περιλαμβάνει περισσότερα από δύο στάδια. Σε ένα ιοντικό, για παράδειγμα, διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες διεργασίες:

- α. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της στοιβάδας διάχυσης,
- β. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της προσροφημένης στοιβάδας,
- γ. Επιφανειακή διάχυση ενυδατωμένων ή μη ενυδατωμένων ιόντων,
- δ. Ολική ή μερική απομάκρυνση των νερών ενυδάτωσης,
- ε. Ενσωμάτωση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα,
- στ. Εκρόφιση των νερών ενυδάτωσης.

Μέχρι σήμερα, δεν έχει προταθεί μία ενιαία θεωρία κρυσταλλικής ανάπτυξης, η οποία να αποτελεί συνδυασμό των τριών βασικών θεωριών, που εν συντομία αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Η θεωρία της διάχυσης, αν και παρουσιάζει αρκετές ελλείψεις (δεν μπορεί να ερμηνεύσει, για παράδειγμα, την ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά στρώματα), χρησιμοποιείται περισσότερο, κυρίως λόγω της πληρέστερης μαθηματικής περιγραφής της. Αξίζει, τέλος, να σημειωθεί ότι ο επικρατών μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης εξαρτάται από τις συνθήκες καταβύθισης, όπως από τη θερμοκρασία, το λόγο υπερκορεσμού, το ρυθμό ανάδευσης, κ.ά.^(1,4,6)

3.2.4 Επίδραση ξένων ουσιών κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων

Η παρουσία μίας ξένης ουσίας σε ένα σύστημα καταβύθισης μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη του κρυστάλλου. Μερικές ουσίες μπορούν να εμποδίσουν, σε μεγάλο βαθμό, την ανάπτυξη, ενώ άλλες να την αυξήσουν ή, ακόμη, να την ευνοήσουν κατά τη διεύθυνση συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού άξονα. Κάθε ουσία ξένη προς την ουσία που καταβυθίζεται θεωρείται ακαθαρσία. Υπό την αυστηρότερη έννοια του ορισμού αυτού, ακόμη και ο διαλύτης, στον οποίο λαμβάνει χώρα η καταβύθιση, μπορεί να θεωρηθεί ακαθαρσία, καθώς επιδρά σημαντικά στη μορφολογία του κρυστάλλου.

Οι ακαθαρσίες μπορούν να επιδράσουν στην κρυσταλλική ανάπτυξη με πολλούς τρόπους. Μπορούν να μεταβάλουν τις ιδιότητες του διαλύματος και την συγκέντρωση κορεσμού της καταβυθιζομένης ουσίας ή να αλλάξουν τα χαρακτηριστικά της στοιβάδας προσρόφησης στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος, επηρεάζοντας με τον τρόπο αυτό την ενσωμάτωση των μορίων ή ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Είναι δυνατόν, επίσης, να προσροφηθούν εκλεκτικά στις κρυσταλλικές επιφάνειες και να εμποδίσουν την ομαλή τους ανάπτυξη. Τέλος, μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και να σχηματίσουν στερεό διάλυμα, εφόσον οι ακαθαρσίες παρουσιάζουν παρόμοια δομή πλέγματος με τον κρύσταλλο.

Υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές, οι οποίες εξετάζουν λεπτομερειακά τους παραπάνω μηχανισμούς επίδρασης των ακαθαρσιών στην κρυσταλλική ανάπτυξη⁽⁵⁻⁷⁾. Μεταξύ αυτών ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του Mullin για την αρνητική επίδραση μεταλλοκατιόντων, όπως του Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} κ.ά, στην ανάπτυξη κρυστάλλων σε όξινα διαλύματα⁽⁶⁾. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μεταλλοκατιόντα βρίσκονται στο διάλυμα υπό μορφή ενυδατωμένων συμπλόκων, τα οποία, ελκώμενα στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος μεταβάλλουν τη συγκέντρωση της καταβυθιζομένης ουσίας στη στοιβάδα διάχυσης και επιβραδύνουν την ανάπτυξη. Η ίδια επίδραση παρατηρείται στην περίπτωση προσρόφησης των μεταλλοκατιόντων, η οποία οφείλεται στη απώλεια των μορίων ενυδάτωσης και στην επακόλουθη μεταβολή της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια.

Οι τρόποι που συνήθως εφαρμόζονται στη βιομηχανία για την αποφυγή της μόλυνσης του ιζήματος με ακαθαρσίες είναι οι ακόλουθοι:

α. με τον έλεγχο του βαθμού υπερκορεσμού του διαλύματος, ώστε να επιτυγχάνεται καταβύθιση ιζήματος χαμηλής ειδικής επιφάνειας, σχετικά υψηλής κοκκομετρίας και χαμηλής ροφητικής ικανότητας,

β. με συμπλοκοποίηση της ακαθαρσίας,

γ. με προσθήκη φύτρων, δια ανακύκλωσης μέρους του ιζήματος στο κύκλωμα καταβύθισης και

δ. με καθαρισμό του διαλύματος καταβύθισης από τις περιεχόμενες ακαθαρσίες⁽¹⁾.

3.2.5 Γήρανση του ιζήματος

Η γήρανση περιλαμβάνει όλες τις αναντίστροφες χημικές και δομικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα ίζημα μετά το σχηματισμό του. Μετά το πέρας της καταβύθισης το παραγόμενο ίζημα είναι συνήθως μικροκρυσταλλικό με διαταραγμένο πλέγμα (ενεργός μορφή του ιζήματος) και θερμοδυναμικά ασταθές⁽⁶⁾. Οι μικρού μεγέθους κρυσταλλικοί κόκκοι έχουν την τάση να αναδιαλυθούν, ενώ οι μεγαλύτεροι να αυξήσουν περαιτέρω το μέγεθος τους σε βάρος των μικρών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην τάση του στερεού προϊόντος της καταβύθισης να μειώσει την ολική ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά του. Το φαινόμενο αυτό περιγράφηκε πρώτα από τον Ostwald και ονομάζεται γήρανση ή ωρίμανση του ιζήματος κατά Ostwald. Η γήρανση κατά Ostwald μπορεί επίσης να ερμηνευθεί ως εξής: Με τη μείωση του λόγου υπερκορεσμού, μετά το πέρας της καταβύθισης, το κρίσιμο μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων αυξάνει. Για το λόγο αυτό τεμάχια που αρχικώς ήταν θερμοδυναμικώς σταθερά, μετά τη διέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος, επαναδιαλύονται, καθώς έχουν πλέον μέγεθος μικρότερο από το κρίσιμο.

Η ωθούσα δύναμη για τη γήρανση του ιζήματος είναι η διαφορά στη διαλυτότητα των μικρών και μεγάλων σε μέγεθος κόκκων. Η ταχύτητα της γήρανσης ενός ιζήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των κόκκων του. Κρύσταλλοι, για παράδειγμα, με σχετικώς υψηλή διαλυτότητα και χαμηλό μέγεθος κόκκου θα υποστούν

γήρανση γρηγορότερα από κρυστάλλους με χαμηλότερη διαλυτότητα και με υψηλό μέγεθος κόκκου.

Η ταχύτητα της διεργασίας της γήρανσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητα, το μέγεθος κόκκων του ιζήματος και τη θερμοκρασία. Η γήρανση μειώνει την ειδική επιφάνεια του ιζήματος και μεταβάλλει τα κοκκομετρικά χαρακτηριστικά του^(1,6).

3.2.6. Συσσωμάτωση του ιζήματος

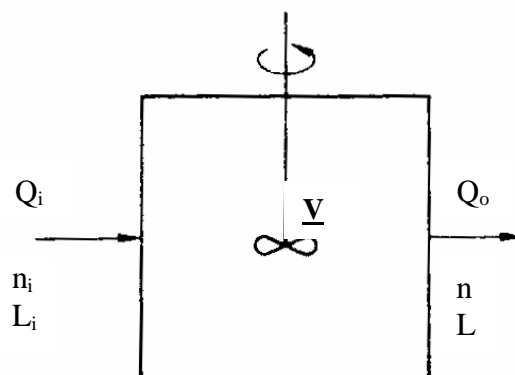
Στις περιπτώσεις διαλυμάτων με πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού, όπως συνήθως συμβαίνει στις διεργασίες της χημικής καταβύθισης, το παραγόμενο ίζημα δεν αποτελείται από διακριτούς κρυσταλλικούς κόκκους αλλά από συσσωματωμένους κρυστάλλους. Η συσσωμάτωση, η οποία αποτελεί ένα βασικό μηχανισμό μεγέθυνσης των κόκκων του ιζήματος στη χημική καταβύθιση, προκαλείται από τη σύγκρουση των σωματιδίων σε ένα αναδεδυόμενο διάλυμα καταβύθισης. Η συσσωμάτωση ευνοείται ιδιαίτερα όταν το σχηματιζόμενο ίζημα αποτελείται από τόσο λεπτά σωματίδια που οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals υπερτερούν των βαρυτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν η έλξη των σωματιδίων να καταλήξει σε σχηματισμό συσσωματώματος.

Ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης βασίζεται στην ύπαρξη της στοιβάδας προσρόφησης, η οποία περιβάλλει έναν αναπτυσσόμενο κρύσταλλο. Σύμφωνα με τον Mullin^(1,7), σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού η στοιβάδα προσρόφησης είναι αρκετά λεπτή και συνδέεται ισχυρά με την κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, σε διαλύματα με πολύ υψηλό υπερκορεσμό η στοιβάδα προσρόφησης έχει μεγαλύτερο πάχος και συνδέεται χαλαρά με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε η σύγκρουση δύο τεμαχιδίων να έχει ως αποτέλεσμα τη συγκόλλησή τους μέσω των στοιβάδων προσρόφησης.

3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

Η κινητική μελέτη της χημικής καταβύθισης περιλαμβάνει τον υπολογισμό της ταχύτητας πυρηνοποίησης και ανάπτυξης των καταβυθιζομένων κρυστάλλων. Στην πράξη η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη των κρυστάλλων λαμβάνουν χώρα ταυτοχρόνως.

Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων γίνεται στους κρυσταλλωτήρες αναμιγμένου αιωρήματος – αναμιγμένου προϊόντος MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Στους κρυσταλλωτήρες αυτούς, επιτυγχάνεται λειτουργία σε μόνιμη κατάσταση υπό καθορισμένες συνθήκες υπερκορεσμού, θερμοκρασίας, ταχύτητας ανάδευσης και συγκέντρωσης κρυστάλλων (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7: Κρυσταλλωτήρας αναμιγμένου αιωρήματος – αναμιγμένου προϊόντος (MSMPR)

Βασική σημασία κατά την κινητική μελέτη της χημικής καταβύθισης έχουν η κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων (crystal size distribution, CSD) και το ισοζύγιο πληθυσμού (population balance). Το πρόβλημα της κατανομής του μεγέθους των κρυστάλλων σε ένα συνεχή κρυσταλλωτήρα μελετήθηκε αρχικά από τον McCabe, ο οποίος ανέπτυξε τον ομώνυμο νόμο ή το νόμο του σταθερού ΔL . Οι αρχές του νόμου του McCabe είναι οι ακόλουθες:

- α. Όλοι οι καταβυθιζόμενοι κρύσταλλοι έχουν το ίδιο σχήμα,
- β. Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι ανεξάρτητος από το μέγεθός τους,
- γ. Το επίπεδο υπερκορεσμού είναι σταθερό σε κάθε σημείο του κρυσταλλωτήρα και
- δ. Όλοι οι καταβυθιζόμενοι κρύσταλλοι αναδεύονται με την ίδια ταχύτητα⁽⁹⁻¹⁵⁾.

Οι παραπάνω αρχές αναφέρονται σε ιδεατές συνθήκες καταβύθισης, καθώς στην πράξη, σ' έναν κρυσταλλωτήρα, υφίστανται διαφορές θερμοκρασίας και βαθμού υπερκορεσμού, όπως, επίσης, και διαφορές στο σχήμα των κρυστάλλων και την ταχύτητα ανάπτυξής τους. Ο νόμος του McCabe, παρά τους περιορισμούς του, μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μελέτη της καταβύθισης στους συνεχείς κρυσταλλωτήρες MSMPR

Με βάση το νόμο του McCabe, ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων σε έναν συνεχή κρυσταλλωτήρα MSMPR μπορεί να εκφρασθεί με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dL}{dt} = k\Delta c^2 \quad (3-20)$$

όπου L , το μέγεθος των κρυστάλλων, Δc , ο απόλυτος υπερκορεσμός του διαλύματος και k , λ σταθερές της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Για την εύρεση της κατανομής μεγέθους των κρυστάλλων σε ένα συνεχή κρυσταλλωτήρα MSMPR είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του ρυθμού πυρηνοποίησης και

ανάπτυξης των κρυστάλλων με την εφαρμογή των ισοζυγίων μάζας, ενέργειας και πληθυσμού. Το ισοζύγιο πληθυσμού αναφέρεται στους αριθμούς των πυρήνων και των κρυστάλλων σε δοθέντα όγκο κρυσταλλωτήρα και δοθέντα χρόνο.

Σε έναν κρυσταλλωτήρα MSMPR, ο οποίος λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση, με σταθερό ογκομετρικό ρυθμό ροής, το ισοζύγιο πληθυσμού εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$V(G_2n_2 - G_1n_1) = Q(n_i - n)\Delta L \quad (3-21)$$

όπου: V , ο όγκος του κρυσταλλωτήρα, Q , ο ογκομετρικός ρυθμός ροής, $G_1, G_2 = dL/dt$, ο ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων, μεγέθους L_1 και L_2 αντίστοιχως, $n_1, n_2 = dN/dL$, η πυκνότητα πληθυσμού κρυστάλλων μεγέθους L_1 και L_2 αντίστοιχα, n_i και n η πυκνότητα πληθυσμού στην είσοδο και στην έξοδο του κρυσταλλωτήρα αντίστοιχα, $\Delta L = L_2 - L_1$.

Η εξίσωση (3-21), για $n_i = 0$ (όταν η τροφοδότηση δεν περιέχει σωματίδια), μπορεί να γραφεί υπό τη διαφορική της μορφή, ως ακολούθως:

$$V \frac{d(nG)}{dL} + Qn = 0 \quad (3-22)$$

Εάν υποτεθεί ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι ανεξάρτητη από το μέγεθός τους (νόμος του σταθερού ΔL), τότε $dG/dL = 0$ και η εξίσωση (3-21) μετασχηματίζεται στην:

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{G\tau} = 0 \quad (3-23)$$

όπου $\tau = V/Q$, ο χρόνος παραμονής στον κρυσταλλωτήρα.

Η εξίσωση (3-23) ολοκληρούμενη μεταξύ n_0 και $n(L)$ δίδει:

$$n(L) = n_0 \exp\left(\frac{-L}{G\tau}\right) \quad (3-24)$$

όπου, $n(L)$, η πυκνότητα πληθυσμού κρυστάλλων μεγέθους L και n_0 , η πυκνότητα πληθυσμού πυρήνων.

Η εξίσωση (3-24) δίδει την κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων σ' ένα συνεχή κρυσταλλωτήρα MSMPR συναρτήσει δύο παραμέτρων, του ρυθμού ανάπτυξης (G) και του χρόνου παραμονής (τ). Το γινόμενο $G\tau$ και το n_0 μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά με τον ακόλουθο τρόπο: Λαμβάνεται δείγμα κρυστάλλων και προσδιορίζεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων με κοσκίνιση. Τα κοκκομετρικά κλάσματα μετατρέπονται σε αριθμό σωματιδίων (N) δια παραδοχής μιας μέσης πυκνότητας και ενός παράγοντα

σχήματος των κρυστάλλων (crystal shape factor). Εν συνεχεία, αφού υπολογισθεί η πυκνότητα πληθυσμού $n(L) = N/\Delta L$, που αντιστοιχεί στο μέσο μέγεθος L κάθε κοκκομετρικού κλάσματος, κατασκευάζεται ημιλογαριθμικό διάγραμμα $\log n(L) - L$. Εφόσον τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν την εξίσωση (3-24), λαμβάνεται ευθεία γραμμή με κλίση $-1/Gt$ και αποτέμνους στον άξονα των τεταγμένων n_o . Σε δεδομένο κρυσταλλωτήρα ο χρόνος παραμονής, t , είναι γνωστός από το ρυθμό ροής και τον όγκο του δοχείου. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται το γινόμενο Gt και, ακολούθως, ο ρυθμός ανάπτυξης G .

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης, J , ορίζεται ως εξής:

$$\mathbf{J} = \frac{dN_o}{dt} = \frac{dN_o}{dL} \frac{dL}{dt} = \mathbf{n}_o \mathbf{G} \quad (3-25)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων (3-11) και (3-20) και (3-25) προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\mathbf{n}_o = \mathbf{K}_N \mathbf{G}^{i-1} \quad (3-26)$$

Οι σταθερές πυρηνοποίησης K_N και i προσδιορίζονται από τα πειραματικά δεδομένα του συνεχούς κρυσταλλωτήρα MSMPR μετά την κατασκευή διαγράμματος $\log(n_o) - \log G$.

Τα ισοζύγια πληθυσμού διαμορφώνονται ειδικά για κάθε τύπο κρυσταλλωτήρα και μπορούν να επιλυθούν με αναλυτικές ή αριθμητικές μεθόδους. Η επίλυση του ισοζυγίου δίδει χρήσιμες πληροφορίες για την κοκκομετρική κατανομή του καταβυθιζομένου ιζήματος και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για τον έλεγχο των φυσικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος⁽⁹⁻¹⁴⁾.

Στη σχετική βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα επιστημονικών εργασιών που αφορούν στη διαμόρφωση καταλλήλων κινητικών εξισώσεων ανάλογα με τον επικρατούντα μηχανισμό καταβύθισης⁽³⁻⁸⁾. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερα χρήσιμη είναι η κινητική μελέτη της καταβύθισης που έχει αναπτυχθεί από το Nielsen και η οποία στοχεύει στον προσδιορισμό του επικρατούντος μηχανισμού σχηματισμού και ανάπτυξης του ιζήματος⁽¹⁶⁾. Ένα βασικό πλεονέκτημα της θεωρίας του Nielsen είναι ότι μπορεί να εφαρμοσθεί και για ασυνεχείς δοκιμές καταβύθισης, όπου το επίπεδο υπερκορεσμού δε διατηρείται σταθερό, χωρίς μάλιστα να λαμβάνεται υπ' όψιν η κοκκομετρική κατανομή του καταβυθιζομένου ιζήματος. Για την εφαρμογή της θεωρίας του Nielsen ορίζεται αρχικά η ανάπτυξη, 'α', ως ακολούθως:

$$\alpha = \frac{(c_o - c)}{(c_o - c_s)} \quad (3-27)$$

όπου c_o , είναι η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα του καταβυθιζομένου στοιχείου, c_s , η συγκέντρωση σε κατάσταση ισορροπίας και c , η συγκέντρωση σε χρόνο t .

Σύμφωνα με τον Nielsen, η διάκριση ανάμεσα στην ανάπτυξη με διάχυση και την ανάπτυξη με πολυπυρηνική επιφανειακή πυρηνογένεση, ως των επικρατεστέρων μηχανισμών σχηματισμού του ιζήματος, μπορεί να γίνει με την κατασκευή των διαγραμμάτων του $a^{2/3}$ και $a^{1/3}$ ως προς το χρόνο t , για $a < 0,2$. Εάν το πρώτο διάγραμμα προσεγγίζει περισσότερο από το δεύτερο σε ευθεία (έχει, δηλαδή, μεγαλύτερο βαθμό γραμμικής συσχέτισης), τότε η διάχυση είναι ο επικρατών μηχανισμός, ενώ εάν συμβαίνει το αντίθετο ο επικρατών μηχανισμός είναι η επιφανειακή πολυπυρηνική πυρηνογένεση.

Για τη διάκριση ανάμεσα στη μονοπυρηνική και την πολυπυρηνική επιφανειακή πυρηνογένεση ο Nielsen παρέχει ένα δεύτερο κριτήριο, το οποίο περιλαμβάνει την κατασκευή διαγράμματος $\log a$ ως προς $\log t$, για $a < 0,2$. Εάν η κλίση της προκύπτουσας, μετά από γραμμική παλινδρόμηση, ευθείας, είναι μεγαλύτερη από 4 επικρατεί ο πρώτος μηχανισμός, ενώ εάν είναι μικρότερη ή ίση με 3 επικρατεί ο δεύτερος.

Η θεωρία του Nielsen για τη χημική καταβύθιση περιλαμβάνει και άλλα κριτήρια, εκτός από τα παραπάνω, σχετικά με τους επικρατούντες μηχανισμούς, στα οποία λαμβάνονται υπ'όψιν και τα φυσικά χαρακτηριστικά του ιζήματος. Η αναφορά των κριτηρίων αυτών λόγω της αρκετά πολύπλοκης μαθηματικής διατύπωσής τους εκφεύγουν των σκοπών του παρόντος κεφαλαίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. MULLIN W. (1972). "Crystallisation". Butterworths, London.
2. JACKSON E. "Hydrometallurgical extraction and reclamation" John Wiley & Sons.
3. NEOY-ΣΥΓΚΟΥΝΑ Π. "Εξαγωγική Μεταλλουργία. Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές διεργασίες". Αθήνα.
4. NANCLLAS G. (1968). "Kinetics of crystal growth from solutions". Journal of crystal growth, 3,4, pp.335-339.
5. DEMOPOULOS G.P. (1993) "Physical chemistry of weathering and aquatic processes", Tempus project, Environmental management in the mining and metallurgical industry" (edited by A. Kontopoulos), Athens, Greece.
6. PERRY R. (1984). Handbook of Chemical Engineer, Mc Graw Hill, 6th edition.
7. MULLIN J. (1970). "Crystal habit modification studies with ADP and KDP" J. Appl. Chem. 20, p.153.

8. BOTSARIS G. and MASON E. (1967). "Incorporation of anionic impurities in crystals growing from solutions". A.I.Ch.E.J., 13, p.764.
9. SOHNEL O. and CHIANESE A. (19910). "Theoretical approaches to design of precipitation systems: the present state of the art" Chem. Eng. Comm., Vol. 106, pp. 151-175.
10. MARSHALL P., DAVID R., KLEIN J. and VILLERMAUX J. (1988). "Crystallization and precipitation engineering-I. An efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration". Chemical Engineering Science, Vol. 43, No 1, pp. 59-67.
11. FRANCK R., DAVID R. and VILLERMAUX J. (1988). "Crystallization and precipitation engineering-II. Chemical reaction engineering approach to salicylic acid precipitation: modeling of batch kinetics and application to continuous operation" Chemical Engineering Science, Vol. 43, No 1, pp. 69-77.
12. GARSIDE J. (1985). "Industrial crystallization from solution". Chem. Eng. Sci, Vol. 40, pp.3-26.
13. NYVLT J., ZACEK S. and KAREL M. "Measurement of the kinetics of crystallization in batch experiment"
14. GUTWALD T. and MERSMANN A. (1990). "Determination of crystallization kinetics from batch experiments". Proceedings of the 11th Symposium of Industrial Crystallization, September, 18-20, edited by A. Mersnam Garmisch-Partenkirchen, Federal Republic of Germany.
15. ΧΑΛΙΚΙΑ Η. (1995). "Χημική Κινητική. Εφαρμογή στη Μεταλλουργία". Αθήνα.
16. NIELSEN. (1964). "Kinetics of precipitation". Pergamon Press, Oxford.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ (SOLVENT EXTRACTION)

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της ανθρωπότητας σε υλικά με ειδικές ιδιότητες, η ανακάλυψη νέων και η εξάντληση παλαιών κοιτασμάτων σε συνδυασμό με τους κατά καιρούς επικρατούντες οικονομικούς παράγοντες, οδήγησαν στη δημιουργία και ανάπτυξη νέων μεθόδων παραγωγής και επεξεργασίας των διαφόρων μετάλλων.

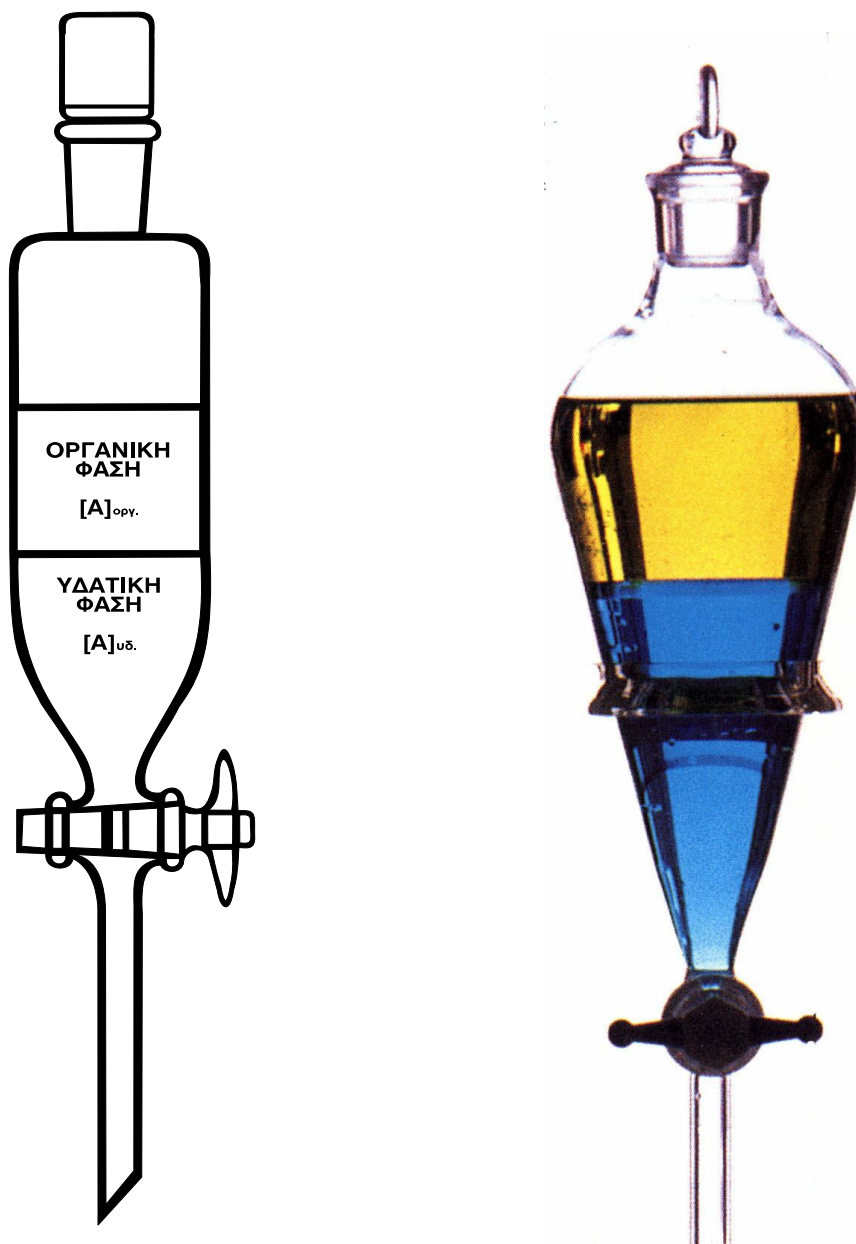
Για παράδειγμα, η μεταλλουργία του νικελίου χρησιμοποίησε αρχικά πυρομεταλλουργικές μεθόδους θειούχων μεταλλευμάτων, στη συνέχεια προχώρησε στην επεξεργασία των οξειδωμένων μεταλλευμάτων (λατεριτών) και τέλος στράφηκε στην κατεργασία των μεταλλευμάτων (ιδιαίτερα των φτωχών σε περιεκτικότητα σε νικέλιο) με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Τα τελευταία χρόνια η διεργασία της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες (solvent extraction) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους στη βιομηχανική παραγωγή στο τομέα της υδρομεταλλουργίας, για το διαχωρισμό, τον καθαρισμό, τη συγκέντρωση και την ανάκτηση μεταλλικών αξιών.

Η διεργασία της εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες περιλαμβάνει την κατανομή μίας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Κατ' επέκταση η εξαγωγή ενός μετάλλου με οργανικό διαλύτη είναι μία τεχνική διαχωρισμού, στην οποία το μέταλλο μεταφέρεται από τη μία φάση σε άλλη, μη αναμίξιμη, η οποία βρίσκεται σε επαφή με την πρώτη⁽¹⁾.

Η αρχή της διεργασίας εικονίζεται στο Σχήμα 4.1. Το δοχείο (διαχωριστική χοάνη) περιέχει δύο στρώματα υγρού, από τα οποία το ένα είναι η υδατική φάση S_{aq} (συνήθως H_2O) και το άλλο ένας οργανικός διαλύτης. Από το Σχήμα 4.1 φαίνεται, ότι η οργανική φάση έχει χαμηλότερη πυκνότητα από την υδατική και για το λόγο αυτό βρίσκεται υψηλότερα από την τελευταία (η αντίθετη κατάσταση δεν είναι αδύνατη). Μία διαλυτή ουσία A, η οποία αρχικά είναι διαλυμένη σε μία από τις δύο φάσεις, τελικά κατανέμεται μεταξύ αυτών των δύο φάσεων. Όταν αυτή η κατανομή φτάσει στην ισορροπία, η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε συγκέντρωση $[A]_{aq}$ στην υδατική φάση και σε συγκέντρωση $[A]_{org}$ στην οργανική. Ο συντελεστής κατανομής ορίζεται ως "η συνολική συγκέντρωση του συστατικού στην οργανική φάση προς τη συνολική συγκέντρωση αυτού στην υδατική" ανεξάρτητα από το αν η οργανική φάση είναι ελαφρύτερη ή βαρύτερη από την υδατική⁽²⁾:

$$D=[A]_{org}/[A]_{aq} \text{ (IUPAC 87b)} \quad (4.1)$$

Αν είναι παρούσα και μία δεύτερη διαλυτή ουσία B, οι συντελεστές κατανομής για τις δύο αυτές διαλυμένες ουσίες συμβολίζονται με D_A και D_B . Όταν και μόνο όταν το D_B είναι διαφορετικό από το D_A μπορεί να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός (σε ένα ή περισσότερα στάδια) μεταξύ των A και B χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Ο συντελεστής κατανομής D καλείται επίσης και συντελεστής εξαγωγής. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί, ότι στην υδρομεταλλουργία η υδατική φάση περιέχει το μέταλλο, το οποίο στην συνέχεια συγκεντρώνεται στην οργανική.



Σχήμα 4.1: Σχηματική παρουσίαση της διεργασίας “solvent extraction”. Η διαλυμένη ουσία A κατανέμεται μεταξύ ενός οργανικού διαλύτη και της υδατικής φάσης.

Γενικά η μέθοδος αποτελείται από τα παρακάτω τρία βασικά στάδια^(3,4):

- a) Ανάμειξη του διαλύματος που περιέχει το προς εξαγωγή μέταλλο, με μία οργανική υγρή φάση αδιάλυτη στο νερό.
- b) Μετάβαση του μετάλλου στην οργανική φάση.
- c) Απομάκρυνση του μετάλλου από την οργανική φάση και ταυτόχρονη ανάκτηση του οργανικού διαλύτη.

Η διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, η οποία είναι ένας συνδυασμός ανόργανης και οργανικής χημείας (όπως επίσης και χημικής μηχανικής), χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές χημικές βιομηχανίες παραγωγής καθαρών χημικών συστατικών και ενώσεων, έχοντας ένα μεγάλο εύρος εφαρμογής, όπως: από φαρμακευτικές και βιοιατρικές μέχρι μεγάλες βαριές βιομηχανίες οργανικών και ανοργάνων, στην αναλυτική χημεία, σε καθαρισμό αποβλήτων βιομηχανιών, όπως επίσης και σε ερευνητική κλίμακα.

4.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ - ΜΙΑ ΒΑΣΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Στις κανονικές συνθήκες ένα υλικό μπορεί να εμφανίζεται σε μία από τις τρεις μορφές: στερεό, υγρό, αέριο. Αυτές οι μορφές, (ή φυσικές καταστάσεις), είναι αποτέλεσμα ποικίλων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατομικών ή μοριακών στοιχείων ή ενώσεων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δημιουργούνται λόγω εσωτερικών χημικών ιδιοτήτων (τύπος δεσμού) και λόγω εξωτερικών φυσικών συνθηκών (θερμοκρασία και πίεση). Τα περισσότερα μικρά μόρια στοιχείων ή ενώσεων μπορούν και μεταπίπτουν στις τρεις αυτές διαφορετικές φυσικές καταστάσεις, όταν αλλάζουν οι εξωτερικές συνθήκες θερμοκρασίας ή πίεσης (για παράδειγμα το H_2O σε πάγο, νερό και ατμό). Μεταξύ αυτών των τριών φυσικών καταστάσεων υπάρχει ένα ευδιάκριτο όριο (όριο φάσης), βάση του οποίου είναι δυνατό να διαχωριστούν αυτές οι φάσεις. Οι περισσότεροι βασικές από τις χημικές ιδιότητες είναι η ικανότητα του υλικού να υφίσταται τέτοιες αλλαγές φάσεων, διότι αυτό επιτρέπει την απομόνωση των καθαρών στοιχείων από τις φυσικές πρώτες ύλες.

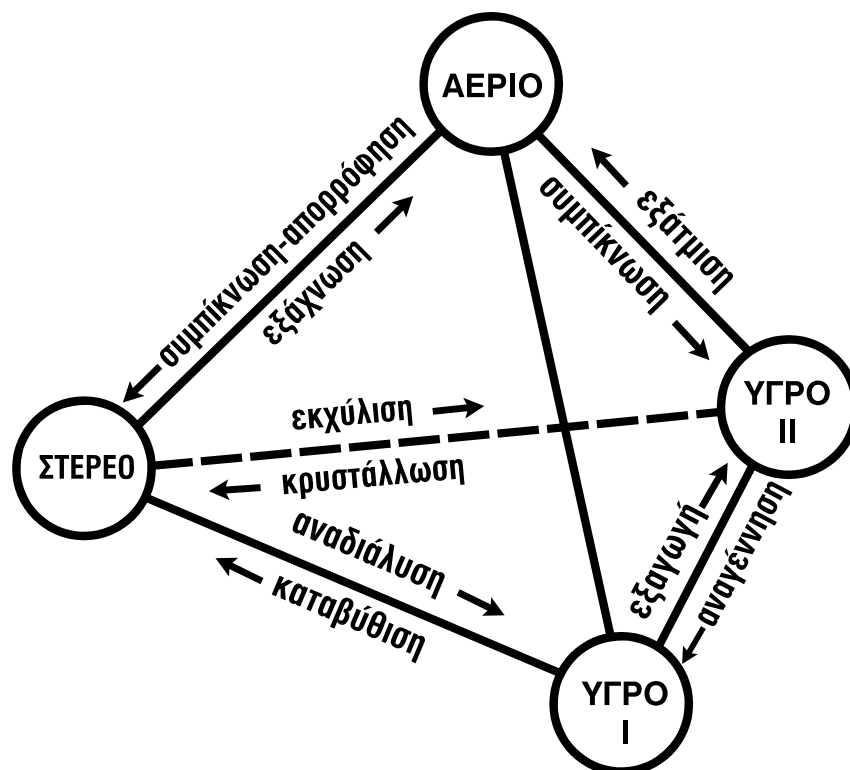
Σε ένα αέριο μίγμα, όπως αυτό της ατμόσφαιρας της γης, η αναλογία του οξυγόνου προς το άζωτο μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση του ατμοσφαιρικού ύψους εξαιτίας της μεγαλύτερης βαρυτικής έλξης του οξυγόνου. Όμως το βαρυτικό πεδίο της γης δεν είναι αρκετό για τον πλήρη διαχωρισμό αυτών των στοιχείων, ο οποίος είναι όμως εφικτός με περαιτέρω τεχνικές φυγοκέντρισης και διάχυσης. Σε ένα θραυσμένο σιδηρομετάλλευμα είναι δυνατός ο διαχωρισμός των κρυστάλλων μαγνητίτη (Fe_3O_4), από το πυριτικό στείρο υλικό με φυσική επιλογή, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα κάποιο μαγνητικό πεδίο. Στην χημική μηχανική τέτοιοι διαχωρισμοί ονομάζονται διεργασίες μη-ισορροπίας. Άλλες τέτοιες διεργασίες είναι η ηλεκτρόλυση και η διήθηση.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, υπάρχουν και οι διεργασίες ισορροπίας όπως είναι η εξάχνωση, η απορρόφηση, η διαλυτοποίηση, η καταβύθιση, η εξάτμιση και η συμπύκνωση, μέσω των οποίων οι φυσικές καταστάσεις στερεό, υγρό και αέριο είναι συνδεδεμένες. Για παράδειγμα η κρυστάλλωση των αλάτων από το θαλασσινό νερό περιλαμβάνει αυτές τις

τρεις φάσεις^(5,6). Η απόσταξη, η οποία είναι η βασική διεργασία για την παραγωγή οργανικών διαλυτών, είναι μία διεργασία δύο σταδίων:

Εξάτμιση (υγρό → αέριο) + Συμπύκνωση (αέριο → υγρό)

Η σημαντικότητα της μετάπτωσης από την μία φυσική κατάσταση στην άλλη φαίνεται στο Σχήμα 4.2, στο οποίο εικονίζονται οι φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό μιγμάτων χημικών συστατικών ή ενώσεων.



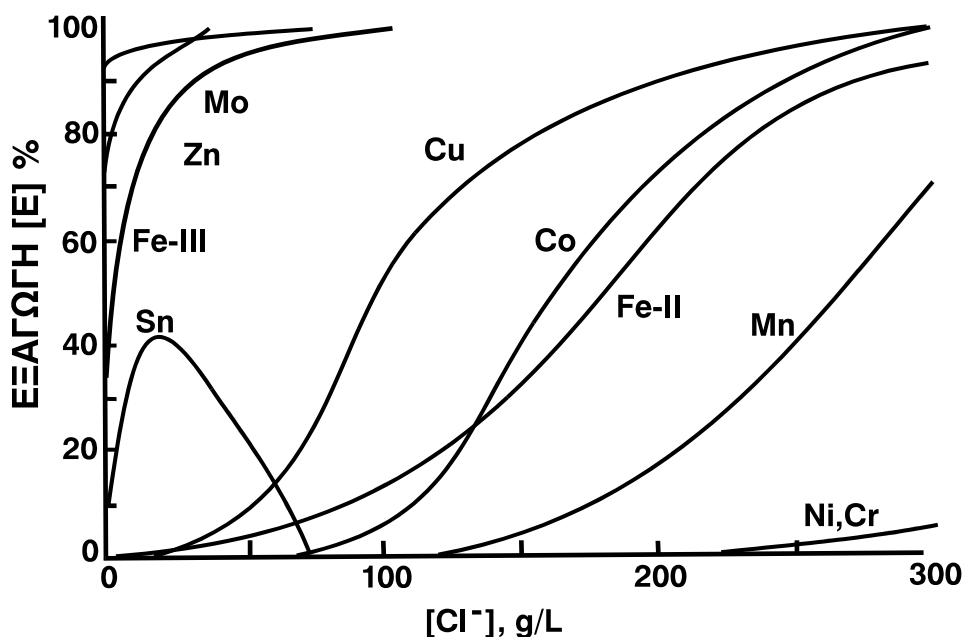
Σχήμα 4.2: Μοντέλο ενός 4-φάσεων συστήματος το οποίο αποτελείται από δύο υγρές φάσεις (υδατική και οργανική) σε ισορροπία με μία αέρια και μία στερεή φάση

Είναι φανερό ότι το Σχήμα 4.2 έχει σχεδιαστεί μη συμμετρικά στις δύο υγρές φάσεις (I και II). Για τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, όπως είναι η κηροζίνη, ο αιθέρας, το βενζένιο και το λουόλιο, ισχύει ότι είναι μερικώς αναμίξιμα με το νερό. Αυτή η έλλειψη αναμιξιμότητας επιτρέπει την ανάπτυξη μίας ισορροπίας μεταξύ δύο υγρών, τα οποία διαχωρίζονται το ένα από το άλλο με βάση το όριο φάσης όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Κατ' αυτόν τον τρόπο το φυσικό σύστημα των τριών φάσεων (αέριο, υγρό, στερεό) το οποίο χρησιμοποιείται σε όλες τις χημικές διαδικασίες, διογκώνεται σε ένα σύστημα τεσσάρων φάσεων, όταν περιλαμβάνονται δύο μη αναμίξιμα υγρά. Αυτή η διαπίστωση είναι το μεγάλο πλεονέκτημα διαχωρισμού στην διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες^(7,8).

Μία διαλυτή ουσία μπορεί να έχει διαφορετική διαλυτότητα σε διαφορετικά υγρά, γεγονός το οποίο οφείλεται στις διαφορετικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης, που αναπτύσσονται μεταξύ του μορίου της διαλυμένης ουσίας και των δύο διαλυτών. Κατ' αυτόν τον τρόπο σε ένα σύστημα δύο μη αναμίξιμων ή μερικώς αναμίξιμων διαλυτών, διαφορετικές διαλυτές

Ουσίες κατανέμονται ανόμοια μεταξύ αυτών των δύο υγρών φάσεων. Το γεγονός αυτό είναι η βάση για την τεχνική εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες (solvent extraction-συνήθως με την λέξη "solvent" εννοείται κάποιος οργανικός διαλύτης). Αυτή η διαφορετική κατανομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3, το οποίο δείχνει την εξαγωγή διαφόρων μετάλλων σε διαλύτη κηροζίνη, όταν το μεταλλοφόρο διάλυμα έχει προέλθει από διάλυση ανοξειδωτού χάλυβα σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος^(3, 6).

Τα μέταλλα Mo, Zn και Fe(III) εξάγονται εύκολα σε χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων, τα μέταλλα Cu, Co, Fe(II) και Mn σε ενδιάμεση συγκέντρωση, ενώ τα μέταλλα Ni και Cr δεν εξάγονται ακόμα και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων. Τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται στην διαφορετική διαλυτότητα των παραπάνω μετάλλων στις δύο υγρές φάσεις (οργανική και υδατική) και κατά συνέπεια στην διαφορετική κατανομή αυτών μεταξύ των μη αναμίξιμων υγρών^(9,10).

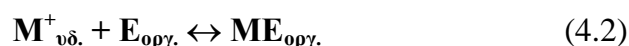


Σχήμα 4.3: Διάγραμμα εξαγωγής διαφόρων μετάλλων από διάλυμα, το οποίο προέκυψε από διαλυτοποίηση ανοξειδωτού χάλυβα (scrap). Η οργανική φάση αποτελείται από 25% τεταρτοταγής αμίνης, 15% δωδεκανόλης και 60% κηροζίνης (σε pH=2)

4.3. ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

εφαρμογή της μεθόδου με οργανικούς διαλύτες στην μεταλλουργία έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Αρχικά η μέθοδος εφαρμόστηκε στον καθαρισμό του ουρανίου, αλλά στην συνέχεια αποτέλεσε βασικό στάδιο της υδρομεταλλουργίας χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου και πολλών άλλων μετάλλων.

Η μέθοδος της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες έχει ως βάση την γενική αμφίδρομη αντίδραση ισορροπίας μεταξύ ενός μετάλλου και μίας οργανικής ένωσης, η οποία μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση^(1,11):



όπου: M: είναι το προς εξαγωγή μέταλλο ή ένωσή του.
 E: είναι η οργανική ένωση που αντιδρά με το μέταλλο η ένωσή του.
 ME: είναι η δημιουργούμενη οργανομεταλλική ένωση (συνήθως σύμπλοκο).

Οι δείκτες "υδ." και "οργ." στην εξίσωση 4.2 σημαίνουν, ότι οι ενώσεις ή τα ιόντα στα οποία αναφέρονται, βρίσκονται η μεταβαίνουν στην υδατική ή την οργανική φάση αντίστοιχα. Η διεργασία εξαγωγής μετάλλου με οργανικούς διαλύτες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4, περιλαμβάνει τα εξής στάδια ^(12,13):

1. Εξαγωγή (extraction)
2. Πλύσιμο οργανικής φάσης (scrubbing)
3. Αναγέννηση οργανικής φάσης (stripping)

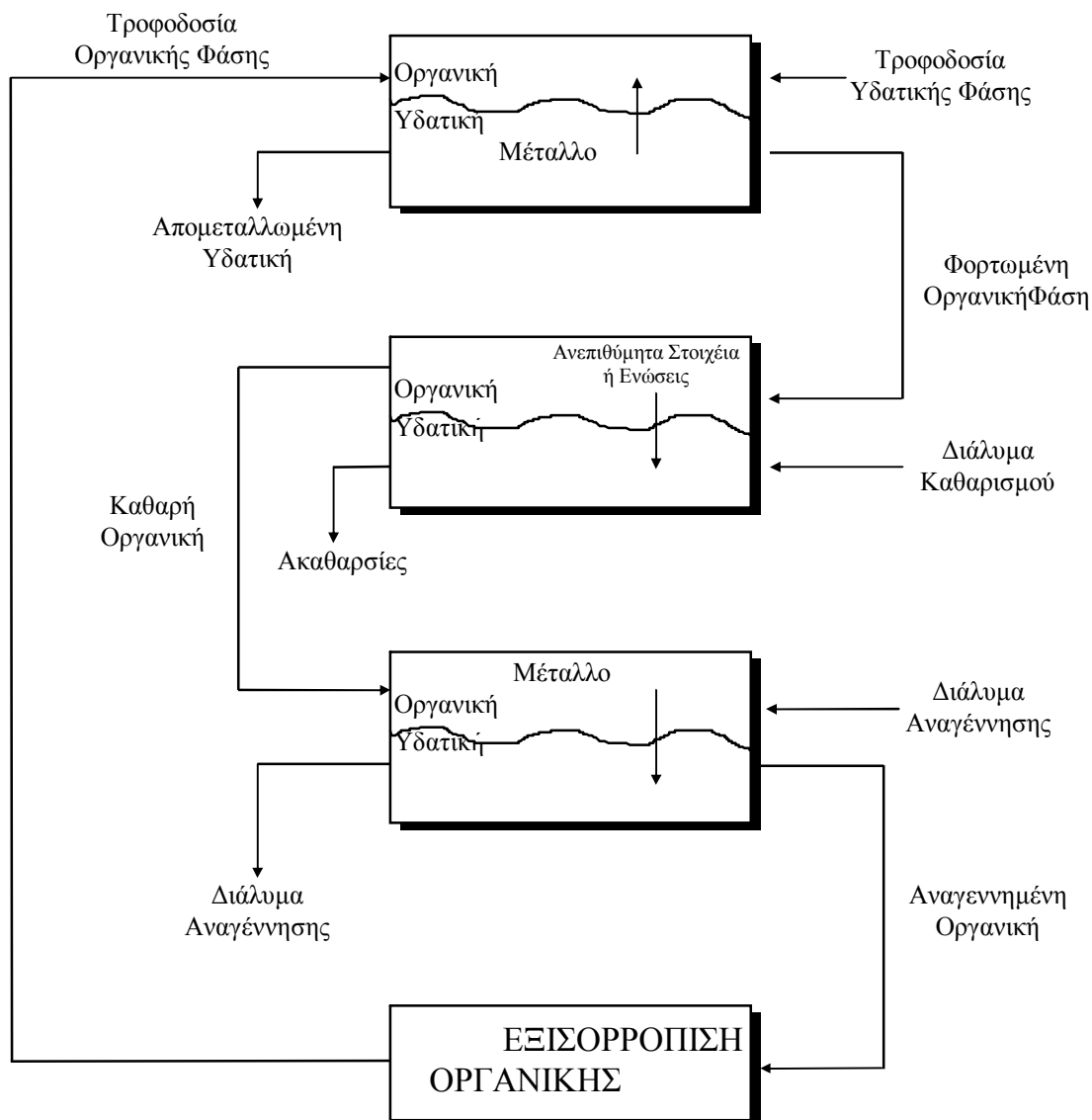
4.3.1 Εξαγωγή (extraction)

Στο πρώτο στάδιο, που ονομάζεται στάδιο εξαγωγής (extraction stage), το μέταλλο M που βρίσκεται στην υδατική φάση, αντιδρά με την οργανική φάση E και μεταφέρεται σε αυτήν με την μορφή συμπλόκου ME (το σημείο της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης 4.2 μετατοπίζεται προς τα δεξιά). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.4 μετά την ανάμειξη της υδατικής και της οργανικής φάσης (υπό ισχυρή ανάδευση), το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Επειδή όμως ένα μέταλλο σε υδατικό διάλυμα απαντάται υπό την μορφή πολλών διαφορετικών ιόντων, των οποίων και τα απόλυτα ποσά και οι αναλογίες μεταβάλλονται συναρτήσει του pH ή με την προσθήκη αντιδραστηρίων για το σχηματισμό συμπλόκων, η εξαγωγή ενός μετάλλου από συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη γίνεται εφικτή κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η οργανική φάση μπορεί να εξάγει μόνο ορισμένα ιόντα του διαλύματος, που περιέχουν το προς εξαγωγή μέταλλο. Σημασία επομένως για την εξαγωγή σε οργανικό διαλύτη έχει το είδος των ιόντων, που υπάρχουν στο μεταλλοφόρο διάλυμα, αλλά και το είδος των συμπλόκων που δημιουργούνται κατά την διεργασία.

Η διεργασία εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό όχι μόνο οργανικών αλλά και ανοργάνων στοιχείων ή ενώσεων. Οι οργανικές ενώσεις είναι (συνήθως) λιπόφιλες ενώσεις (διαλύονται εύκολα σε οργανικούς διαλύτες) και υδρόφοβες (δεν διαλύονται στο νερό). Για τις ανόργανες ενώσεις ή στοιχεία και ειδικότερα για τα μέταλλα ισχύει η ακριβώς αντίθετη κατάσταση: είναι δηλαδή υδρόφιλα και λιπόφοβα.

Για να πραγματοποιηθεί η εξαγωγή ανοργάνων συστατικών, θα πρέπει αυτά να μεταβούν στην λιπόφιλη κατάσταση ύστερα από αντίδραση με οργανικές ενώσεις, οι οποίες αναφέρονται ως "οργανικοί συμπλοκοποιητές" ή "μέσα εξαγωγής" ή απλώς "οργανικά αντιδραστήρια". Το εξαγωγικό μέσο κανονικά διαλύεται στο οργανικό διαλυτικό. Η

οργανική φάση τότε γίνεται το "εξαγωγικό μέσο" (η φάση που περιέχει τα συστατικά, τα οποία θα εξάγουν τα συστατικά από την υδατική φάση).



Σχήμα 4.4: Γενικό κύκλωμα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Η υδατική φάση, από την οποία απομακρύνεται το ανόργανο συστατικό ονομάζεται "υπόλειμμα" ή "απομεταλλωμένη υδατική φάση" (raffinate). Στις περισσότερες φορές, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η οργανική φάση περιέχει το εξαγωγικό αντιδραστήριο και το διαλυτικό, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις περιέχεται και ο τροποποιητής φάσης (για να βελτιωθούν οι φυσικές ιδιότητες-εύκολος διαχωρισμός του συστήματος).

Μετά την ανάμειξη των δύο φάσεων παρουσιάζεται μία κατανομή του μετάλλου μεταξύ αυτών και ανάλογα με το πόσο μεγάλος είναι ο συντελεστής διαχωρισμού D είναι δυνατό να

έχει πραγματοποιηθεί η εξαγωγή από το μεταλλοφόρο διάλυμα. Η διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα και οδηγεί σε αυτή την κατανομή, μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική.

Στις φυσικές διεργασίες το μέταλλο εξάγεται από την υδατική στην οργανική φάση χωρίς να μεσολαβεί κάποια χημική αντίδραση. Στην περίπτωση αυτή με βάση το νόμο του Nernst, ο συντελεστής κατανομής του μετάλλου στις δύο φάσεις είναι⁽¹⁴⁻¹⁶⁾:

$$K = M_{\text{орг.}} / M_{\text{υδ.}} \quad (4.3)$$

Δηλαδή, ο συντελεστής εξαρτάται από την διαλυτότητα του μετάλλου στην οργανική φάση και είναι ανεξάρτητος από την ολική συγκέντρωση του μετάλλου και του λόγου των φάσεων.

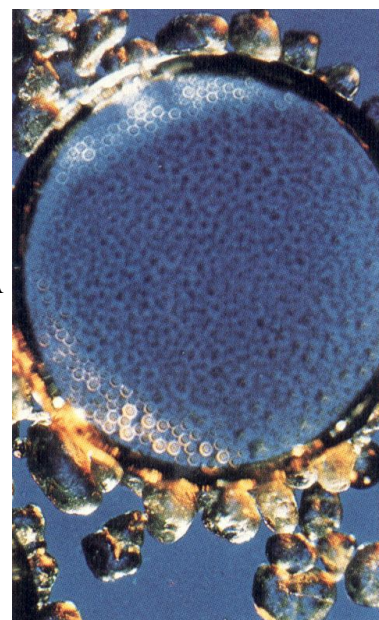
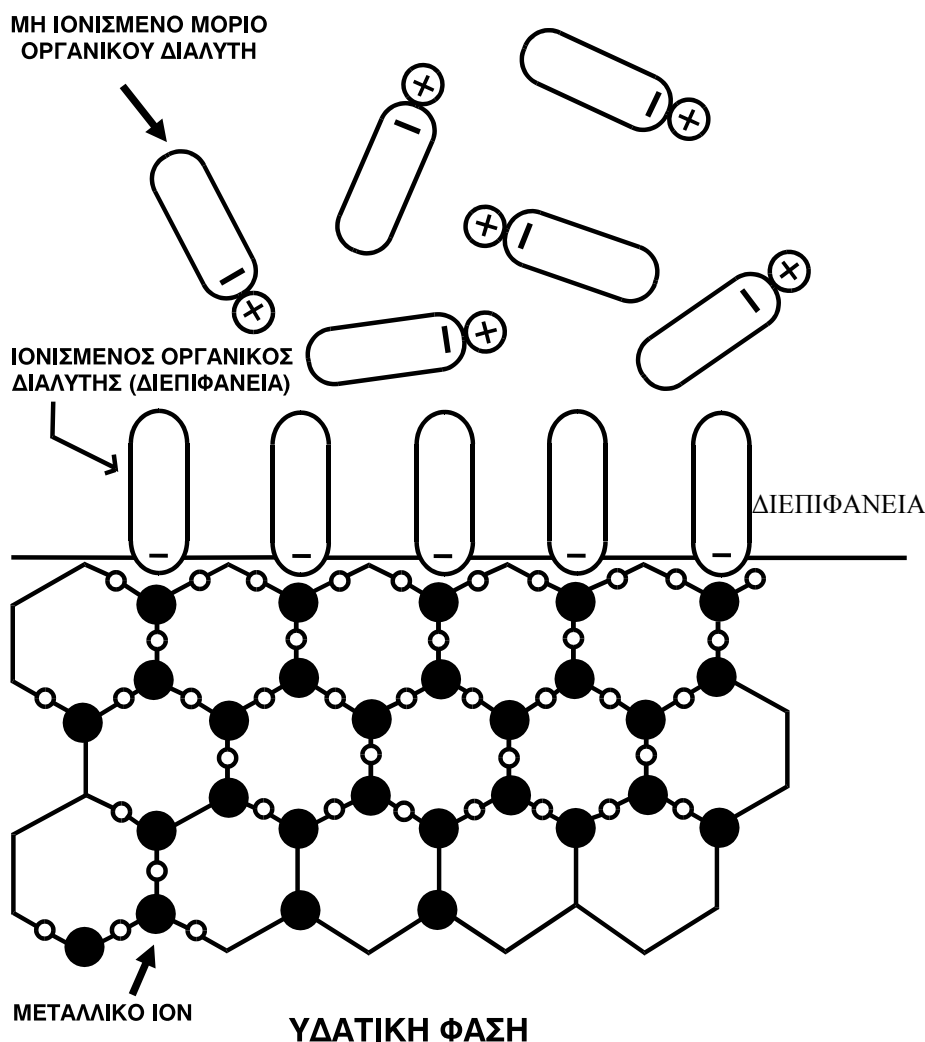
Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η μετάβαση του μετάλλου από την υδατική στην οργανική φάση είναι αποτέλεσμα κάποιας χημικής αντίδρασης μεταξύ του μεταλλικού ιόντος ή ένωσης και ενός ή περισσοτέρων συστατικών της οργανικής φάσης. Ένα μεταλλικό ιόν βρίσκεται συνήθως στην υδατική φάση με την μορφή ενός ενυδατωμένου ιόντος. Κατά συνέπεια η τάση αυτού για μεταφορά στην οργανική φάση μειώνεται. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η διεργασία θα πρέπει να πληρούνται οι δύο παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να εξουδετερωθεί το φορτίο του μεταλλικού ιόντος.
2. Τα νερά ενυδάτωσης να αντικατασταθούν (πλήρως ή μερικώς) από κάποιο άλλο μόριο ή ιόν.

Κατά την διεργασία εξαγωγής ενός μετάλλου με οργανικούς διαλύτες πραγματοποιείται η μετατροπή μιας υδρόφιλης ένωσης σε μια υδρόφοβη. Κατά συνέπεια η υδρόφοβη πλέον ένωση του μεταλλικού ιόντος μεταβαίνει στην οργανική φάση.

Η συμπλοκοποίηση ενός μεταλλικού ιόντος είναι μία αντίδραση, κατά την οποία τα νερά ενυδάτωσης αντικαθίστανται από άλλα πιο σύνθετα μόρια. Για το λόγο αυτό όλες οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης είναι αντιδράσεις αντικατάστασης (Σχήμα 4.5). Πιο συγκεκριμένα σύμπλοκος λέγεται μια χημική ένωση, όχι απαραίτητα ουδέτερη, η οποία προκύπτει από την σύνδεση ενός μεταλλικού ιόντος (συνήθως της μεταβατικής σειράς των στοιχείων Zn, Ni, Co, Fe, Cu) με ένα μη μεταλλικό ιόν ή μόριο που λέγεται συμπλοκοποιητής (complexing agent ή ligand). Ο συμπλοκοποιητής μπορεί να είναι φορτισμένος θετικά (NH_2NH_4^+), ή αρνητικά (Cl^-), ή να είναι ουδέτερο μόριο (H_2O , NH_3). Οι συμπλοκοποιητές έχουν ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία μπορούν να προσδώσουν (ημιπολικός δεσμός) ή να τα μοιραστούν (ετεροπολικός δεσμός) με το μεταλλικό ιόν. Το μεταλλικό ιόν δρα ως οξύ κατά Lewis, ενώ ο συμπλοκοποιητής ως βάση. Ο δεσμός που συνδέει το μεταλλικό ιόν με τον συμπλοκοποιητή ονομάζεται δεσμός εντάξεως (coordination bond) και μοιάζει περισσότερο με τον ομοιοπολικό δεσμό (συνεισφορά ηλεκτρονίων)^(17, 18).

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ



Σχήμα 4.5: Σχηματισμός οργανομεταλλικών συμπλόκων κατά την διεργασία εξαγωγής ενός μετάλλου στην οργανική φάση

Η κατά κατηγορίες ταξινόμηση των διαφόρων συστημάτων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες είναι δυνατό να γίνει με βάση την οργανομεταλλική ένωση, η οποία σχηματίζεται κατά την διαδικασία εξαγωγής και τελικά μεταβαίνει στην οργανική φάση (υπό μορφή συμπλόκου). Ξεχωρίζουν τρεις κατηγορίες συστημάτων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, αλλά υπάρχει και η περίπτωση σε κάποιο σύστημα να πραγματοποιείται συνδυασμός των δύο ή και των τριών κατηγοριών. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι ακόλουθες ⁽¹⁹⁻²¹⁾:

1. Συστήματα που περιλαμβάνουν σχηματισμό συμπλόκων (compound formation).
2. Συστήματα που περιλαμβάνουν σχηματισμό συμπλόκων με συνδυασμούς ιόντων (ion association complexes).
3. Συστήματα που περιλαμβάνουν διάλυση (solvation) του μεταλλικού ιόντος από τα μόρια του οργανικού διαλύτη.

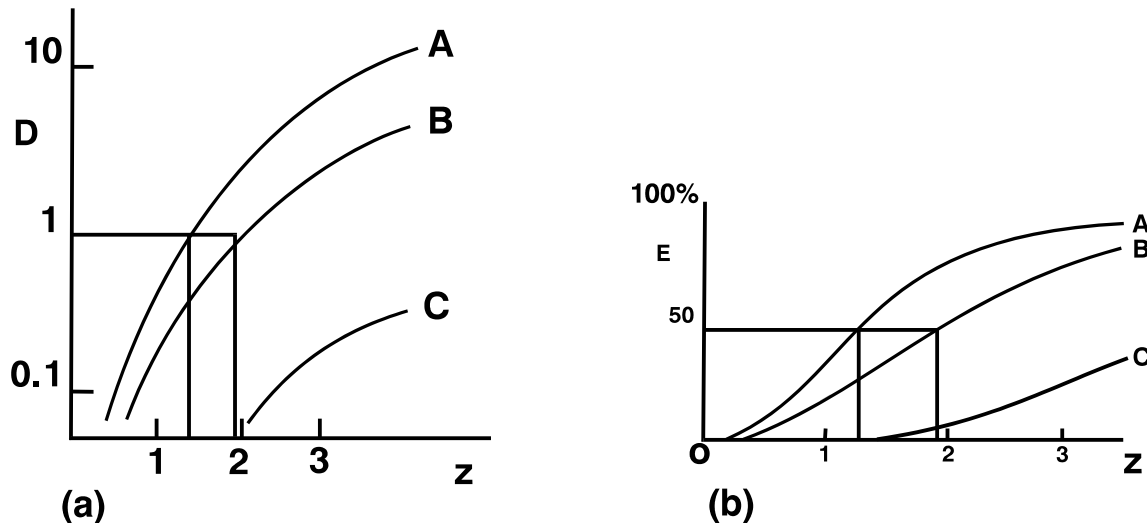
Ένα οργανικό αντιδραστήριο μπορεί να εξάγει το μέταλλο από την υδατική φάση με κάποια από τις τρεις παραπάνω αυτές διεργασίες αλλά υπάρχουν και αντιδραστήρια που δρουν και με περισσότερους από έναν τρόπους.

Διαγράμματα Εξαγωγής: Τα αποτελέσματα της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες συνήθως παρουσιάζονται με την μορφή διαγραμμάτων. Αυτό σχηματικά εικονίζεται στο Σχήμα 4.6 για τρία υποθετικά συστατικά, A, B και C. Το εύρος του συντελεστή κατανομής είναι συνήθως από 0.1 έως 10 παρά το γεγονός ότι είναι δυνατόν να μετρηθούν συντελεστές κατανομής με τιμή από 10^{-4} έως 10^4 . Η αναλογία κατανομής μετρείται σε συνάρτηση με την συγκέντρωση κάποιας μεταβλητής Z, που μπορεί να είναι το pH εξαγωγής, η συγκέντρωση του εξαγωγικού στην οργανική φάση ($[HA]_{ORG}$), το ανιόν του εξαγωγικού στην οργανική φάση ($[A^-]$), η συγκέντρωση του άλατος στην υδατική φάση, ή άλλο ^(1,12,13).

Σε πολλές πρακτικές περιπτώσεις το διάγραμμα 4.6a είναι λιγότερο πληροφοριακό από αυτό του "ποσοστού εξαγωγής (%E) το οποίο ορίζεται ως:

$$\%E = 100 D / (1 + D) \quad (4.4)$$

Ένα τέτοιο διάγραμμα εικονίζεται στο σχήμα 4.6b για το ίδιο σύστημα όπως αυτό που εικονίζεται στο Σχήμα 4.6a. Οι καμπύλες των ποσοστών εξαγωγής είναι πολύ χρήσιμες για τον σχεδιασμό διαχωρισμού πολλών στοιχείων σε περισσότερα από ένα στάδια.



Σχήμα 4.6: Σχεδιαγράμματα κατανομής. (a) Οι συντελεστές κατανομής D για τρία διαφορετικά συστατικά A,B και C, σε συνάρτηση με την μεταβλητή Z της υδατικής φάσης. Τα D, Z είναι και τα δύο σε λογαριθμική κλίμακα. Το Z μπορεί να αντιπροσωπεύει το pH εξαγωγής, την συγκέντρωση του εξαγωγικού στην οργανική φάση ($[HA]_{org}$), το ανιόν του εξαγωγικού στην οργανική φάση ($[A^-]$), την συγκέντρωση του άλατος στην υδατική φάση, ή άλλο. (b) Το ίδιο το σύστημα το οποίο αναλύεται με βάση το ποσοστό εξαγωγής %E σε συνάρτηση με το Z.

4.3.2 Καθαρισμός της Οργανικής Φάσης (scrubbing)

Το στάδιο του καθαρισμού ακολουθεί εκείνο της εξαγωγής και έχει σκοπό την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων από την φορτωμένη με μέταλλο οργανική φάση. Μία εναλλακτική λύση είναι η απομάκρυνση των ενώσεων αυτών (impurities) από το διάλυμα πριν από την εξαγωγή, αν αυτό βέβαια είναι δυνατό.

Το πρόβλημα του καθαρισμού προκύπτει από το γεγονός, ότι οι περισσότεροι εξαγωγείς δεν εξάγουν αποκλειστικά ένα μόνο μέταλλο αλλά και περισσότερα. Η εκλεκτικότητα του εξαγωγέα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, η κινητική της διεργασίας, ο τρόπος συμπλοκοποίησης του μετάλλου στην υδατική φάση, οι συγκεντρώσεις του μετάλλου και του αντιδραστήριου κ.α. Κανένα εξαγωγικό αντιδραστήριο δεν είναι απόλυτα εκλεκτικό και κατά συνέπεια πραγματοποιείται συν-εξαγωγή άλλων μετάλλων αλλά και ανιόντων ή οξέων. Τα φαινόμενα αυτά μπορεί να είναι φυσικά ή χημικά^(22,23).

Ο συμπαρασυρμός (εγκλωβισμός) της υδατικής φάσης στην φορτωμένη οργανική, ιδίως όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι υψηλή, είναι ένα φυσικό φαινόμενο, το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί εκπλένοντας την οργανική φάση με νερό ή με κάποιο κατάλληλο υδατικό διάλυμα.

Όταν η συν-εξαγωγή και άλλων μετάλλων στην φορτωμένη οργανική φάση βασίζεται σε χημικό φαινόμενο (όπως για παράδειγμα συμπλοκοποίηση των ανεπιθύμητων μετάλλων με το οργανικό εξαγωγικό αντιδραστήριο), τότε ο καθαρισμός αναμένεται να είναι σχετικά δυσκολότερος. Η αντιμετώπιση τέτοιου είδους προβλημάτων πραγματοποιείται με την χρήση μιας εκ των παρακάτω μεθόδων^(24,25):

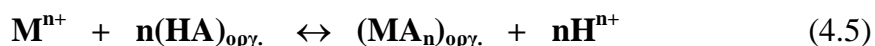
A. Κατά την πρώτη διαδικασία (selective stripping) χρησιμοποιείται ένα όξινο διάλυμα σε pH, το οποίο είναι μόλις αρκετό, ώστε κατά την επαφή του με την οργανική φάση να πραγματοποιηθεί μερικώς η αντίστροφη διαδικασία της αντίδρασης (4.2) και το ανεπιθύμητο μέταλλο που είχε εξαχθεί να επιστρέψει στην υδατική φάση, ενώ το προς εξαγωγή μέταλλο να παραμείνει στην οργανική. Ο υπολογισμός του συγκεκριμένου βέλτιστου pH, πραγματοποιείται από δεδομένα κατανομής των συν-εξαγόμενων μετάλλων. Είναι όμως βέβαιο, ότι κατά την εξέλιξη της διαδικασίας αυτής ποσότητα του επιθυμητού μετάλλου θα εγκαταλείψει αναπόφευκτα την φορτωμένη οργανική φάση μαζί με τις ανεπιθύμητες ενώσεις. Υπό την προϋπόθεση ότι η ποσότητα αυτή είναι σχετικά μικρή, η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη, αν μάλιστα ληφθεί υπόψη, ότι η υδατική φάση, που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό, μπορεί να ανακυκλωθεί σε κάποιο προγενέστερο σημείο του κυκλώματος εξαγωγής, ελαχιστοποιώντας έτσι τις απώλειες μετάλλου σε αυτήν.

B. Κατά την δεύτερη διαδικασία χρησιμοποιείται διάλυμα άλατος του επιθυμητού μετάλλου, οπότε κατά την επαφή του με την οργανική φάση αντικαθίσταται το ανεπιθύμητο μέταλλο με το επιθυμητό. Η επιτυχία αυτής της μεθόδου εξαρτάται πολύ από τις σχετικές συγκεντρώσεις των δύο μετάλλων και από το λόγο των δύο φάσεων.

Γενικά ο καθαρισμός (scrubbing) είναι μία πολύ χρήσιμη και αναγκαία διαδικασία, ύστερα από την οποία προκύπτει φορτωμένη οργανική φάση βελτιωμένης ποιότητας.

4.3.3 Αναγέννηση της Οργανικής Φάσης (stripping)

Κατά την αναγέννηση της οργανικής φάσης πραγματοποιείται η αντίθετη αντίδραση της εξαγωγής (4.2). Έστω η αντίδραση (που ισχύει για όξινους και χηλικούς εξαγωγείς):



Γίνεται φανερό ότι για να αλλάξει η φορά της αντίδρασης (να οδεύσει προς τα αριστερά), είναι αρκετό να αυξηθεί η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στην υδατική φάση. Συνεπώς η αναγέννηση της οργανικής φάσης αλλά και η ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου πραγματοποιείται με την χρήση ενός αρκετά πυκνού διαλύματος οξέος, το οποίο θα μετατοπίσει την χημική ισορροπία της αντίδρασης αριστερά και θα ωθήσει έτσι το μέταλλο στην υδατική φάση. Στα συστήματα, που βασίζονται στην δημιουργία συμπλόκων από συνδυασμό ιόντων ή σε αυτά που βασίζονται στην διάλυση και στα οποία η εξαγωγή απαιτεί υψηλές συγκεντρώσεις οξέων ή αλάτων, η αναγέννηση πραγματοποιείται με προσθήκη νερού^(1,12,13).

Η σταθερότητα της εξαχθείσας ένωσης καθορίζει τον τύπο και την συγκέντρωση του διαλύματος, που απαιτείται για να γίνει η αναγέννηση της οργανικής. Είναι προφανές, ότι όσο πιο χαμηλό είναι το pH στο οποίο πραγματοποιείται η εξαγωγή, τόσο πιο πυκνό (χαμηλότερο pH) πρέπει να είναι το διάλυμα του οξέος που θα χρησιμοποιηθεί για να πραγματοποιηθεί η αναγέννηση της οργανικής φάσης και η ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου.

Τα προβλήματα, τα οποία είναι πιθανόν να παρουσιαστούν κατά την εξέλιξη αυτής της διαδικασίας αναγέννησης, οφείλονται στην σταθερότητα του ήδη εξαχθέντος συμπλόκου (ισχυρός δεσμός εντάξεως), η οποία όταν είναι μεγάλη, η αναγέννηση καθίσταται πολύ δύσκολη έως αδύνατη, ακόμα και με χρήση πυκνών οξέων.

4.3.4 Συνολικό Κύκλωμα Εξαγωγής (Solvent Extraction)

Το γενικό κύκλωμα εξαγωγής μετάλλου με οργανικούς διαλύτες παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό, η υδατική φάση που περιέχει το προς εξαγωγή μέταλλο (ή μέταλλα), εισάγεται στο πρώτο στάδιο και έρχεται σε επαφή με την οργανική φάση (extraction stage), συνήθως κατ' αντιρροή, με αποτέλεσμα το προς εξαγωγή μέταλλο να μεταφέρεται στην οργανική φάση. Μετά τον διαχωρισμό των δύο φάσεων, η υδατική οδηγείται στα τμήματα ανάκτησης των άλλων μετάλλων ή απορρίπτεται, ενώ η φορτωμένη οργανική φάση οδηγείται στο στάδιο έκπλυσής της (scrubbing stage), όπου έρχεται σε επαφή με νέο υδατικό διάλυμα, τέτοιας σύστασης, ώστε τα ανεπιθύμητα στην

οργανική φάση στοιχεία ή ενώσεις να μεταβαίνουν στο υδατικό διάλυμα έκπλυσης (scrub solution). Η φορτωμένη οργανική φάση, καθαρισμένη πλέον από τα ανεπιθύμητα στοιχεία ή ενώσεις, μεταβαίνει στο στάδιο της αναγέννησής της (stripping stage), όπου έρχεται σε επαφή με νέο υδατικό διάλυμα, η σύσταση του οποίου είναι τέτοια, ώστε το μέταλλο M, που κατά τα προηγούμενα στάδια έχει εξαχθεί στην οργανική φάση, να μεταφερθεί στην υδατική (strip solution), η οποία στην συνέχεια οδηγείται στο κύκλωμα παραγωγής του μετάλλου. Η οργανική φάση που εξέρχεται από το στάδιο αναγέννησης, απαλλαγμένη πλέον από το εξαγχθέν μέταλλο, ανακυκλώνεται στο στάδιο εξαγωγής (πολλές φορές απαιτείται να γίνει ειδική κατεργασία της οργανικής φάσης πριν αυτή επαναχρησιμοποιηθεί στο στάδιο εξαγωγής).

Και στα τρία στάδια της μεθόδου εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες, που έχουν ήδη περιγραφεί, είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότερα από ένα συστήματα ανάμειξης-διαχωρισμού των φάσεων, όπου η οργανική φάση κινείται αντίθετα από την υδατική. Επίσης κάποιες παραλλαγές του γενικού αυτού κυκλώματος, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4, μπορούν να εμφανιστούν κυρίως στο στάδιο της αναγέννησης της οργανικής φάσης (ανάλογα με τον τύπο του εξαγθέντος οργανομεταλλικού συμπλόκου).

Στο στάδιο της εξαγωγής, όπου η υδατική φάση έρχεται σε επαφή με την οργανική, στην απλούστερη των περιπτώσεων ένα από τα μέταλλα που είναι διαλυμένα στην υδατική, θα αντιδράσει με την οργανική, ενώ τα άλλα θα παραμείνουν στην υδατική. Επειδή όμως ένα μέταλλο σε υδατικό διάλυμα απαντάται με την μορφή πολλών διαφορετικών συμπλόκων ιόντων (κυρίως ενυδατωμένων), η εξαγωγή του με συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη γίνεται εφικτή σε ορισμένες μόνο συνθήκες. Η οργανική φάση μπορεί να εξάγει μόνο ορισμένα απλά ή σύμπλοκα ιόντα του διαλύματος, με τα οποία έχει χημική συγγένεια και όχι όλα τα ιόντα του διαλύματος, που περιέχουν το συγκεκριμένο μέταλλο. Σημασία επομένως για την εξαγωγή με οργανικό διαλύτη έχει το είδος και η συγκέντρωση των συμπλόκων ιόντων, τα οποία υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα.

4.4 ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Η οργανική φάση αποτελείται συνήθως από τρία βασικά μέρη. Τον οργανικό διαλύτη ή εξαγωγέα (extractant), Το διαλυτικό-αραιωτικό μέσο (diluent) και τον τροποποιητή φάσεως (phase modifier).

4.4.1 Οργανικός Διαλύτης (εξαγωγέας)

Ο οργανικός διαλύτης είναι μία ουσία η οποία είναι ικανή να αντιδρά χημικά με μέταλλο ή σύμπλοκο της υδατικής φάσης, δημιουργώντας ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο, που είναι διαλυτό στην οργανική φάση. Τα κύρια χαρακτηριστικά, που πρέπει να έχει ένας οργανικός διαλύτης για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα, είναι^(26,27):

1. Να είναι σχετικά φθηνός.
2. Να έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στην υδατική φάση.
3. Να είναι σταθερός. Δηλαδή να έχει την ικανότητα να ανακυκλώνεται για πολλούς μήνες σε ένα κύκλωμα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες χωρίς να διασπάται.
4. Να μην σχηματίζει σταθερά γαλακτώματα (emulsions), όταν αναμιγνύεται με υδατικά διαλύματα. Το ιξώδες του θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό, ώστε να αποφεύγεται ο ατελής διαχωρισμός από την υδατική φάση λόγω γαλακτωματοποιήσεως.
5. Να είναι σταθερός κατά την αποθήκευσή του και κατά την επαφή του με οξέα ή βάσεις (δηλαδή να μην υδρολύεται κατά το στάδιο εξαγωγής και αναγέννησης).
6. Να διαχωρίζεται εύκολα από την υδατική φάση. Μεγάλη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ οργανικής και υδατικής φάσης είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η διαφορετική πυκνότητα, το χαμηλό ιξώδες και η μεγάλη επιφανειακή τάση ευνοούν τον καλό διαχωρισμό.
7. Να έχει την δυνατότητα υψηλής φόρτισης στο προς εξαγωγή μέταλλο και άρα να μπορεί να εξάγει μεγάλη ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα αντιδραστήριου.
8. Να μπορεί το μέταλλο που εξάχθηκε να διαχωριστεί εύκολα από το οργανικό αντιδραστήριο και ταυτόχρονα το τελευταίο να αναγεννάται εύκολα.
9. Να μην είναι εύφλεκτος, πτητικός και τοξικός (τουλάχιστον σε κανονικές συνθήκες).
10. Να είναι αρκετά διαλυτός σε αλειφατικούς και αρωματικούς διαλύτες, τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα.
11. Να αντιδρά γρήγορα με το προς εξαγωγή μέταλλο ή σύμπλοκο (δηλαδή να έχει καλή κινητική εξαγωγής).

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ως εξαγωγείς και που διατίθενται στο εμπόριο, παράγονται αναγκαστικά σε μεγάλες ποσότητες. Κατά συνέπεια δεν έχουν την καθαρότητα των αναλυτικών αντιδραστηρίων (analytical reagents). Τις περισσότερες φορές περιέχουν κάποιες ποσότητες από τα αντιδραστήρια από τα οποία παράχθηκαν και μερικές φορές και παραπροϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά την παραγωγή τους. Διακύμανση στην καθαρότητα ενός τέτοιου αντιδραστήριου μπορεί να παρουσιαστεί σε μεγαλύτερο βαθμό στην περίπτωση, που αυτό παράγεται με μία μη συνεχή μέθοδο (batch process).

Οι προσμίξεις στο εξαγωγικό μέσο, πολλές φορές, είναι πιο διαλυτές στην υδατική φάση, με αποτέλεσμα να χάνονται μετά από μερικές ανακυκλώσεις της οργανικής⁽¹²⁾. Η παρουσία τους κατά την διάρκεια της διεργασίας μπορεί να επηρεάσει το διαχωρισμό των φάσεων, καθώς και τα χαρακτηριστικά φόρτωσης της οργανικής φάσης, με αποτέλεσμα την απώλεια ποσότητας της οργανικής φάσης (μη εκμεταλλεύσιμη) λόγω πτωχών φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών.

Για τους παραπάνω λόγους, κατά την εκτέλεση των πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα είναι καλύτερο να χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια ως έχουν, χωρίς δηλαδή

κάποιον περαιτέρω καθαρισμό. Αν ο παραπάνω όρος δεν τηρηθεί και στην συνέχεια γίνουν πειράματα σε μεγαλύτερη κλίμακα (pilot plant), χρησιμοποιώντας το διατιθέμενο στο εμπόριο αντιδραστήριο, τα αποτελέσματα θα είναι πολύ διαφορετικά.

Παρά τα όσα ειπώθηκαν παραπάνω, πολλοί εξαγωγείς χρειάζονται κάποια προπαρασκευή πριν από την χρήση τους στην διεργασία εξαγωγής. Η προπαρασκευή αυτή έχει ως στόχο τα εξής:

1. Να απομακρυνθούν οι διαλυτές ακαθαρσίες, οξέα ή βάσεις που μπορεί να περιέχει το οργανικό αντιδραστήριο. Αν η διεργασία εξαγωγής είναι συνεχής, οι ακαθαρσίες αυτές, ιδίως αν είναι υδατοδιαλυτές, απομακρύνονται κατά την ανακύκλωση της οργανικής φάσης.
2. Να πάρει ο εξαγωγέας την μορφή που χρειάζεται για να εξάγει το μέταλλο(Αραίωση σε διαλυτικό).
3. Να σχηματιστεί το απαιτούμενο άλας του εξαγωγέα έτσι ώστε να διατηρηθεί το απαραίτητο pH ισορροπίας για την εξαγωγή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1
ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ (ΕΞΑΓΩΓΕΩΝ)

ΚΑΤΙΟΝΙΚΟΙ	I) ΟΞΙΝΟΙ	1) Παράγωγα Φωσφορικών οξέων (D2EHPA) 2) Καρβοξυλικά οξέα (Versatic 10) 3) Άλλα οξέα (π.χ Σουλφονικά οξέα)
	II) ΧΕΙΛΙΚΟΙ	1) Εξαγωγείς LIX 2) Εξαγωγείς Kelex 3) SME 259 4) Εξαγωγείς Acorga 5) Άλλοι
ΑΝΙΟΝΙΚΟΙ		Αμίνες (π.χ Alamine 336)
ΕΞΑΓΩΓΕΙΣ ΔΙΑΛΥΤΩΣΗΣ		1) Μη όξινες ενώσεις που περιέχουν δεσμό φωσφόρου-οξυγόνου (π.χ TBP) 2) Ενώσεις που περιέχουν δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου (αιθέρες,κετόνες,εστέρες,αλκοόλες) 3) Ενώσεις που περιέχουν δεσμό φωσφόρου-θείου (π.χ Cyanex 471) 4) Άλλοι (π.χ Amides)

Γενικά οι οργανικοί διαλύτες ή εξαγωγείς είναι δυνατόν να χωρισθούν σε τρεις κατηγορίες^(1,13):

1. Τους όξινους εξαγωγείς, οι οποίοι μπορούν και εξάγουν απλά ή σύμπλοκα ιόντα με θετικό φορτίο (κατιονικοί εξαγωγείς).
2. Τους βασικούς εξαγωγείς, οι οποίοι εξάγουν απλά ή σύμπλοκα ιόντα με αρνητικό φορτίο (ανιονικοί εξαγωγείς).
3. Τους οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι μπορούν και εξάγουν ουδέτερες ενώσεις (εξαγωγείς διαλύτωσης).

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τρεις αυτές κατηγορίες με τις υποομάδες της κάθε μίας.

4.4.2 Διαλυτικό Μέσο (Αραιωτικό)

Εκτός από ορισμένες εξαιρέσεις, οι εξαγωγείς σπάνια χρησιμοποιούνται ως έχουν, αλλά διαλύονται σε ένα αδρανές οργανικό υλικό, το διαλυτικό μέσο. Στο διαλυτικό διαλύεται επίσης και ο τροποποιητής φάσεως. Αυτό γίνεται αφενός για να μειωθεί το ιξώδες του εξαγωγικού αντιδραστηρίου και αφετέρου για να αποκτήσει ο εξαγωγέας τον απαραίτητο "όγκο" για να έρθει σε επαφή με την υδατική φάση. Αν χρησιμοποιείτο μόνος του ο εξαγωγέας, αυτό θα ήταν κατ' αρχήν πολύ δαπανηρό, αλλά και άσκοπο, διότι μία μεγάλη ποσότητα του προς εξαγωγή διατιθέμενου μετάλλου σε ένα υδατικό διάλυμα είναι δυνατό να εξαχθεί από μία πολύ μικρότερη ποσότητα οργανικού αντιδραστηρίου. Κατ' αυτόν τον τρόπο άλλωστε, λόγω του μικρότερου όγκου που έχει συνήθως ο οργανικός διαλύτης σε σχέση με την υδατική φάση, επέρχεται αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου κατά την διεργασία εξαγωγής. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων το διαλυτικό μέσο αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα της οργανικής φάσης.

Διαλύτες είναι συνήθως υδρογονάνθρακες, οι οποίοι μπορεί να είναι αλειφατικοί, αρωματικοί ή μίγματά τους. Η φύση του διαλύτη έχει μεγάλη σημασία για την μέθοδο εξαγωγής, διότι μεταβάλλει παράγοντες όπως είναι η ταχύτητα εξαγωγής, το πλύσιμο της οργανικής φάσης, η αναγέννησή της και η ταχύτητα διαχωρισμού υδατικής-οργανικής φάσης. Ένα διαλυτικό που διαλύει τον εξαγωγέα, θα υποβοηθήσει τον τελευταίο να απομακρύνει το μέταλλο από την υδατική φάση, σε αντίθεση με ένα διαλυτικό που δεν διαλύει σε ικανοποιητικό βαθμό το οργανικό αντιδραστήριο και επομένως παρουσιάζει προβλήματα στην βιομηχανική του χρήση.

Τα διαλυτικά, τα οποία είναι συνήθως φθηνά στην τιμή τους, προέρχονται από απόσταξη του αργού πετρελαίου. Είναι συνήθως κλάσματα μεσαίας τάξης, έτσι ώστε να έχουν χαμηλό σημείο ανάφλεξης, αλλά και χαμηλό ιξώδες (π.χ βενζίνη, κηροζίνη). Γενικά θεωρούνται αδρανείς ενώσεις και μη εισερχόμενες στο μηχανισμό εξαγωγής, αλλά αυτό δεν είναι απόλυτο. Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα καλό διαλυτικό είναι οι εξής ⁽¹⁾:

1. Να μπορεί να διαλύσει το εξαγωγικό αντιδραστήριο, αλλά και τον τροποποιητή φάσης.

2. Να μπορεί να διαλύσει τα δημιουργούμενα οργανομεταλλικά σύμπλοκα ελαχιστοποιώντας, με τον τρόπο αυτό, τα προβλήματα σχηματισμού τρίτης φάσης και χαμηλής φόρτισης της οργανικής φάσης.
3. Να έχει χαμηλή πτητικότητα και σημείο ανάφλεξης, έτσι ώστε να μειώνονται οι απώλειες λόγω εξάτμισης και οι κίνδυνοι ανάφλεξης.
4. Να είναι αδιάλυτο στην υδατική φάση.
5. Να έχει μικρή επιφανειακή τάση.
6. Να είναι σχετικά φθηνό και άμεσα διαθέσιμο.

Οι λόγοι για τους οποίους απαιτείται η χρήση του διαλυτικού μέσου είναι συνοπτικά οι εξής^(12,13,26):

1. Η δημιουργία κατάλληλης συγκέντρωσης του εξαγωγικού αντιδραστηρίου στην οργανική φάση. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων μικρές συγκεντρώσεις του εξαγωγέα στην οργανική φάση είναι αρκετές για την εξαγωγή κάποιων μετάλλων. Στις περιπτώσεις αυτές, εάν δεν χρησιμοποιείτο διαλυτικό μέσο, θα απαιτούνταν διαδοχικές ανακυκλώσεις της οργανικής φάσης και μεγαλύτερη κατανάλωση εξαγωγέα.

2. Η μείωση του ιξώδους του εξαγωγικού αντιδραστηρίου. Οι περισσότεροι εμπορικά διαθέσιμοι εξαγωγείς έχουν μεγάλο ιξώδες με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλοι για βιομηχανική χρήση, ειδικά σε συνεχή κυκλώματα.

3. Η μείωση της τάσης σχηματισμού γαλακτωμάτων του εξαγωγικού αντιδραστηρίου. Πολλοί από τους εξαγωγείς (και τροποποιητές φάσεως), που χρησιμοποιούνται στα συστήματα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, τείνουν να δημιουργήσουν γαλακτώματα, ειδικά όταν είναι σε υψηλή συγκέντρωση και σε έντονες συνθήκες ανάδευσης.

4. Η βελτίωση της ικανότητας διαχωρισμού των δύο φάσεων.

Σήμερα, στην διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός διαλυτικών-αραιωτικών. Ένας τρόπος διαχωρισμού τους είναι η κατανομή αυτών στις εξής 5 κατηγορίες⁽⁵⁻⁷⁾:

Κατηγορία 1: Υγρά τα οποία είναι ικανά να σχηματίζουν τρισδιάστατα συμπλέγματα με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. Στην τάξη αυτή ανήκουν το νερό, οι αμινο-αλκοόλες και οι πολυ-αλκοόλες, τα υδρόξυ-οξέα.

Κατηγορία 2: Υγρά τα οποία περιέχουν στο μόριό τους και δραστικά υδρογόνα αλλά και άτομα δότες ζεύγους ηλεκτρονίων (O, N, F), αλλά δεν σχηματίζουν τρισδιάστατα συμπλέγματα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι πρωτοταγείς αλκοόλες, οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες, οι νίτρο-ενώσεις που περιέχουν α (θέσης)-υδρογόνο, η αμμωνία.

Κατηγορία 3: Σύνθεση υγρών των οποίων τα μόριά τους περιέχουν άτομα δότες ζεύγους ηλεκτρονίων, αλλά δεν περιέχουν δραστικά υδρογόνα. Στην κατηγορία αυτή

ανήκουν οι αιθέρες, οι κετόνες, οι αλδεύδες, οι εστέρες, οι τεταρτοταγείς αμίνες, οι νίτρο-ενώσεις χωρίς α (θέσης)-υδρογόνο.

Κατηγορία 4: Σύνθεση υγρών των οποίων τα μόριά τους περιέχουν δραστικά άτομα υδρογόνου, αλλά όχι άτομα δότες ζεύγους ηλεκτρονίων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ενώσεις όπως το CHCl_3 .

Κατηγορία 5: Υγρά των οποίων τα μόριά τους δεν περιέχουν δραστικά άτομα υδρογόνου, ούτε άτομα δότες ζεύγους ηλεκτρονίων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι καθαροί υδρογονάνθρακες, και ενώσεις οι οποίες δεν εμφανίζουν διπολικότητα (CS_2 , CCl_4).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2

ΑΜΟΙΒΑΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Διαλύτης	Διαλύτης στο νερό wt%	Νερό στο διαλύτη wt%
c-Εξάνιο	0.0055	0.010 ^a
n-Εξάνιο	0.00123	0.0111 ^a
n-Οκτάνιο	6.6×10^{-7}	0.0095 ^a
n-Δεκάνιο	5.2×10^{-8}	7.2×10^{-5}
n-Δωδεκάνιο	3.7×10^{-9}	6.5×10^{-5}
Βενζένιο	0.179	0.0635
Τολουένιο	0.0515	0.0334
Εθυλοβενζένιο	0.0152	0.043
p-Ξυλένιο	0.0156	0.0456
Διχλωρομεθάνιο	1.30	0.198
Χλωροφόρμιο	0.815 ^a	0.093
Τετραχλωράνθρακας	0.077	0.0135 ^a
1,1-Διχλωροαιθάνιο	5.03 ^a	0.096
1,2-Διχλωροαιθάνιο	0.81 ^a	0.187
Τριχλωροαιθυλένιο	0.137	0.32
Χλωροβενζένιο	0.0488 ^b	0.0327
1,2-Διχλωροβενζένιο	0.0156	0.309
Διθειάνθρακας	0.210 ^a	0.0142
1-Βουτανόλη	7.45	20.5
Ισοβούτυλο-αλκοόλη	10	16.9
1-Πεντανόλη	2.19	7.46
1-Εξανόλη	0.706 ^a	7.42
1-Οκτανόλη	0.0538	
2-Αίθυλο-1-Εξανόλη	0.07 ^a	2.6 ^a
Φαινόλη	8.66	28.72
Διαιθυλαιθέρας	6.04	1.468
Μέθυλο-αίθυλο-κετόνη	24.0 ^a	10.0 ^a
Κυκλοεξανόνη	2.3 ^a	8.0 ^a
Ακέτυλο-ακετόνη	16.6 ^a	4.5 ^a
Νιτρομεθάνιο	11.1	2.09
Νιτροβενζένιο	0.19 ^a	0.24 ^a
T.B.P	0.039	4.67

(^a) 20°C, (^b) 30°C

Η ποικιλία στις ιδιότητες των διαλυτικών έχει ως αποτέλεσμα να διαφοροποιηθεί η αναλογία της κατανομής των εξαγομένων ενώσεων. Μερικοί διαλύτες και ειδικότερα αυτοί που ανήκουν στην τρίτη κατηγορία, αντιδρούν πολύ εύκολα και άμεσα (εξ αιτίας των ισχυρών ιδιοτήτων τους ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων) με ανόργανα συστατικά, τα οποία εξαγουν χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου εξαγωγικού αντιδραστηρίου, ενώ άλλοι (κατηγορίες 4 και 5) δεν διαλύουν άλατα χωρίς την προσθήκη άλλων εξαγωγέων. Οι διαλύτες της πρώτης κατηγορίας, είναι πολύ διαλυτοί στο νερό και όχι κατάλληλοι για την διεργασία εξαγωγής μεταλλικών αξιών, παρόλο που βρίσκουν εφαρμογή στο διαχωρισμό βιοχημικών συστημάτων. Στον Πίνακα 4.2⁽⁵⁻⁷⁾ αναφέρονται οι περισσότερο γνωστοί διαλύτες. Οι περισσότεροι από αυτούς έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Διαλύτες με χαμηλή διπολική ροπή και χαμηλή τάση έλξης διπόλων (ελκτικότητα), οι οποίοι δεν περιέχουν άτομα οξυγόνου, έχουν την χαμηλότερη διαλυτότητα και επιπλέον έχουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό από άλλους τύπους διαλυτών. Παρόλο που η δεύτερη κατηγορία περιέχει διαλύτες, οι οποίοι μπορεί να διαλύονται πλήρως στο νερό, η τρίτη κατηγορία περιέχει ενώσεις, οι οποίες διαλύονται σε πολύ μικρότερο ποσοστό στο νερό, ενώ οι διαλύτες της τέταρτης κατηγορίας σε ακόμα μικρότερο. Τέλος η πέμπτη κατηγορία περιέχει ενώσεις με απρόβλεπτη συμπεριφορά στις διάφορες συνθήκες, αλλά οι περισσότερες από αυτές έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Γενικά η διαλυτότητα των διαφόρων διαλυτών μειώνεται καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος των ενώσεων αυτών, όπως και η διαλυτότητα του νερού σε αυτές.

4.4.3 Τροποποιητής Φάσης

Κατά την εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες είναι δυνατόν, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, να προκύψει μία τρίτη φάση, ενδιάμεση μεταξύ οργανικής και υδατικής, οφειλόμενη στην έλλειψη της πλήρους διαλυτότητάς της στην υδατική ή στην οργανική φάση. Ο σχηματισμός της τρίτης φάσης είναι απαγορευτικός για την βιωσιμότητα ενός συστήματος εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.

Η φάση αυτή έχει ειδικό βάρος ενδιάμεσο της οργανικής και της υδατικής. Γενικά για την τρίτη φάση ισχύουν τα εξής^(12,13,28):

1. Εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως η τρίτη φάση εξαφανίζεται.
2. Η εμφάνιση τρίτης φάσης σε ένα σύστημα εξαγωγής είναι πολύ πιθανή όταν χρησιμοποιούνται αλειφατικά διαλυτικά (σε συνδυασμό βέβαια με κάποιο οργανικό εξαγωγικό αντιδραστήριο)
3. Η εμφάνιση της τρίτης φάσεως είναι στις περισσότερες περιπτώσεις πρόβλημα ελλείψεως καλής διαλυτότητας.
4. Τέλος πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και ο τύπος των ανιόντων της υδατικής φάσης.

Το πρόβλημα του σχηματισμού τρίτης φάσεως αλλά και του σχηματισμού γαλακτωμάτων αντιμετωπίζεται με την προσθήκη ενός τροποποιητή φάσης. Τα αντιδραστήρια αυτά είναι συνήθως, είτε αλκοόλες όπως για παράδειγμα η ισοδεκανόλη, η 2-

αιθυλεξανόλη, η p-νονυλ φαινόλη, είτε το TBP (Tri-Butyl Phosphate). Ο τροποποιητής φάσης προστίθεται σε ποσοστό 2-5% κ.ο, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις, κυρίως σε μεγάλες συγκεντρώσεις εξαγωγικού αντιδραστηρίου στην οργανική φάση, όπου απαιτείται συγκέντρωση του τροποποιητή φάσης σε ποσοστό 20% κ.ο. Σε πολλές περιπτώσεις η προσθήκη του τροποποιητή φάσης μεταβάλλει τις συγκεντρώσεις ισορροπίας του προς εξαγωγή μετάλλου στις δύο φάσεις και αυτή η μεταβολή γενικά είναι διαφορετική στο στάδιο εξαγωγής από το στάδιο έκπλυσης και αναγέννησης της οργανικής. Επίσης με την προσθήκη του τροποποιητή φάσης παρατηρείται σημαντική μείωση του χρόνου διαχωρισμού των φάσεων.

Οι ικανότητες εξαγωγής μίας οργανικής φάσης μπορεί να επηρεαστούν με την προσθήκη του τροποποιητή. Είναι δυνατόν επίσης να υπάρχει επίδραση κατά τον καθαρισμό της φορτωμένης οργανικής από τα συν-εξαχθέντα μέταλλα. Για τους λόγους αυτούς, η εκλογή του κατάλληλου τροποποιητή πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Όπως και για την εκλογή του κατάλληλου εξαγωγέα και διαλυτικού μέσου, τα στοιχεία που είναι απαραίτητα για την εκλογή αυτή μπορούν να προέλθουν μόνο από πειραματική μελέτη, λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών, που εμπεριέχουν τα συστήματα αυτά.

Τελευταίες έρευνες⁽¹⁾ έχουν οδηγήσει στην προσθήκη επιταχυντών (accelerators), στην θέση του τροποποιητή φάσεως. Οι επιταχυντές είναι καταλύτες, που προστίθενται για να αυξάνουν την ταχύτητα μέχρι την επίτευξη ισορροπίας. Οι εταιρίες παραγωγής βρίσκονται στο στάδιο, όπου προσθέτουν αυτές τις ενώσεις για να βελτιώσουν την κινητική εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.

Οι επιταχυντές χωρίζονται σε ομάδες που άλλοι έχουν την ικανότητα να συνεργάζονται με το μέταλλο και άλλοι την ιδιότητα να επιδρούν γρήγορα στο ένυδρο μεταλλικό ιόν. Το σύμπλοκο μεταξύ μετάλλου-επιταχυντή απομακρύνεται από το μίγμα στην οργανική, όπου ο εξαγωγέας αντικαθιστά τον καταλύτη, που είναι ελεύθερος να αντιδράσει με περισσότερα ένυδρα μεταλλικά ιόντα. Μερικοί επιταχυντές είναι για παράδειγμα το LIX 63, οι α-υδροξυαρυλτετραζόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, οι β-διοξίμες κ.α.

Γενικά δεν υπάρχει επαρκής γνώση του μηχανισμού δράσης, σύμφωνα με τον οποίο ο τροποποιητής φάσεως επιδρά στην εξαγωγή κάποιου μετάλλου. Η γνώση του μηχανισμού αυτού θα οδηγούσε στην επιλογή του θεωρητικά καταλληλότερου. Συνεπώς, η τελική επιλογή του τροποποιητή επιτυγχάνεται με σύγκριση πειραματικών δεδομένων.

4.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ

Aν θεωρήσουμε υδατικό διάλυμα που να περιέχει το μέταλλο υπό την μορφή ενός μόνο ιόντος, η συγκέντρωσή του θα είναι $[M]_{aq}$. Θεωρώντας και πάλι ότι η οργανική φάση βρίσκεται σε ισορροπία με την υδατική και ότι περιέχει το μέταλλο υπό την μορφή ενός μόνο ιόντος, τότε η συγκέντρωση του τελευταίου είναι $[M]_{org}$. Ο συντελεστής κατανομής (partition coefficient) ενός ιόντος είναι ο σταθερός λόγος:

$$[M]_{\text{οργ.}} / [M]_{\text{υδ.}} = \text{constant} \quad (4.6)$$

Όταν όμως η υδατική φάση περιέχει το μέταλλο υπό την μορφή δύο ιόντων που εξάγονται στην οργανική, τότε αυτά θα κατανεμηθούν μεταξύ υδατικής και οργανικής φάσης σύμφωνα με τους συντελεστές κατανομής ενός ιόντος. Όπως είναι φυσικό ο συντελεστής αυτός είναι ουσιαστικά χωρίς ουσιαστική σημασία σε αντίθεση με το συντελεστή κατανομής (D). Αυτός είναι το σύνολο των συγκροτημάτων ιόντων σε κάθε φάση πολλαπλασιασμένο με τον αριθμό των ατόμων μετάλλου που βρίσκονται σε κάθε ιόν:

$$D = [\Sigma M]_{\text{οργ.}} / [\Sigma M]_{\text{υδ}} \quad (4.7)$$

Όταν η υδατική περιέχει δύο μέταλλα τα οποία μπορούν να εξαχθούν στην οργανική φάση, ο συντελεστής διαχωρισμού (separation coefficient) των δύο μετάλλων ορίζεται ως εξής:

$$\beta = D_1 / D_2 \quad (4.8)$$

όπου D_1 , D_2 είναι οι συντελεστές κατανομής των δύο μετάλλων. Είναι κατανοητό ότι για να είναι ο διαχωρισμός εφικτός, θα πρέπει το β να είναι διαφορετικό της μονάδος.

Κατά την διάρκεια της ανάμειξης πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα η διάχυση της μίας φάσης στην άλλη. Η περισσότερο λογική τακτική είναι να διαχυθεί η φάση με την μικρότερη ταχύτητα ροής (οργανική), διότι έτσι εξασφαλίζεται γρηγορότερος διαχωρισμός φάσεων. Σε πολλά όμως συστήματα υδατικής και οργανικής φάσης, διασπείρεται η υδατική φάση για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες της οργανικής. Πλήρης εξαγωγή μίας διαλυμένης ουσίας στην οργανική φάση δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί και για το λόγο αυτό στην πράξη εφαρμόζεται η εξαγωγή πολλαπλών σταδίων, η οποία επιτρέπει πλήρη ανάκτηση χρησιμοποιώντας περιορισμένο όγκο οργανικής φάσης^(29,30).

Ο αριθμός των σταδίων για τον πλήρη διαχωρισμό των μετάλλων εξαρτάται από την ταχύτητα ροής της οργανικής φάσης. Αυτό αποτελεί το κλειδί για την βέλτιστη οικονομική λύση. Έτσι η αύξηση στη ροή της οργανικής θα μειώσει τον αριθμό των απαιτούμενων σταδίων, αλλά θα αυξήσει το φυσικό τους μέγεθος και θα δώσει καλή εξαγωγή. Η ταχύτητα εξαγωγής εξαρτάται από το μέγεθος της σταγόνας και την φάση που διαχέεται. Το μέγεθος της σταγόνας εξαρτάται από τον βαθμό διαταραχής, που δημιουργεί η συσκευή, και μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με τις φυσικές ιδιότητες των δύο φάσεων^(31,32).

Στην μελέτη της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες θα ήταν περισσότερο σωστό να χρησιμοποιηθούν οι ενεργότητες των διαφόρων ενώσεων αντί για τις συγκεντρώσεις. Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι χαμηλή, τότε ενεργότητα και συγκέντρωση μπορούν να θεωρηθούν ίσες. Στις πρακτικές εφαρμογές, όπου οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες, εμφανίζονται και μεγάλες διαφορές μεταξύ ενεργοτήτων και συγκεντρώσεων. Διαφορές μπορεί επίσης να εμφανιστούν και όταν δεδομένα από μελέτες, που χρησιμοποιήσαν

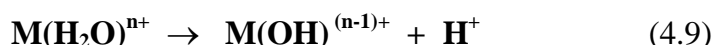
διαλύματα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία πραγματικών συστημάτων, στα οποία φυσικά οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως πολύ μεγάλες.

4.5.1 Εξάρτηση της Εξαγωγής από το pH Ισορροπίας

Ένας παράγοντας που παίζει καθοριστικό ρόλο στα συστήματα εξαγωγής με σχηματισμό συμπλόκων είναι το pH ισορροπίας για το κάθε μέταλλο. Σύμφωνα με αυτό καθορίζεται μία σειρά εξαγωγής μετάλλων, η οποία με μικρές διαφοροποιήσεις, διατηρείται με παρόμοιους αλλά και με διαφορετικούς εξαγωγείς. Η σταθερότητα των συμπλόκων, που δημιουργούνται μεταξύ του μετάλλου και του εξαγωγέα, είναι συνάρτηση του είδους του μετάλλου. Έτσι εξηγείται το παραπάνω φαινόμενο.

Όπως είναι φυσικό, η εξαγωγή του μετάλλου εξαρτάται άμεσα από το pH ισορροπίας της υδατικής φάσης. Όταν το pH μειωθεί (αυξηθεί δηλαδή η συγκέντρωση των υδρογονο-ιόντων) η εξαγωγή του μετάλλου θα μειωθεί, διότι η αντίδραση θα προχωρήσει αριστερά. Αντιθέτως όταν το pH αυξηθεί, η εξαγωγή του μετάλλου θα αυξηθεί επίσης. Η αντίδραση βέβαια θα σταματήσει να προχωρά προς τα δεξιά, όταν το pH ισορροπίας της υδατικής φάσης φτάσει την τιμή, στην οποία το μέταλλο υδρολύεται.

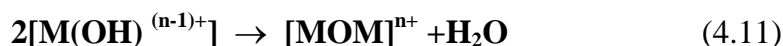
Υδρόλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται αφαίρεση πρωτονίου από τα δεσμευμένα νερά του ενυδατωμένου μεταλλικού κατιόντος. Στην περίπτωση των μεταλλικών ιόντων η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί και να καταλήξει στην δημιουργία συμπλόκου, από το οποίο έχουν αφαιρεθεί όλα τα πρωτόνια από τα νερά ενυδάτωσης. Η χημική εξίσωση υδρόλυσης ενός μετάλλου M είναι η εξής^(1,12,13):



Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης αυτής είναι:

$$\mathbf{P_{ka} = -\log K_{hydrol}} \quad (4.10)$$

Πραγματοποιείται δηλαδή σχηματισμός συμπλόκων της μορφής $\mathbf{M(OH)^{(n-1)+}}$ στην υδατική φάση. Τα σύμπλοκα αυτά αντιδρούν μεταξύ τους ως εξής:



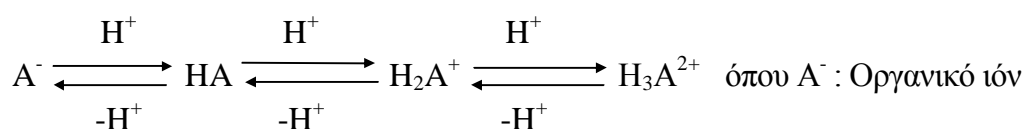
Σχηματίζονται δηλαδή σύμπλοκα διαφόρων μορφών, που τελικά οδηγούν στην καταβύθιση του μετάλλου. Είναι λοιπόν φανερό, ότι αν και η αύξηση του pH ευνοεί την εξαγωγή, υπάρχει κάποια τιμή του pH, πέρα από την οποία αρχίζει η υδρόλυση και η

καταβύθιση του μετάλλου, με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας των μεταλλικών ιόντων, που είναι διαθέσιμα για την συμπλοκοποίηση του εξαγωγέα, την μείωση δηλαδή της εξαγωγής. Για τους παραπάνω λόγους ισχύει ο εξής κανόνας:

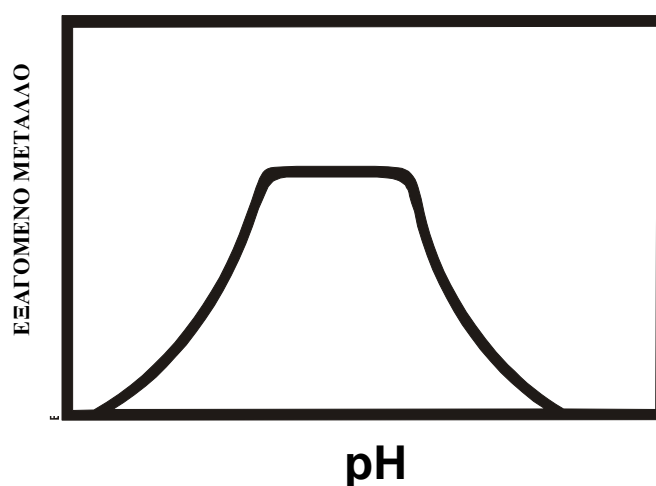
Ένα μέταλλο εξάγεται καλύτερα σε μία τιμή pH λίγο μικρότερη, από αυτή στην οποία πραγματοποιείται η υδρόλυσή του.

Ο παραπάνω κανόνας δεν ισχύει στα συστήματα εξαγωγής με σχηματισμό συμπλόκων με συνδυασμό ιόντων ή στα συστήματα εξαγωγής με διάλυση, διότι σε αυτά η συμπλοκοποίηση εξαρτάται, πρωτίστως, από παράγοντες όπως η συγκέντρωση ανιόντων στην υδατική φάση και όχι τόσο από το pH.

Η μείωση αντίθετα του pH συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοιόντων, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ένυδρων συμπλόκων, τα οποία δεν εξάγονται σε μεγάλο βαθμό από την οργανική φάση. Για παράδειγμα στα συστήματα θειικών διαλυμάτων πραγματοποιείται ο σχηματισμός συμπλόκων με τα ανιόντα SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 . Ένα άλλο φαινόμενο, το οποίο δημιουργείται από την μείωση του pH φαίνεται στις παρακάτω ισορροπίες:



Λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης δηλαδή των υδρογονοιόντων, ο εξαγωγέας αδυνατεί να μείνει στην μορφή του ελεύθερου ιόντος (σχηματίζει ενώσεις με τα ελεύθερα υδρογονοκατιόντα), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο σχηματισμός συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν. Οι αυξομειώσεις του ποσοστού εξαγωγής του μετάλλου με την μεταβολή του pH παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7: Αυξομειώσεις του ποσοστού εξαγωγής του μετάλλου σε συνάρτηση με την μεταβολή του pH^(1,3)

4.5.2 Εξάρτηση της Εξαγωγής από το Συντελεστή Κατανομής $D_{\text{Μετάλλου}}$

Η εξαγωγή εξαρτάται και από την σταθερότητα του δημιουργούμενου οργανομεταλλικού συμπλόκου (MA_n), η οποία καθορίζεται κυρίως από τον εξαγωγέα που χρησιμοποιείται.

Με βάση τον συντελεστή κατανομής D (ή συντελεστής εξαγωγής) είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η εξέλιξη της αντίδρασης εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Όπως έχει αναφερθεί, ο συντελεστής D ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του μετάλλου στην οργανική φάση, προς την συγκέντρωση του μετάλλου στην υδατική φάση.

Ο συντελεστής κατανομής (ή εξαγωγής) είναι δυνατόν να υπολογιστεί εύκολα εφόσον είναι γνωστή η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην υδατική φάση και μετρηθεί (με κάποια αναλυτική μέθοδο) η συγκέντρωσή του στην υδατική φάση μετά το πέρας της εξαγωγής. Από την διαφορά αυτών των δύο συγκεντρώσεων προκύπτει η συγκέντρωση του μετάλλου, που έχει εξαχθεί στην οργανική φάση. Τα παραπάνω ισχύουν μόνο για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Και για τον λόγο αυτό ο συντελεστής κατανομής είναι ενδεικτικός της πραγματοποιούμενης εξαγωγής ενός συγκεκριμένου συστήματος εξαγωγής και δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών συστημάτων. Η παραπάνω παρατήρηση είναι μεγίστης σημασίας για την ερμηνεία και αξιολόγηση των διαφόρων συστημάτων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Για να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο μάζας υπάρχουν οι εξής περιορισμοί^(33,34):

1. Να μην υπάρχει αλλαγή όγκου κατά την ανάμειξη των δύο φάσεων.
2. Να μην δημιουργείται τρίτη φάση.
3. Να μην δημιουργούνται κρούστες (cruds), στερεοί δηλαδή σχηματισμοί οι οποίοι προέρχονται από ενώσεις, που είναι αδιάλυτες τόσο στην οργανική όσο και στην υδατική φάση.

Για τις περιπτώσεις όπου ο σκοπός της εξαγωγής είναι ο διαχωρισμός δύο μετάλλων, ως ένδειξη της δυνατότητας διαχωρισμού χρησιμοποιείται ο συντελεστής διαχωρισμού (β - separation factor). Ο συντελεστής αυτός, όπως έχει προαναφερθεί, ορίζεται ως το πηλίκο των συντελεστών εξαγωγής των δύο μετάλλων.

Όταν ο συντελεστής διαχωρισμού είναι μεγαλύτερος από την μονάδα σημαίνει, ότι τα δύο μέταλλα μπορούν να διαχωριστούν, αλλά χωρίς να είναι γνωστή η ευκολία της εξαγωγής ή ο αριθμός των σταδίων, τα οποία χρειάζονται για να επιτύχει. Γενικά όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής διαχωρισμού, τόσο λιγότερα στάδια απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η εξαγωγή. Όλοι οι περιορισμοί, που αναφέρθηκαν για την χρήση του συντελεστή κατανομής, ισχύουν και για τον συντελεστή διαχωρισμού.

Ένα άλλο φαινόμενο, το οποίο μπορεί να υποβοηθήσει στην εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες, είναι αυτό του "συνεργισμού". Ο συνεργισμός είναι το αποτέλεσμα το

οποίο προκύπτει από την συνεργασία δύο ή περισσότερων εξαγωγέων και το οποίο υπερβαίνει το άθροισμα των παραγομένων αποτελεσμάτων από τον κάθε έναν ξεχωριστά⁽³⁵⁾. Το φαινόμενο του συνεργισμού έχει καλή εφαρμογή στην εξαγωγή μετάλλου με οργανικούς διαλύτες, διότι προκαλεί αύξηση της εξαγωγής του οργανομεταλλικού συμπλόκου με την προσθήκη του δεύτερου εξαγωγέα στην οργανική. Ο συντελεστής συνεργισμού (synergistic coefficient) δίνεται από την σχέση⁽³⁶⁾:

$$S = \log [D(\text{με συνεργισμό}) / D(\text{χωρίς συνεργισμό})] \quad (4.12)$$

Το φαινόμενο του συνεργισμού αυξάνει την εξαγωγή σε ένα σύστημα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες με συνδυασμό δύο οργανικών αντιδραστηρίων, σε σχέση με το αποτέλεσμα των συντελεστών κατανομής των επιμέρους οργανικών χωριστά. Γενικά ισχύει

$$D_{\text{TOTAL}} = D_1 + D_2 + \Delta D \quad (4.13)$$

όπου ΔD , παράγοντας ο οποίος δείχνει την σπουδαιότητα της αύξησης της εξαγωγής λόγω συνεργισμού.

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες τις περισσότερες φορές είναι ένα φαινόμενο χημικό. Τα μεταλλικά ιόντα ή ουδέτερα σύμπλοκα, που βρίσκονται στην υδατική φάση, αλληλεπιδρούν με τον οργανικό διαλύτη και το προϊόν αυτής της αλληλεπίδρασης (οργανομεταλλικό σύμπλοκο) είναι διαλυτό στην οργανική φάση. Τα βασικά είδη αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι τρία και αναφέρονται παρακάτω^(1,12,13).

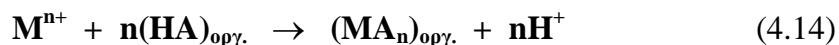
4.5.3 Συστήματα που Βασίζονται στο Σχηματισμό Συμπλόκων με Εναλλαγή Κατιόντων

Τα αντιδραστήρια της κατηγορίας αυτής είναι οι "χηλικοί εξαγωγείς" και οι "όξινοι εξαγωγείς". Οι χηλικοί εξαγωγείς περιλαμβάνουν άτομα δότες, ικανά να σχηματίσουν χηλικά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα. Χρησιμοποιούνται πολύ στην αναλυτική και ανόργανη χημεία αλλά και στην υδρομεταλλουργία. Είναι ως επί το πλείστον οξίμες και κετόνες.

Οι όξινοι εξαγωγείς λέγονται και εναλλάκτες κατιόντων, διότι λειτουργούν με ένα μηχανισμό εναλλαγής κατιόντων, σύμφωνα με τον οποίο τα άτομα υδρογόνου από το μόριο του εξαγωγέα ανταλλάσσονται με κατιόντα μετάλλου. Οι όξινοι εξαγωγείς χωρίζονται σε οργανοφωσφορικά, καρβοξυλικά και σουλφονικά οξέα. Πρακτική εφαρμογή έχουν βρει κυρίως τα οργανικά παράγωγα των φωσφορικών οξέων και τα μονοκαρβοξυλικά οξέα.

Οι μηχανισμοί εξαγωγής στους όξινους και στους χηλικούς εξαγωγείς είναι ανάλογοι, αν και στην περίπτωση των όξινων εξαγωγέων η εξαγωγή επηρεάζεται περισσότερο από τις ιδιότητες της οργανικής φάσης από όσο στους χηλικούς εξαγωγείς^(12,13).

A. Χηλικοί Εξαγωγείς (chelate extraction): Για την κατηγορία αυτή η αντίδραση εξαγωγής μπορεί απλά να γραφεί ως εξής:



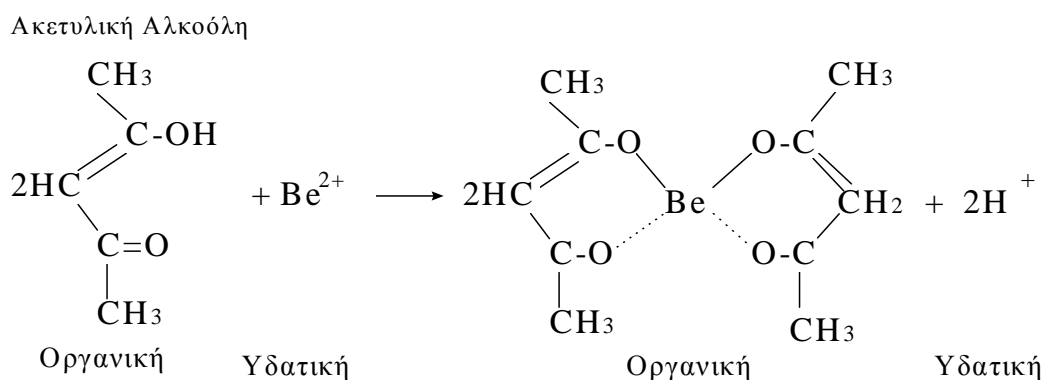
Για την αντίδραση αυτή ισχύει η σταθερά ισορροπίας:

$$K = [MA_n] \times [(H^+)^n] / [M^{n+}] \times [(HA)^n] \quad (4.15)$$

Πραγματοποιείται δηλαδή αντικατάσταση τόσων υδρογόνου-ιόντων στο μόριο του εξαγωγέα, όσο είναι και το σθένος του προς εξαγωγή μεταλλικού ιόντος. Τα συστήματα εξαγωγής που χρησιμοποιούν χηλικούς ή όξινους εξαγωγείς ανταλλάσσουν κατιόντα, ενώ εκείνα που χρησιμοποιούν αμίνες ως εξαγωγείς ανταλλάσσουν ανιόντα.

Οι χηλικές ενώσεις είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, στις οποίες το άτομο του μετάλλου βρίσκεται, όπως μεταξύ των σκελών μίας λαβίδος, μεταξύ ηλεκτραρνητικών ατόμων, τα οποία είναι συνδεδεμένα με μία οργανική ρίζα. Για παράδειγμα στην ένωση 1, 2 διαμινοαιθάνη ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) και οι δύο αμινομάδες μπορούν να συνδεθούν με το ίδιο μεταλλικό σύμπλοκο.

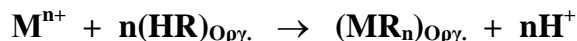
Ένα παράδειγμα εξαγωγής και σχηματισμού χηλικού συμπλόκου είναι το εξής:



Κατ' αυτόν τον τρόπο το οργανικό εξαγωγικό αντιδραστήριο σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα και τα απομακρύνει από την υδατική φάση.

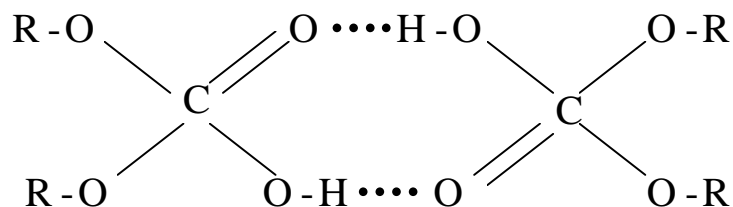
B. Όξινοι Εξαγωγείς: Οι όξινοι εξαγωγείς^(1,27,28), οι οποίοι αποτελούν την κύρια κατηγορία των εξαγωγέων, εξάγουν το μέταλλο ή τα μέταλλα στην οργανική φάση σύμφωνα

με κάποια αντίδραση ανταλλαγής κατιόντων, κατά την οποία το μέταλλο της υδατικής φάσης αντικαθιστά το υδρογόνο του οργανικού οξέος. Η γενική αντίδραση εξαγωγής μετάλλων με όξινους εξαγωγείς περιγράφεται από την εξίσωση (4.14):

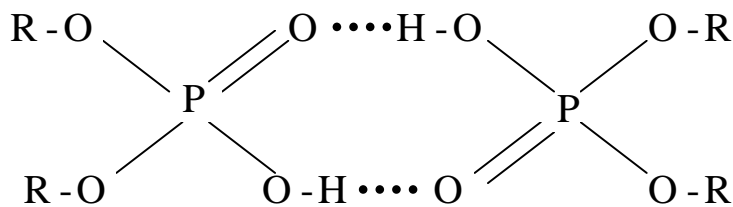


Επειδή κατά την αντίδραση αυτή παράγονται υδρογονοκατιόντα, εξ αιτίας των οποίων μεταβάλλεται το pH της υδατικής φάσης, χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις συνήθως το άλας του νατρίου, του οργανικού οξέος, οπότε κατά την αντίδραση τα παραγόμενα ιόντα του νατρίου δεν επηρεάζουν σημαντικά το pH της υδατικής φάσης.

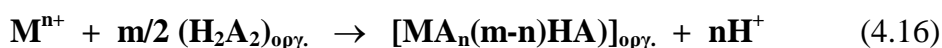
Η εξαγωγή των μετάλλων από όξινους εξαγωγείς επηρεάζεται περισσότερο από τις ιδιότητες της οργανικής φάσης από όσο στην περίπτωση των χηλικών εξαγωγέων. Συχνά οι όξινοι εξαγωγείς σχηματίζουν διμερείς ή και πολυμερείς ενώσεις στην οργανική φάση. Τέτοιες ενώσεις μπορεί να σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του εξαγωγέα ή και μεταξύ των μορίων του εξαγωγέα και του διαλύτη. Αυτό γίνεται κυρίως λόγω των υφιστάμενων δεσμών υδρογόνου και είναι δυνατόν να επηρεάζει πολύ τις ικανότητές τους για εξαγωγή. Για παράδειγμα στην περίπτωση ενός καρβοξυλικού οξέος μπορεί να σχηματιστεί η ένωση:



όπου υπάρχει δεσμός υδρογόνου μεταξύ των μορίων του εξαγωγέα. Το ίδιο είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και με τα οργανοφωσφορικά οξέα όπως φαίνεται παρακάτω:



Στις περιπτώσεις σχηματισμού διμερών ή πολυμερών ενώσεων η εξίσωση της αντίδρασης εξαγωγής αλλάζει. Για την περίπτωση των διμερών ενώσεων η αντίδραση γίνεται:



όπου "H₂A₂" είναι το διμερές που σχηματίζει ο εξαγωγέας και "m" είναι ο συνολικός αριθμός μορίων εξαγωγέα στην εξαγόμενη οργανομεταλλική ένωση. Είναι φανερό, ότι η ποσότητα των υδρογονοιόντων, που παράγονται λόγω της αντίδρασης, είναι η ίδια είτε σχηματίζονται διμερή σύμπλοκα είτε όχι.

Στην περίπτωση πολυμερισμού του εξαγόμενου συμπλόκου η αντίδραση μπορεί να γραφεί ως εξής:



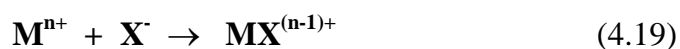
όπου "p" είναι ο μέσος αριθμός μορίων στο μόριο του πολυμερούς. Σε αυτήν την περίπτωση η συγκέντρωση του μετάλλου στην οργανική φάση διαφέρει από την συγκέντρωση της εξαγόμενης ένωσης.

Με την χρήση των όξινων εξαγωγέων επιτυγχάνεται και εναλλαγή μεταλλικών κατιόντων μεταξύ των οργανομεταλλικών συμπλόκων, όπως για παράδειγμα στην αντίδραση:



όπου το σύμπλοκο "χαλκού-καρβοξυλικού οξέος" έρχεται σε επαφή με διάλυμα τρισθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα την εξαγωγή του τελευταίου. Ανάλογη περίπτωση είναι και η διεργασία της αναγέννησης της οργανικής φάσης με οξύ (stripping), όπου το ιόν υδρογόνου παίζει το ρόλο του μεταλλικού κατιόντος.

Άλλα φαινόμενα τα οποία επηρεάζουν και περιπλέκουν την εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες, στην περίπτωση αυτή, μπορεί να είναι και αυτό της συμπλοκοποίησης του μετάλλου στην υδατική φάση (υδρόλυση του μετάλλου) ή η συμπλοκοποίηση με κάποιο ανιόν, συνθετικό της υδατικής φάσης:



όπως γίνεται και στην περίπτωση που ο μηχανισμός εξαγωγής βασίζεται στη δημιουργία συνδυασμών ιόντων (ion association)

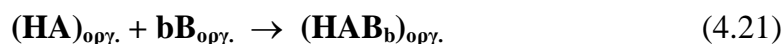
Γ. Σχηματισμός Adduct: Τα σύμπλοκα αυτά είναι σχηματισμοί, στους οποίους μερικά από τα νερά ενυδάτωσης του μεταλλικού ιόντος αντικαθίστανται από μόρια του εξαγωγέα^(1,12,13,28). Πραγματοποιείται δηλαδή διάλυση του συμπλόκου από τον οργανικό διαλύτη.

Η διαλυτότητα του οργανικού οξέος στο νερό εξαρτάται από τα υδρόφιλα "όξο" και "υδροόξο" συστήματα, στα οποία υπάρχει δεσμός υδρογόνου με το μόριο του νερού. Το ιόν υδρογόνου είναι δυνατόν να δεσμεύεται (ή να διαλύεται) από μία οργανική βάση δότη ηλεκτρονίων (η οποία συμβολίζεται με "B"), η οποία είναι διαλυμένη στην οργανική φάση, οδηγώντας στο σχηματισμό adduct (B-HA). Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του οξέος στην οργανική φάση. Εάν θεωρηθεί, ότι το B είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό και ότι δεν υπάρχουν αντιδράσεις αυτού στην υδατική φάση, οι αντιδράσεις σχηματισμού είναι δυνατόν να γραφτούν με διαφορετικό τρόπο, ανάλογα με το μοντέλο εξαγωγής, το οποίο έχει επιλεγεί:

A. Όταν καμία μορφή αντίδρασης δεν λαμβάνει χώρα, η αναλογία κατανομής του οξέος (HA) είναι σταθερή για ένα δεδομένο σύστημα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Κατά συνέπεια σύμφωνα με τον νόμο κατανομής του Nernst ισχύει:

$$(\text{HA})_{\text{υδ.}} \rightarrow (\text{HA})_{\text{οργ.}} \quad K_{\text{D,HA}} = [\text{HA}]_{\text{οργ.}} / [\text{HA}]_{\text{υδ.}} \quad (4.20)$$

Σύμφωνα με το μοντέλο "αντίδρασης της οργανικής φάσης" το οξύ HA πρώτα εξάγεται στην οργανική φάση (εξίσωση 4.21) και στην συνέχεια αντιδρά με το διαλυμένο (adduct) μόριο (δότη) B:



Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση αυτή είναι:

$$K_{\text{adb}} = [\text{HAB}_b]_{\text{οργ.}} [\text{HA}]_{\text{οργ.}}^{-1} [\text{B}]_{\text{οργ.}}^{-b} \quad (4.22)$$

όπου K_{adb} είναι η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου (adduct) μεταξύ b μη φορτισμένων B και του οξέος. Ο λόγος κατανομής του οξέος σε αυτό το σύστημα γίνεται:

$$D_A = [\text{HA}]_{\text{οργ.}} + \{\Sigma[\text{HAB}_b]_{\text{οργ.}} / [\text{HA}]\} + [\text{A}^-] \quad (4.23)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 4.20, 4.21 και 4.23 το D_A διαμορφώνεται ως εξής:

$$D_A = K_{\text{D,HA}}(1 + \Sigma K_{\text{adb}}[\text{B}]_{\text{οργ.}}^b) / (1 + K_a[\text{H}^+]) \quad (4.24)$$

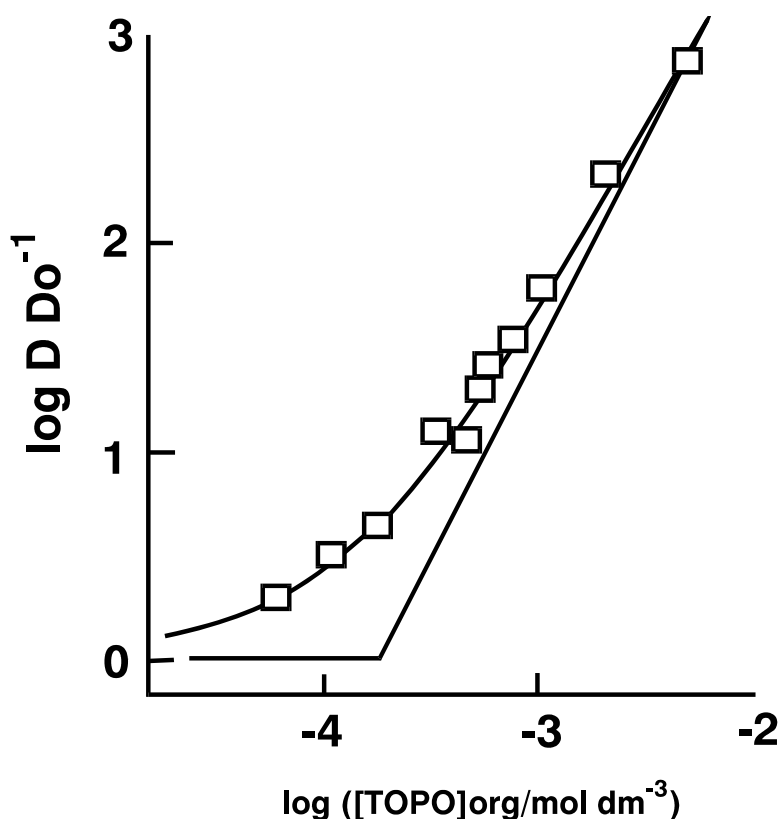
B. Σύμφωνα με το μοντέλο της "εξαγωγής δια μέσου διεπιφανείας", το οξύ το οποίο δεν έχει υποστεί διάσπαση στην υδατική φάση, κινείται προς την διεπιφάνεια, όπου συνδέεται με το διαλυμένο μόριο (B) και αντιδρούν προς σχηματισμό του συμπλόκου (adduct) HAB_b . Αυτό οδηγεί στην μεταφορά του συμπλόκου στην οργανική φάση σύμφωνα με την αντίδραση:



Για την αντίδραση αυτή η σταθερά εξαγωγής K_{ex} είναι:

$$K_{ex} = [HAB_b]_{org}[HA]^{-1}[B]^{-b}_{org} \quad (4.26)$$

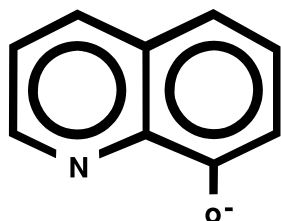
Από την εξίσωση 4.24 φαίνεται, ότι όταν η $[H^+]$ διατηρείται σταθερή ή όταν η $[H^+]$ είναι αρκετά υψηλή ώστε να συγκρατήσει την διάσταση του οξέος, το D_A εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση του B. Αυτό εικονίζεται και στο Σχήμα 4.8⁽³⁷⁾, το οποίο δείχνει το λόγο κατανομής για το μετρίως ισχυρό οξύ εξαφθοροακετυλοακετόνη (HFA) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του συμπλόκου τριοκτυλοφωσφίνη (TOPO). Το TOPO συνδέεται ισχυρώς με δεσμούς υδρογόνου με άτομα δότες σε μη πολικούς διαλύτες.



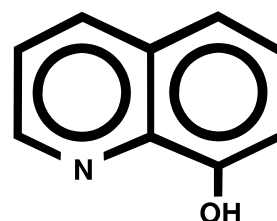
Σχήμα 4.8: Αύξηση της εξαγωγής της εξαφθορο-ακετυλοακετόνης (HFA), από 0.1M NaClO₄, σε pH=2 με την προσθήκη τριοκτυλο-φωσφίνη (T.O.P.O.) διαλυμένο σε Εξάνιο Η αντίστοιχη καμπύλη (βάση της εξίσωσης 4.24) είναι: $D/D_0=1+10^{7.51}[B]_{org}^2$ ⁽¹⁾

Για παράδειγμα σχηματίζεται η ένωση Co(Ox)₂2HOx για την περίπτωση εξαγωγής μέσω μίας "οξίμης", όπου στην θέση του κοβαλτίου είναι δυνατόν να υπάρχουν τα Zn, Cd, Ag, ή Sc και όπου:

Ox =



HOx =



Τα ιόντα Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , δεν σχηματίζουν σύμπλοκα της παραπάνω μορφής, αλλά εξάγονται σαν σύμπλοκα της μορφής $\text{M}^{n+}(\text{Ox})_n$.

4.5.4 Συστήματα που Βασίζονται στο Σχηματισμό Συμπλόκων με Συνδυασμό Ιόντων

Στα συστήματα αυτά, στα οποία απαντώνται διαλύματα σχετικά πυκνά, με ιοντική ισχύ δηλαδή η οποία ξεπερνά τα 0.1 M, υπάρχει μία εγγενής δυσκολία όσον αφορά την κατανόησή τους. Στην περίπτωση αυτή δεν ισχύει, ότι η ενεργότητα είναι περίπου ίση με την συγκέντρωση, όπως συμβαίνει με τα αραιά διαλύματα.

Το φαινόμενο του συνδυασμού ιόντων δημιουργείται από φυσικές δυνάμεις έλξης μεταξύ αντίθετα φορισμένων ενώσεων (φορισμένα μοριακά δίπολα). Μεταξύ άλλων παραγόντων εξαρτάται και από την διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, με μία αντιστρόφως ανάλογη σχέση^(12,13,28,30). Επίσης είναι φαινόμενο ανάλογο της θερμοκρασίας.

Στις εφαρμογές συστημάτων με συνδυασμό ιόντων χρησιμοποιούνται αλειφατικές πρωτοταγείς (RNH_2), δευτεροταγείς ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$), τριτοταγείς ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$) και τεταρτοταγείς ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) αμίνες ως εξαγωγείς. Τα αντιδραστήρια αυτά, όταν διαλυθούν σε έναν διαλύτη, ενώνονται μεταξύ τους σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, γεγονός το οποίο εξαρτάται κυρίως από την φύση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Για τον λόγο αυτό αυξάνει κατά πολύ ο αριθμός των χημικών εξισώσεων, που χρειάζονται για την περιγραφή ενός τέτοιου συστήματος. Ένα παράδειγμα λειτουργίας αυτού του μηχανισμού για την περίπτωση μίας τριτοταγούς αμίνης της μορφής " R_3N " έχει ως εξής:

Αρχικά η αμίνη μετατρέπεται σε άμινο-άλας, ώστε να αποκτήσει ένα ανταλλάξιμο ιόν:



Όταν δηλαδή έρθει σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα οξέος δεσμεύει το οξύ HX και σχηματίζεται το άμινο-άλας.

Στην συνέχεια έρχεται σε επαφή η υδατική φάση που περιέχει το προς εξαγωγή μέταλλο, οπότε και πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ένα τέτοιο παράδειγμα αντίδρασης είναι και αυτό της εξαγωγής του κοβαλτίου:



Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την εξαγωγή μετάλλων με αμίνες είναι η φύση της ανθρακικής αλυσίδας και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο της αμίνης. Συνήθως οι αλειφατικές αμίνες είναι καλύτεροι εξαγωγείς από τις αρωματικές. Φυσικά εμφανίζονται και εδώ τα γνωστά προβλήματα των όξινων εξαγωγέων όπως οι επιδράσεις αλάτων, ο σχηματισμός ενώσεων μεταξύ των συστατικών της οργανικής φάσης, η δημιουργία τρίτης φάσης και η διάλυση της οργανικής στην υδατική.

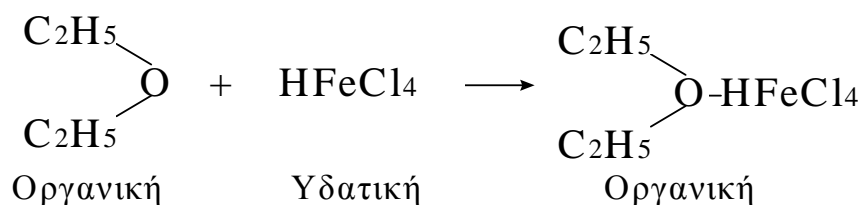
4.5.5 Συστήματα που Βασίζονται στο Σχηματισμό Συμπλόκων με Διάλυση

Η τρίτη μεγάλη κατηγορία των συστημάτων εξαγωγής αποτελείται από οργανικούς εξαγωγείς, οι οποίοι στο μόριό τους περιέχουν οξυγόνο και έχουν την ικανότητα να διαλύσουν ανόργανα μόρια ή σύμπλοκα. Κατ' αυτόν τον τρόπο η διαλυτότητα των ανοργάνων ενώσεων στην οργανική φάση αυξάνεται σημαντικά^(1,12,13).

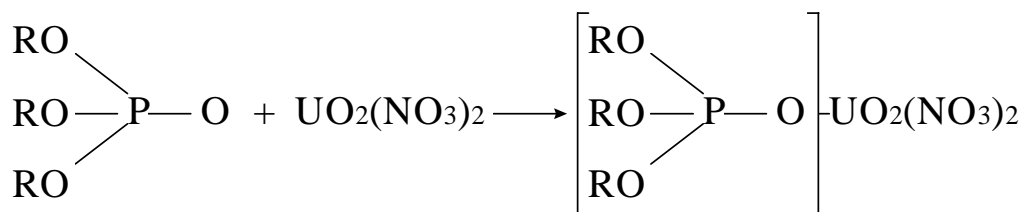
Υπάρχουν δύο "ομάδες" εξαγωγέων στην κατηγορία αυτή. Εκείνοι στους οποίους το οξυγόνο είναι συνδεδεμένο με τον άνθρακα, όπως οι αιθέρες (C-O-C), οι εστέρες (-COOR), οι αλκοόλες (C-OH) και οι κετόνες (-C=O) και εκείνοι στους οποίους το οξυγόνο είναι συνδεδεμένο με τον φώσφορο, όπως οι αλκυλοφωσφορικοί εστέρες (P=O).

Στις περιπτώσεις αυτές πραγματοποιείται μεταφορά ζεύγους ηλεκτρονίων από το ισχυρό διπολικό μόριο του διαλύτη προς το ηλεκτρικώς ουδέτερο μόριο της υδατικής φάσης. Παρακάτω δίνονται δύο παραδείγματα συστήματος διάλυσης.

Ο διαιθυλικός αιθέρας εξάγει σίδηρο από διάλυμα υδροχλωρικού οξέος



Επίσης ο εστέρας του φωσφορικού οξέος εξάγει ουράνιο από διαλύματα νιτρικού οξέος.



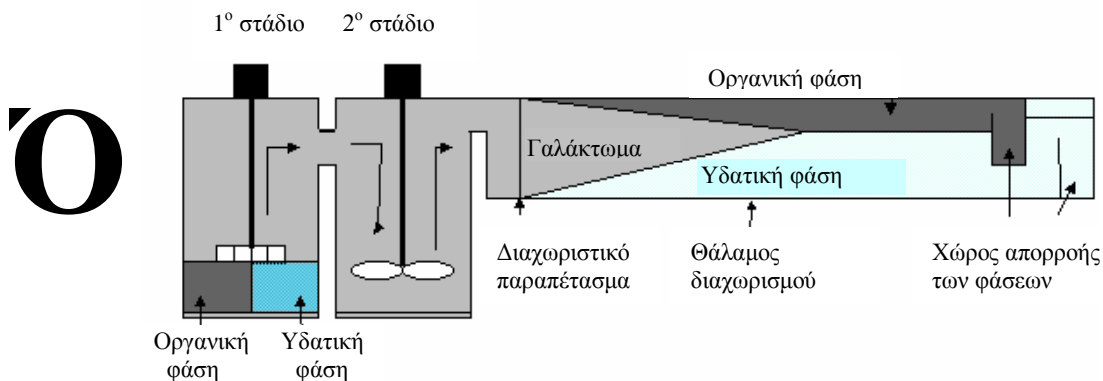
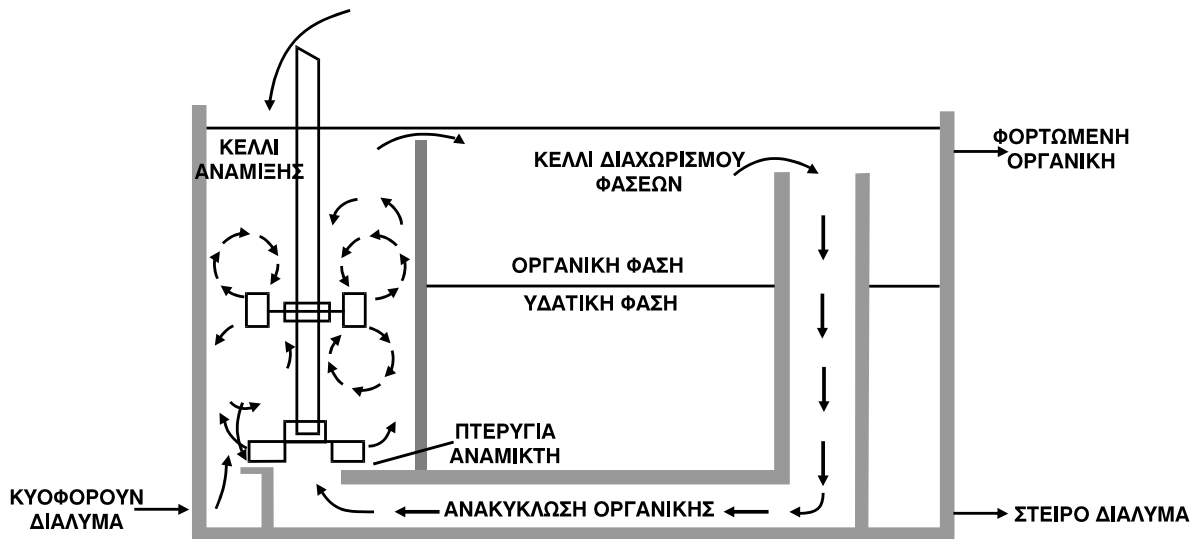
Χαρακτηριστικό γνώρισμα του τύπου αυτού της εξαγωγής είναι ο σημαντικός ρόλος, τον οποίο παίζει το μόριο του νερού. Οι ισχυρώς πολικές οργανοφωσφορικές ενώσεις μπορούν να αντικαταστήσουν μόρια νερού στην πρώτη στοιβάδα ενυδάτωσης ενός μετάλλου. Στους αιθέρες και στις κετόνες, το μόριο του νερού αποτελεί απαραίτητο στοιχείο του συμπλόκου και παρεμβάλλεται (πιθανόν με δεσμούς υδρογόνου) ανάμεσα στο οργανικό και στο

ανόργανο τμήμα του συμπλόκου. Οι εξαγωγείς αυτοί, οι οποίοι βασίζονται δηλαδή στην διάλυση, μπορούν και εξάγουν μέταλλα αλλά και οξέα.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι ο πολύ μεγάλος αριθμός των διαφορετικών ενώσεων, που μπορεί να συνυπάρχουν στην ίδια φάση, σε βαθμό που γίνεται πρακτικά αδύνατη η θεωρητική μελέτη ενός τέτοιου συστήματος. Για το λόγο αυτό και τα περισσότερα στοιχεία, τα οποία υπάρχουν για τέτοιου είδους συστήματα, είναι εμπειρικά. Το πιο γνωστό αντιδραστήριο αυτού του είδους είναι το T.B.P (3-n-Butyl-phosphate).

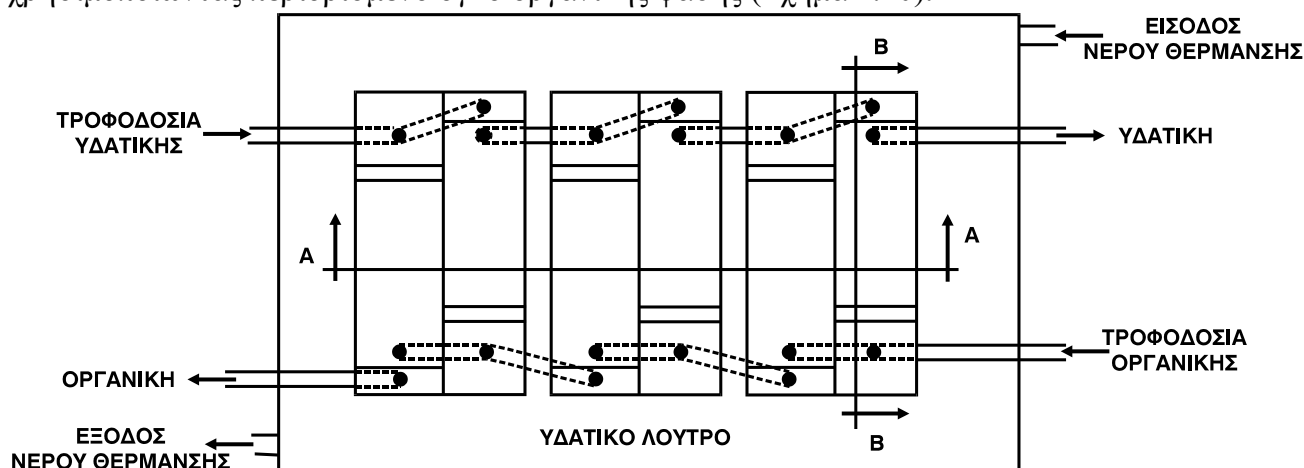
4.6 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΚΥΚΛΩΜΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ

πως έχει αναφερθεί, για την διεργασία της εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες, κατά την παραγωγική διαδικασία χρησιμοποιείται ένα κύκλωμα συνεχούς λειτουργίας, αποτελούμενο από ένα αριθμό αναμικτών-διαχωριστών^(1,12,13), όπου η οργανική φάση κινείται κατ' αντιστροφή με την αντίστοιχη υδατική. Αν και υπάρχουν πολλά είδη αναμικτών-διαχωριστών, το κοινό τους χαρακτηριστικό είναι, ότι αποτελούνται από ένα χώρο, που πραγματοποιείται η αντίδραση υπό ισχυρή ανάδευση και ένα δεύτερο χώρο, πολύ μεγαλύτερο, όπου οι δύο φάσεις ηρεμούν και διαχωρίζονται (Σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.9: Σύστημα αναμίκτη-διαχωριστή φάσεων συσκευής συνεχούς λειτουργίας, εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες

Πλήρη εξαγωγή μιας διαλυμένης ουσίας σε υδατική φάση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί, σ' ένα μόνο στάδιο, χρησιμοποιώντας απείρως μεγάλο όγκο οργανικής. Για τον λόγο αυτό, στα βιομηχανικά συστήματα διαχωρισμού, εφαρμόζεται εξαγωγή σε περισσότερα από ένα στάδια, κατ' αντιρροή, η οποία επιτρέπει μέγιστη ανάκτηση, χρησιμοποιώντας περιορισμένο όγκο οργανικής φάσης (Σχήμα 4.10).



Σχήμα 4.10: Σύστημα εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες.

4.6.1 Μαθηματική Ανάλυση του Συστήματος Κατ' Αντιρροή

Η θεωρητική μελέτη και η μαθηματική ανάλυση του συστήματος κατ' αντιρροή έχει ως στόχο την εύρεση της διαδικασίας υπολογισμού του βέλτιστου αριθμού σταδίων, στα οποία η εξαγωγή του προς μελέτη μετάλλου θα είναι η μέγιστη (σε συνάρτηση πάντοτε με τον λόγο φάσεων οργανικής και υδατικής φάσης). Το πέρασμα όμως από την ασυνεχή διεργασία, του ενός σταδίου, στο συνεχές κύκλωμα πολλαπλών σταδίων και η μαθηματική εύρεση των μεταβλητών εκείνων, οι οποίες επηρεάζουν το προς εξαγωγή σύστημα προϋποθέτει τις παρακάτω παραδοχές:

- i. Οι δύο φάσεις (οργανική και υδατική) είναι μη αναμίξιμες
- ii. Το πρόβλημα του εγκλεισμού της μίας φάσης στην άλλη δεν υφίσταται
- iii. Οι όγκοι της υδατικής και της οργανικής φάσης παραμένουν κατά την διάρκεια της εξαγωγής αμετάβλητοι
- iv. Η θερμοκρασία και η πίεση του συστήματος παραμένουν σταθερές
- v. Οι ταχύτητες αντίδρασης και ροής των φάσεων είναι τέτοιες, ώστε να επιτυγχάνεται σε κάθε στάδιο η κατάσταση ισορροπίας

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται ένα σύστημα N αναμικτών -διαχωριστών, όπου με L, G, Y, X, YO και XF παριστάνεται αντίστοιχα ο ρυθμός ροής της υδατικής φάσης, ο ρυθμός ροής της οργανικής φάσης, η συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην οργανική φάση σε κάθε στάδιο, η συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην υδατική φάση σε κάθε στάδιο, η αρχική συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην οργανική φάση και τέλος η αρχική συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην υδατική φάση.

Το γενικό ισοζύγιο μάζας για το προς μελέτη σύστημα εξαγωγής είναι το εξής:

$$Y(N) \cdot G + X(1) \cdot L = Y(0) \cdot G + X(N) \cdot L \quad (4.30)$$

Από το ισοζύγιο μάζας για τα πρώτα “k” στάδια προκύπτει:

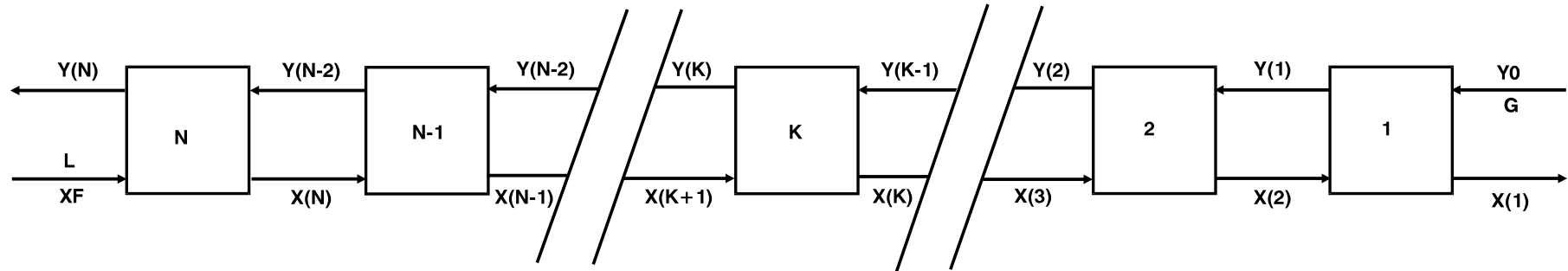
$$Y(k) \cdot G + X(1) \cdot L = Y(0) \cdot G + X(k+1) \cdot L \quad (4.31)$$

Λύνοντας ως προς Y(k) λαμβάνεται:

$$Y(k) = L/G \cdot X(k+1) + Y(0) - L/G \cdot L X(1) \quad (4.32)$$

Η παραπάνω εξίσωση παριστάνει την αρχή διατήρησης μάζας σε οποιοδήποτε σημείο μεταξύ δύο σταδίων. Ο λόγος L/G είναι η κλίση της γραμμής λειτουργίας του συστήματος, ενώ η τέμνουσα στην γραμμή λειτουργίας, δηλαδή η μαθηματική εύρεση του σταδίου κατά McCabe Thiele, είναι $Y(0) - (L/G) \cdot X(1)$.

Η εύρεση του αριθμού των σταδίων, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με την βοήθεια των διαγραμμάτων McCabe Thiele. Η διαδικασία περιλαμβάνει, αρχικά, τον πειραματικό προσδιορισμό της ισόθερμης καμπύλης της εξαγωγής, εξετάζοντας την εξαγωγή των μετάλλων σε διαφορετικούς λόγους φάσεων, συνήθως για O/Y από 1/1 ως 1/10. Στην συνέχεια ο υπολογισμός του αριθμού των σταδίων πραγματοποιείται γραφικά, εφαρμόζοντας την μέθοδο δοκιμή και σφάλματος και κατασκευάζοντας το διάγραμμα McCabe Thiele. Η όλη διαδικασία έχει σαν στόχο την εύρεση του ελάχιστου αριθμού σταδίων, σε εκείνη την γραμμή λειτουργίας, η οποία θα είχε την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη κλίση (μεγαλύτερος λόγος φάσεων Y/O και κατά συνέπεια εξοικονόμηση οργανικής φάσης).



- i. L = Ρυθμός ροής της υδατικής φάσης,
- ii. G = Ρυθμός ροής της οργανικής φάσης,
- iii. Y = Συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην οργανική φάση σε κάθε στάδιο,
- iv. X = Συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην υδατική φάση σε κάθε στάδιο,
- v. Y_0 = Αρχική συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην οργανική φάση
- vi. X_F = Αρχική συγκέντρωση του προς εξαγωγή μετάλλου στην υδατική φάση.

Σχήμα 4.11: Σχηματική παρουσίαση ενός συστήματος εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

4.6.2 Παράδειγμα Εξαγωγής Co^{2+} από Διάλυμα Θεϊκού Νικελίου με τον Οργανικό Διαλύτη Cyanex 272 σε Περισσότερα από Ένα Στάδια

Α. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ Co^{2+} ΜΕ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ CYANEX 272: Για την κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών εξαγωγής του κοβαλτίου, πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές επαφές οργανικής φάσης με υδατικό διάλυμα (0.63 g/l συγκέντρωσης κοβαλτίου) μεταβάλλοντας το λόγο φάσεων από $Y/O=1/1$ έως $Y/O=10/1$. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου στην υδατική φάση και κατά συνέπεια την σταδιακή αύξηση φόρτωσης της οργανικής με οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Οι πειραματικές δοκιμές (Πίνακας 4.3) για την εύρεση των ισόθερμων εξαγωγής του κοβαλτίου, με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 από θεϊκά διαλύματα νικελίου, πραγματοποιήθηκαν σε εκείνες τις συνθήκες, οι οποίες έχουν υπολογιστεί ως βέλτιστες σε ασυνεχές σύστημα, εφαρμόζοντας την τεχνική του παραγοντικού σχεδιασμού και την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων:

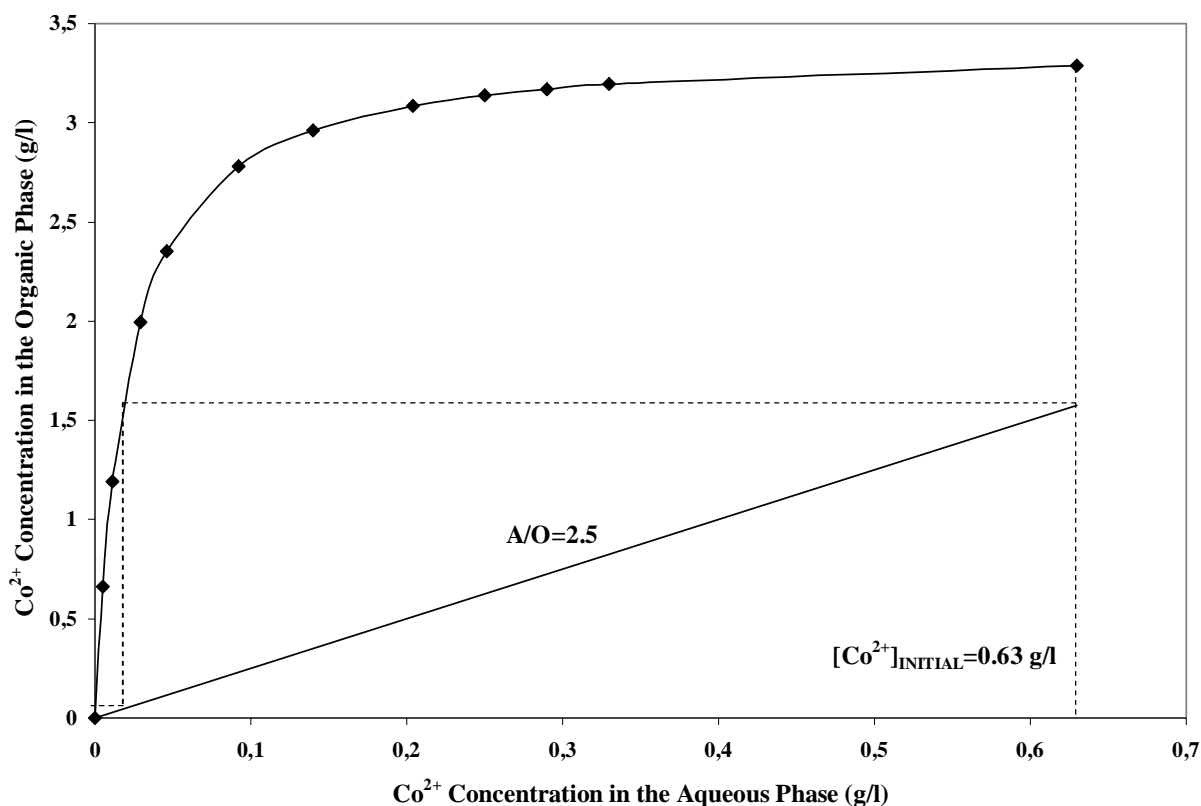
- i. pH Ισορροπίας του Διαλύματος :6.00
- ii. Θερμοκρασία :25 °C
- iii. Συγκέντρωση Cyanex 272 στην Οργανική φάση :10%
- iv. Λόγος Φάσεων O/Y (Οργανική/Υδατική) :1/1

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3

Αποτελέσματα της ισόθερμης εξαγωγής κοβαλτίου
 ì ε τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Λόγος Y/O	Συγκέντρωση Ισορροπίας Κοβαλτίου (g/l)	
	Οργανική Φάση	Υδατική Φάση
10:1	2.75	0.37
9:1	2.74	0.34
8:1	2.70	0.31
7:1	2.62	0.27
6:1	2.52	0.23
5:1	2.35	0.18
4:1	2.08	0.13
3:1	1.71	0.08
2:1	1.27	0.03
1:1	0.62	0.01

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3 είναι δυνατόν να κατασκευαστεί το διάγραμμα McCabe Thiele, για τον υπολογισμό του αριθμού των σταδίων της εξαγωγής του κοβαλτίου, το οποίο δίνεται στο Σχήμα 4.12. Για την εξαγωγή του Co^{2+} στην οργανική φάση με τον οργανικό εξαγωγέα Cyanex 272 το διάγραμμα McCabe Thiele έδειξε 2 στάδια, για λόγο φάσεων $Y/O=2.5$.



Σχήμα 4.12: Γράφημα McCabe Thiele για την εξαγωγή Co^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Αριθμός Σταδίων: 2, Λόγος Φάσεων Y/O:2.5

4.7. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ "SOLVENT EXTRACTION"

4.7.1 Βιομηχανική Εφαρμογή στην Εξαγωγή και το Διαχωρισμό των Ni-Co

Το κοβάλτιο και το νικέλιο είναι πολύ σημαντικά στοιχεία (ιδιαίτερα από οικονομικής άποψης), αλλά η πολύ κοντινή θέση την οποία κατέχουν στον Περιοδικό Πίνακα των Στοιχείων έχει σαν αποτέλεσμα την όμοια χημική συμπεριφορά και κατά συνέπεια τον πολύ δύσκολο διαχωρισμό τους. Οποιοσδήποτε διαχωρισμός βασιζόμενος στην διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες είναι δυνατόν να επιτύχει, μόνο αν βρεθούν ορισμένες διαφορές μεταξύ των δύο αυτών στοιχείων, όσον αφορά την χημική συμπεριφορά τους.

Τέτοιες διαφορές υποκρίπτονται στον υψηλό ρυθμό ανταλλαγής μορίων νερού του εξαυδρικού δισθενούς κατιόντος του κοβαλτίου, σε σύγκριση με το αντίστοιχο του νικελίου, γεγονός το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη της κινητικής διαχωρισμού. Παρόλο που το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των δύο στοιχείων είναι όμοιο, στην συμπλοκοποίηση το κοβάλτιο οξειδώνεται πολύ πιο γρήγορα από το νικέλιο. Επί πλέον σχηματίζει σύμπλοκα πολύ σταθερά και αδρανή στην υποκατάσταση. Τέλος, στην δισθενή κατάσταση το κοβάλτιο έχει την ισχυρή τάση να σχηματίζει τετραεδρικά σύμπλοκα, ενώ το νικέλιο σχηματίζει εξαεδρικά ή οκταεδρικά.

Αυτές οι γενικές διαφορές στην χημική συμπεριφορά μεταξύ των δύο στοιχείων είναι η βάση για την επιτυχία του διαχωρισμού τους με την χρήση της διεργασίας "solvent extraction". Στον Πίνακα 4.4 φαίνονται τα αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν βιομηχανικώς, για το διαχωρισμό του νικελίου από το κοβάλτιο^(40,41). Οι υδατικές φάσεις, που χρησιμοποιούνται στις διάφορες μεθόδους, έχουν προκύψει από εκχύλιση μεταλλευμάτων, συμπυκνωμάτων ή βιομηχανικών απορριμμάτων.

Ανάλογα με τη φύση του διαλύματος αλλά και με το είδος των περιεχόμενων ακαθαρσιών σε αυτό, ο διαχωρισμός και η ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Η τελική διαδικασία εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: α) τη σύνθεση του διαλύματος, με έμφαση στις περιεκτικότητες των νικελίου-κοβαλτίου, β) τον αριθμό, το είδος και την συγκέντρωση των ακαθαρσιών-προσμίξεων, γ) Το μέσο εκχύλισης (θειικό ή υδροχλωρικό οξύ ή κάποιο άλλο βασικό μέσο εκχύλισης). Η συνολική διαδικασία ανάκτησης, με βάση τους παραπάνω παράγοντες, θα διαφέρει στην φιλοσοφία του διαχωρισμού και απομάκρυνσης των προσμίξεων, γεγονός το οποίο υποδεικνύει επιλογή μεθόδων όπως η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες, η καταβύθιση, η ιονοεναλλαγή, cementation.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4

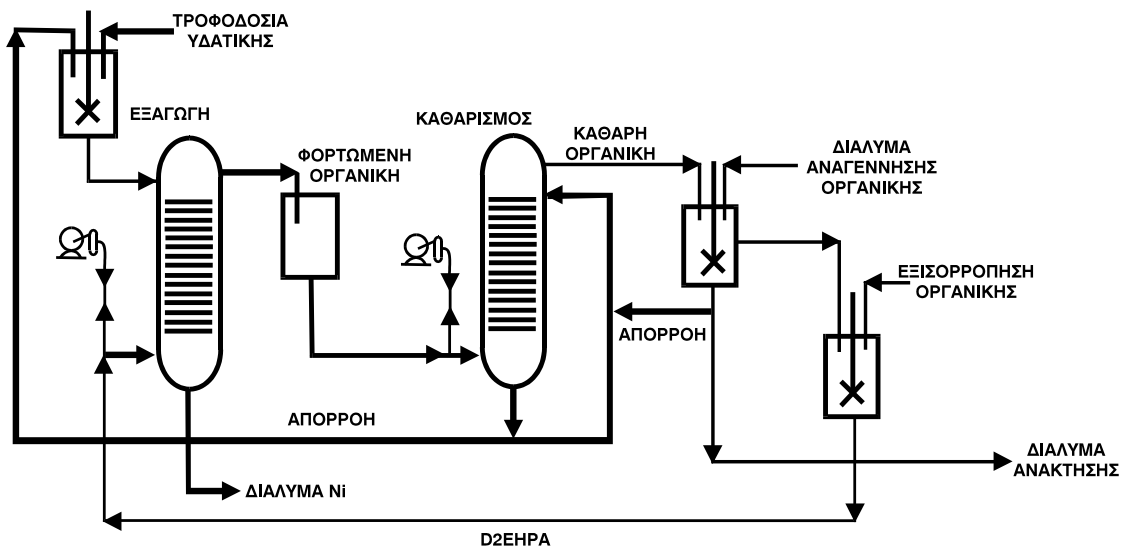
Μέθοδοι Εξαγωγής με Οργανικούς Διαλύτες για το Διαχωρισμό Ni-Co
Χρησιμοποιούμενα Βιομηχανικώς Αντιδραστήρια

Χώρα	Βιομηχανική Εφαρμογή	Οργανικός Διαλύτης
Αυστραλία	Queensland Nickel	LIX 87 QN
Βέλγιο	Metallurgie Hoboken	Amine / Cyanex 272
Βραζιλία	Tocatins	Cyanex 272
Καναδάς	Eldorado Nuclear	DEHPA ⁽ⁱ⁾
Κίνα	Jin Chuang Refin.	P 204 / P 507 ⁽ⁱⁱ⁾
Φιλανδία	Outokumpu	Cyanex 272
Γαλλία	SLN	Amine from HCl ⁽ⁱⁱⁱ⁾
Ιαπωνία	Sumitomo Nippon Mining	Versatic 10/Amine/PC88A
Νορβηγία	Falconbridge	Amine from HCl ^(iv)
Νότιος Αφρική	Rustenburg Refin.	DEHPA ^(v)
Σουηδία	Various From Scrub	Amine
Αγγλία	Small Refiner	DEHPA ^(vi)
Αμερική	Pyrites Corp.	DEHPA ^(vi)

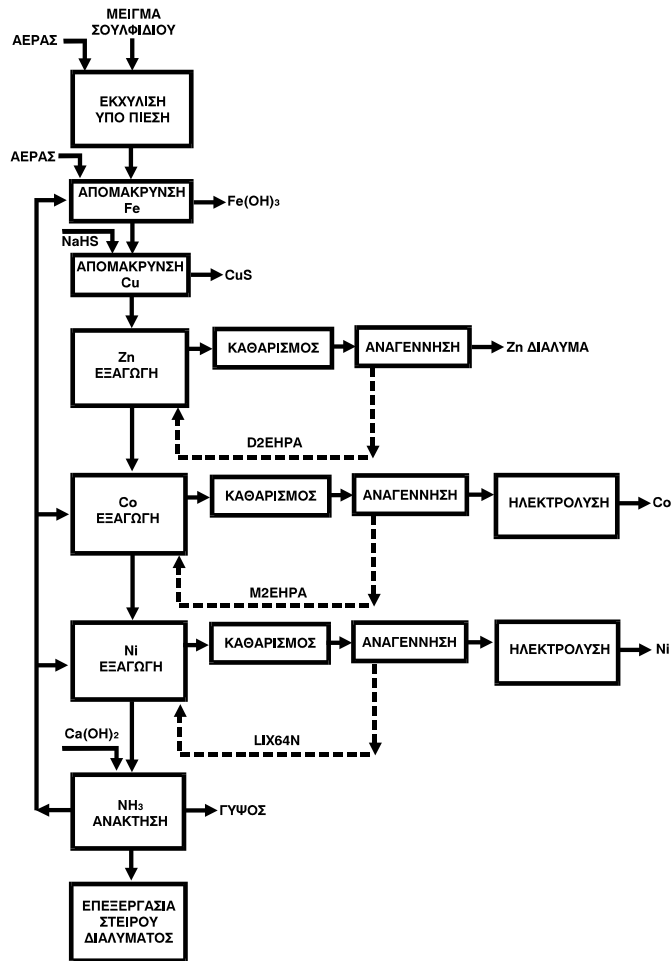
- i. Λειτουργήσε σε ημιβιομηχανική κλίμακα σε εργοστάσιο παραγωγής ουρανίου, για μικρό χρονικό διάστημα, με στόχο την επεξεργασία διαφόρων διαλυμάτων από εκχύλιση, υπολειμμάτων ή απορριμμάτων.
- ii. Απομάκρυνση ακαθαρσιών, όπως ιόντα ψευδαργύρου - αρχικά απομακρύνθηκε με χρήση του P 204 και στη συνέχεια εφαρμόστηκε εκλεκτική εξαγωγή κοβαλτίου με το P 507.
- iii. Επεξεργασία διαλυμάτων-απορριμμάτων.

- iv. Επεξεργασία διαλύματος εκχύλισης matte - συμπυκνώματος, το οποίο προέρχεται από την Falconbridge του Καναδά, με υδροχλωρικό οξύ.
- v. Επεξεργασία του διαλύματος μετά την εκχύλιση υπό πίεση.
- vi. Δεν λειτουργεί πλέον, αλλά ήταν επιτυχής στην επεξεργασία διαλυμάτων-απορριμμάτων

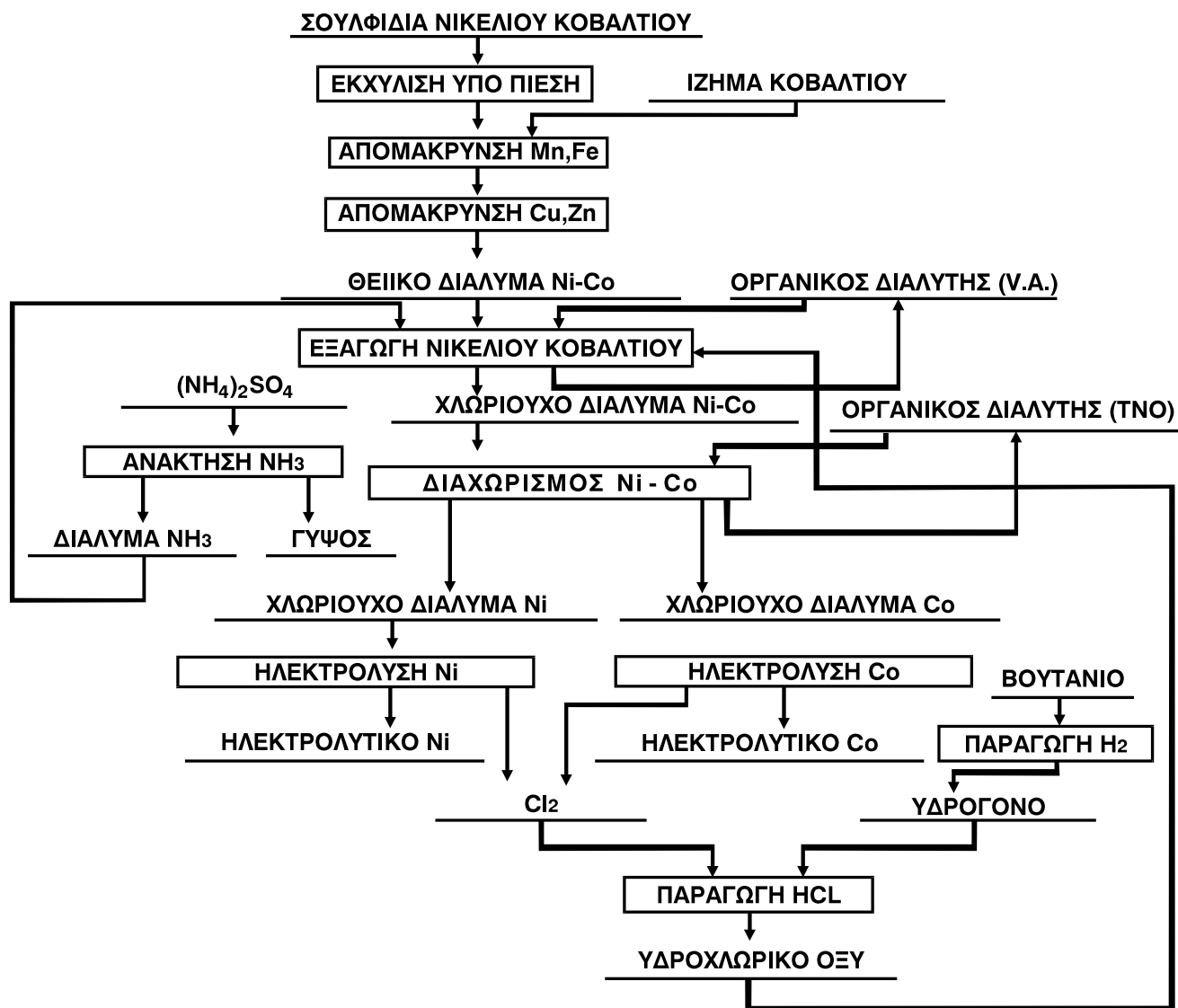
Στα Σχήματα 4.13 ως 4.20 δίνονται τα διαγράμματα ροής μερικών εφαρμογών βιομηχανικής και ημιβιομηχανικής κλίμακας^(38,39), οι οποίες έχουν ως στόχο την ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου, αλλά ο τρόπος επεξεργασίας του διαλύματος είναι διαφορετικός λόγω της διαφορετικότητας των προαναφερθέντων παραγόντων.



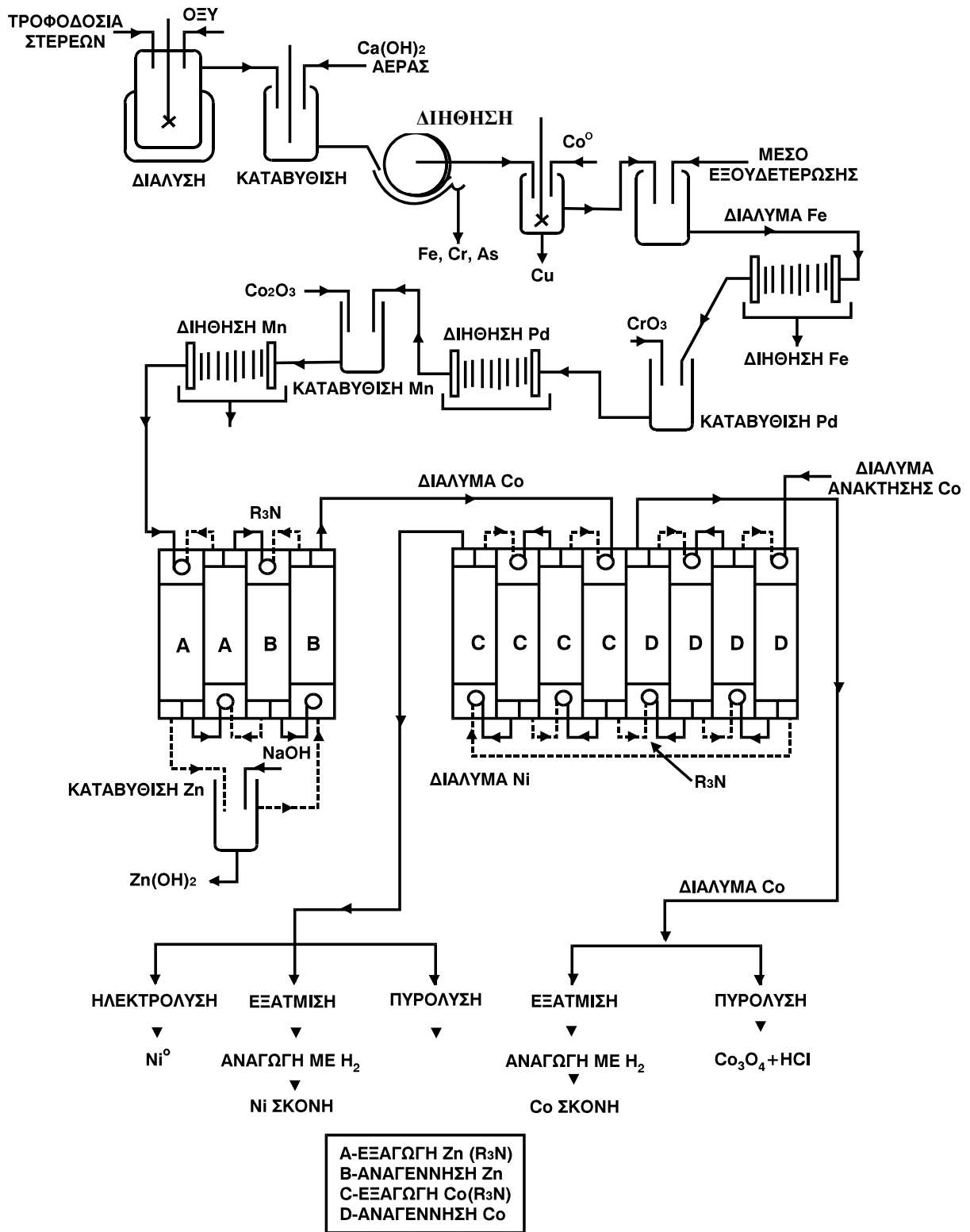
Σχήμα 4.13: Διαχωρισμός Co/Ni με τον οργανικό διαλύτη DEHPA^(40, 41)



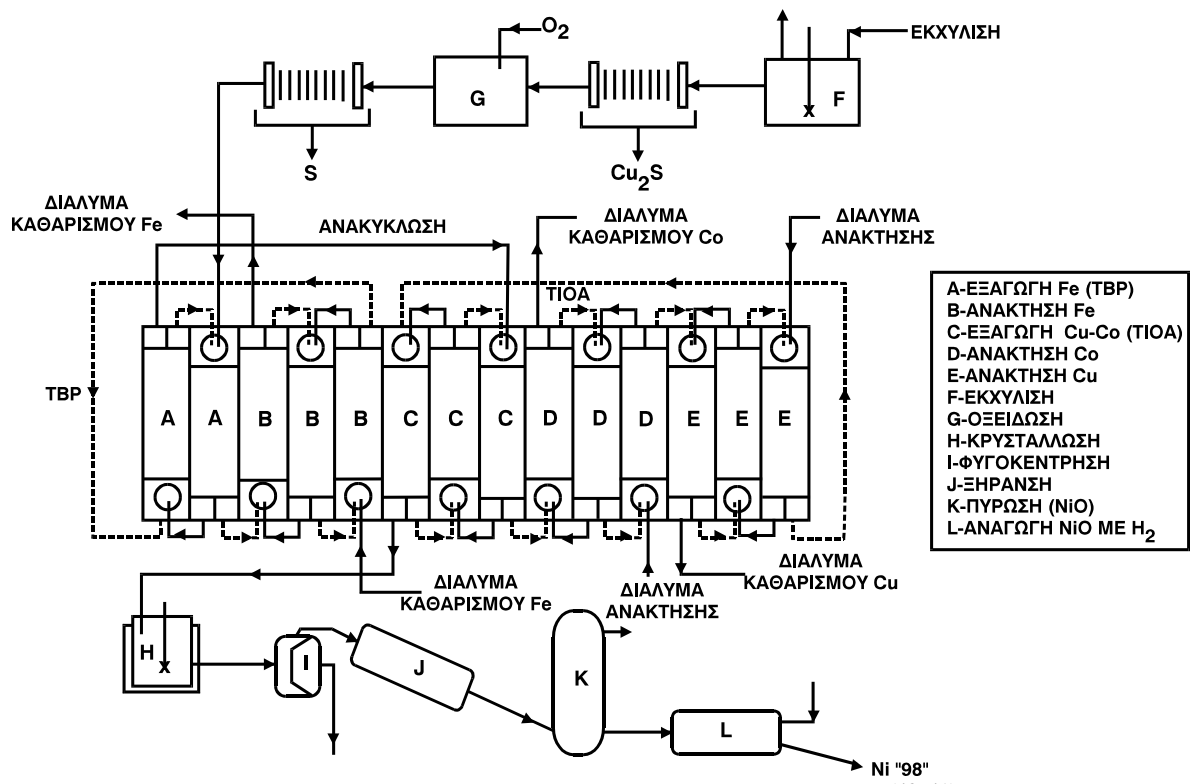
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα ροής της διεργασίας διαχωρισμού Ni/Co της Nippon Mining^(40, 41)



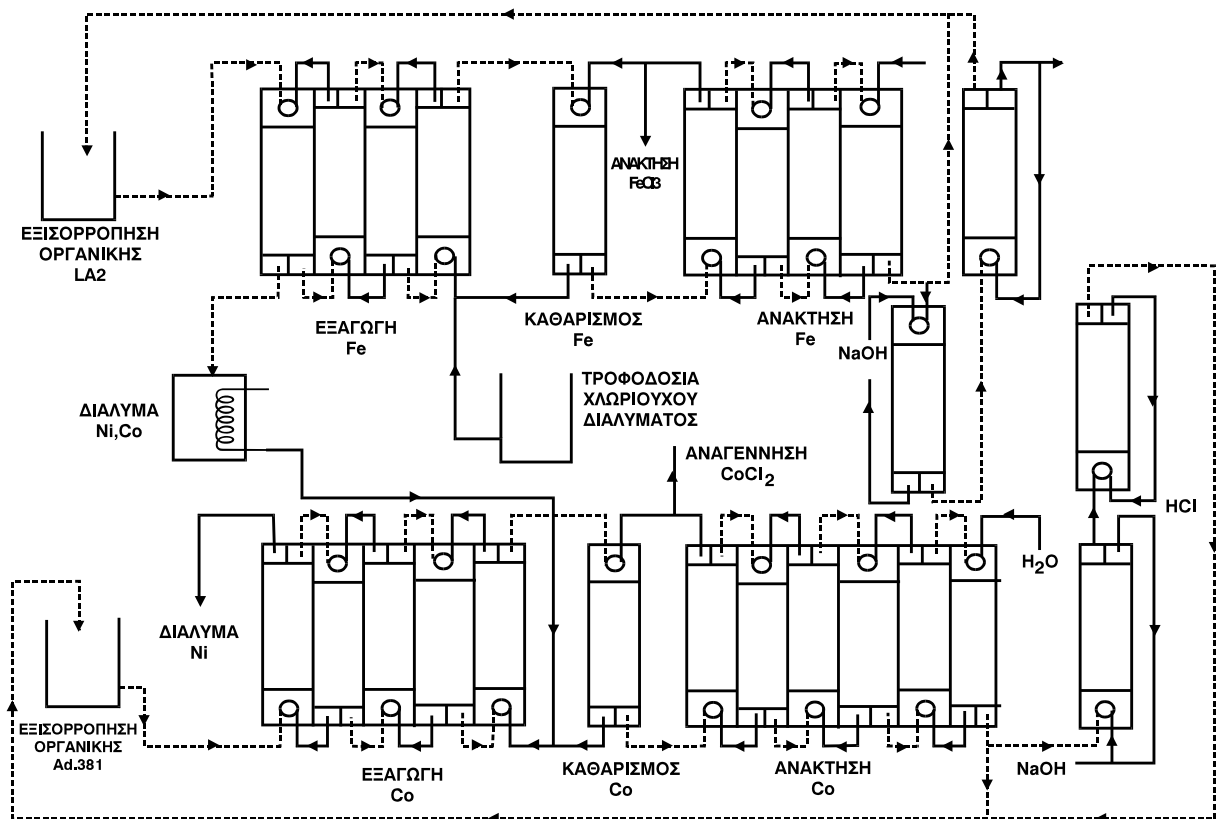
Σχήμα 4.15: Διάγραμμα ροής της διεργασίας διαχωρισμού Ni/Co της Sumitomo Mining^(40, 41)



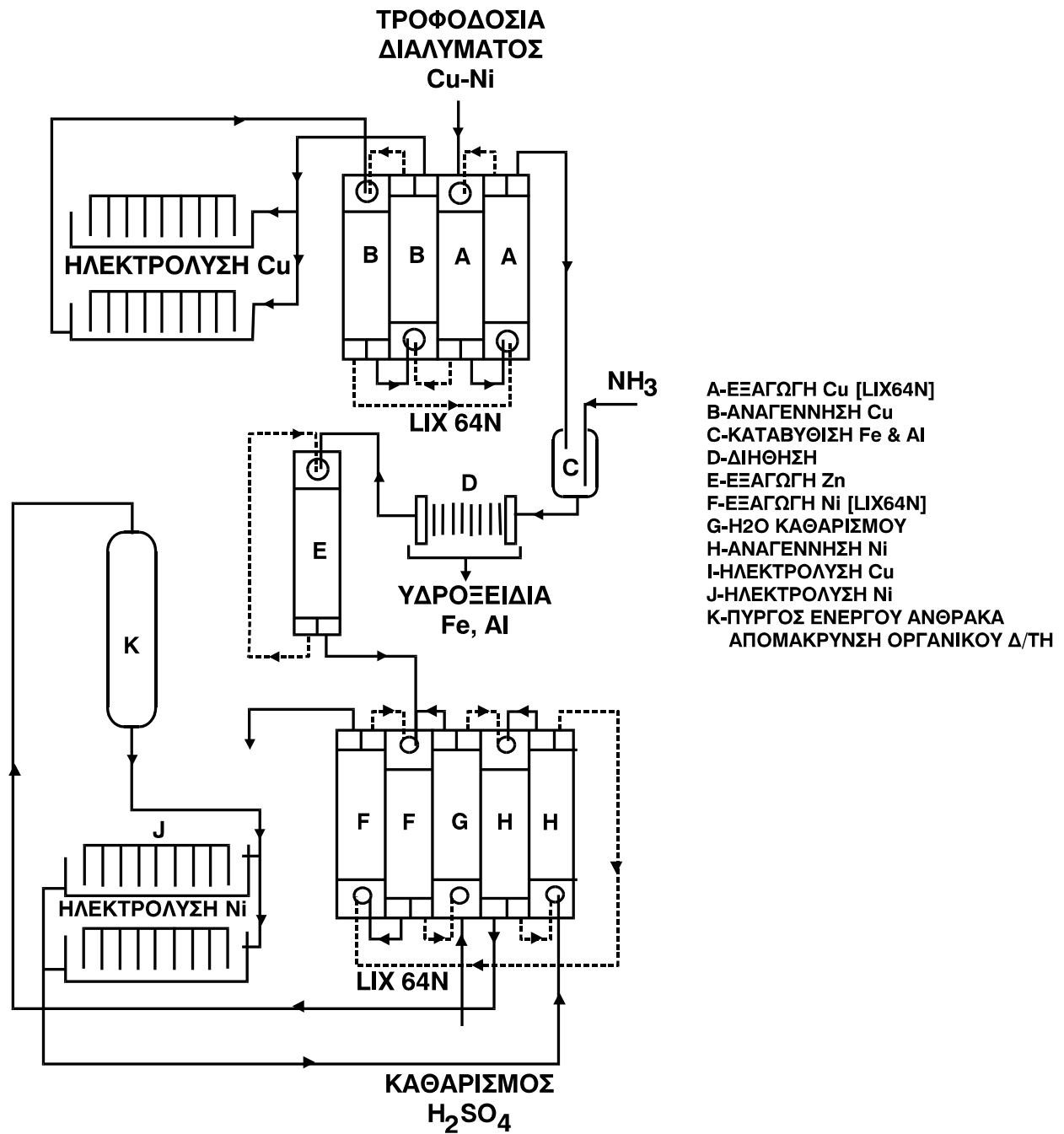
Σχήμα 4.16: Ανάκτηση και διαχωρισμός Ni/Co στην Μεταλλουργία Hoboken^(40, 41)



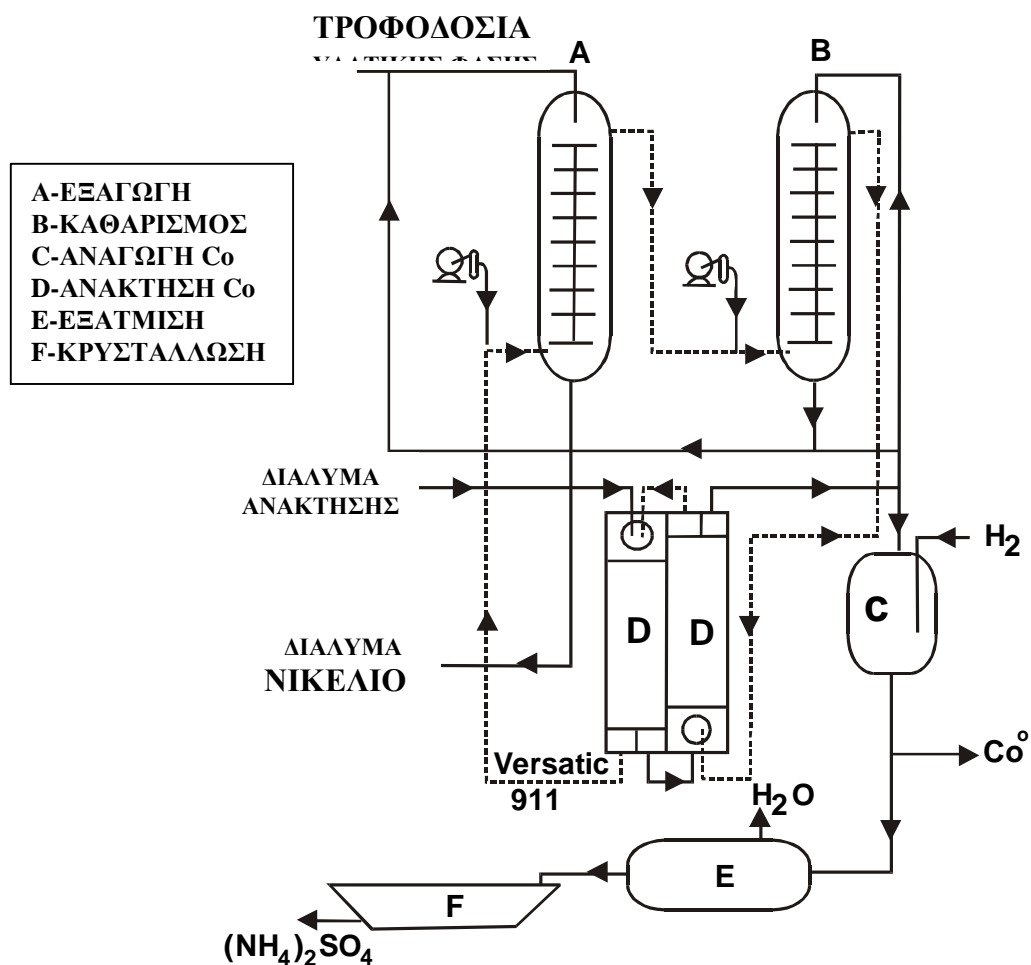
Σχήμα 4.17: Διάγραμμα ροής για την ανάκτηση Ni της Falconbridge^(40, 41)



Σχήμα 4.18: Διάγραμμα ροής SLN για την ανάκτηση και το διαχωρισμό Ni-Co-Fe^(40, 41)



Σχήμα 4.19: Διάγραμμα ροής SEC για την ανάκτηση και το διαχωρισμό Cu-Ni^(40, 41)

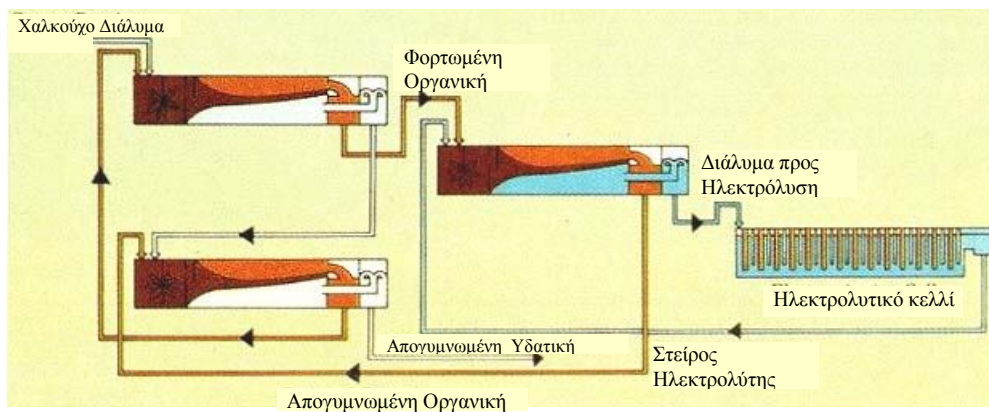
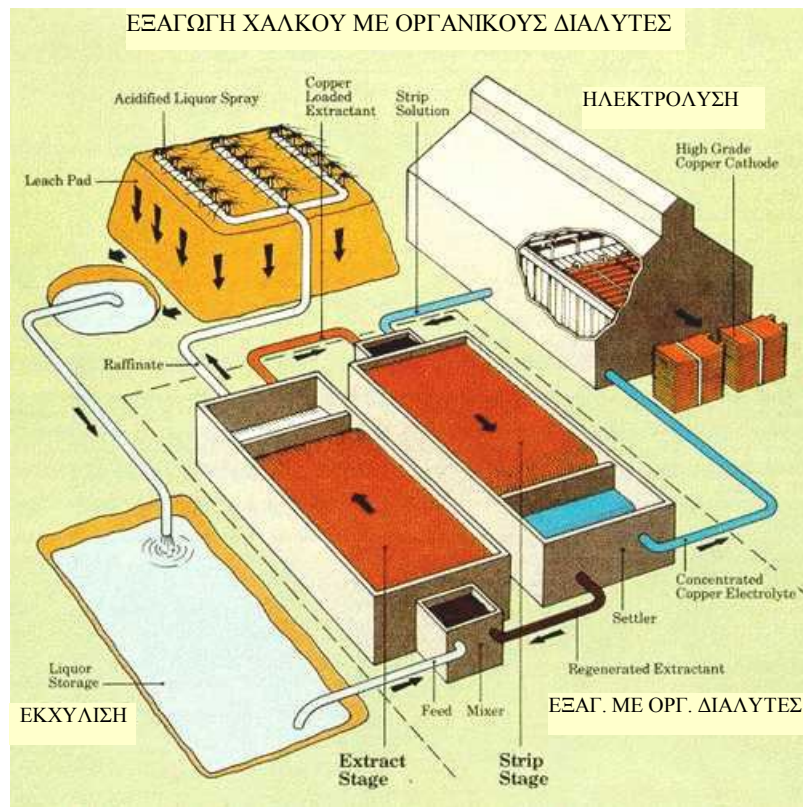


Σχήμα 4.20: Διαχωρισμός Co-Ni από αμμωνιακά διαλύματα με τον καρβοξυλικό οργανικό διαλύτη Versatic 10⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾

4.7.2 Βιομηχανική Εφαρμογή στην Εξαγωγή Cu

Η εξαγωγή του χαλκού με υδρομεταλλουργικές διεργασίες έχει μεγάλη προϊστορία ξεκινώντας από τα μέσα του 18ου αιώνα με την διεργασία Rio Tinto στην Ισπανία. Τον 19ο αιώνα εμφανίζεται η χρήση της εκχύλισης με οξέα σε χαμηλού βαθμού οξειδωμένα μεταλλεύματα στην Ρωσία και στην Αμερική. Η εισαγωγή της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από διάλυμα οξέος είχε σαν συνέπεια την παραγωγή ενός πολύ καθαρού προϊόντος και την κατεύθυνση της βιομηχανικής εφαρμογής στην διεργασία εκχύλισης-ηλεκτρανάκτησης. Το

πρόβλημα του καθαρισμού του διαλύματος εκχύλισης λύθηκε με χρήση της μεθόδου "solvent extraction" (Σχήμα 4.21)

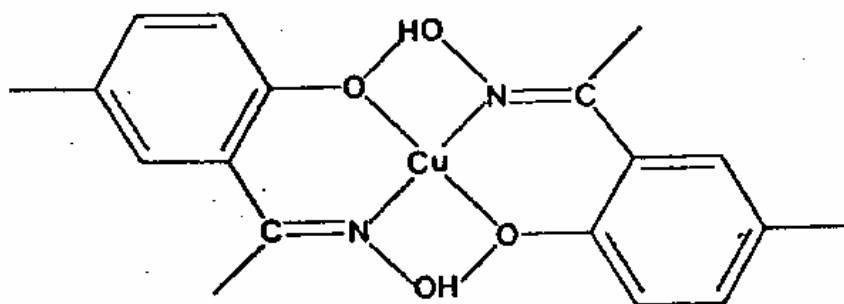


Σχήμα 4.21: Ανάκτηση Cu με Εκχύλιση / Εξαγωγή με Οργανικούς Διαλύτες / Ηλεκτρόλυση

1. Υδροξυοξίμες ως εξαγωγικά

Τα πρώτα εμπορικά αντιδραστήρια τα οποία σχεδιάστηκαν ειδικά για την εξαγωγή του χαλκού ήταν μία αλειφατική α-υδροξυοξίμη (LIX 63, Henkel) και μία β-υδροξυοξίμη η οποία βασίζονταν στη βενζοφενόνη (LIX 64). Το LIX 63 δεν είναι ικανό να εξάγει τον χαλκό από βιομηχανικά διαλύματα εκχύλισης, χωρίς την προσθήκη αλκαλίου. Επί πλέον αυτό το αντιδραστήριο εξάγει και τον σίδηρο (III) σε χαμηλότερο pH από ότι τον χαλκό.

Τα παραπάνω μειονεκτήματα ξεπεράστηκαν με την χρήση του αντιδραστήριου LIX 64 το οποίο είναι ικανό να εξάγει τον χαλκό εκλεκτικά πριν από τον σίδηρο σε μια περιοχή pH 1.5-2.5, αλλά στην περίπτωση αυτή υπάρχει το πρόβλημα της αργής κινητικής της εξαγωγής. Το πρόβλημα αυτό λύθηκε από την μικρή προσθήκη LIX 63. Το μίγμα (LIX 64N) για πάρα πολλά χρόνια ήταν το εξαγωγικό αντιδραστήριο του χαλκού σε βιομηχανική κλίμακα, από διαλύματα οξέος. Το εξαγόμενο μέταλλο έχει την στοιχειομετρία 2:1 οξίμη προς μέταλλο, με τα δύο μόρια της οξίμης να είναι συνδεδεμένα με δεσμούς υδρογόνου (Σχήμα 4.22).



Σχήμα 4.22: Δομή του συμπλόκου οξίμης-χαλκού

Ο χαλκός είναι δυνατόν να ανακτηθεί στην συνέχεια με θειικό οξύ (150-200 g/l) το οποίο προέρχεται από το κύκλωμα της ηλεκτρόλυσης (spent electrolyte). Εξαιτίας της εμπορικής επιτυχίας αυτού του αντιδραστήριου, άλλοι κατασκευαστές προσπάθησαν να παρασκευάσουν άλλα τροποποιημένα αντιδραστήρια με βάση την β-υδρόξυοξίμη.

Ένα άλλο μεταγενέστερο, με βάση το βενζένιο, αντιδραστήριο είναι το LIX 70 το οποίο όμως εξάγει τον χαλκό σε μία περιοχή pH=1-1.5 και κατά συνέπεια απαιτείται μεγάλη συγκέντρωση οξέος (μεγαλύτερη από 300 g/l) για την ανάκτησή του. Μία άλλη τροποποίηση είναι και η προσαρμογή της οξίμης σε μεθύλιο (SME 529, Shell) αντί σε φενύλιο (LIX 64, LIX 65N) και σε υδρογόνο (P50 ICI, Acorga), γεγονός το οποίο προσδίδει στο αντιδραστήριο καλύτερη κινητική συμπεριφορά.

Τελευταία μία νέα σειρά (δεύτερη γενιά) εμπορικών αντιδραστηρίων έχει σχεδιαστεί με στόχο την εύκολη εξαγωγή του χαλκού. Τα αντιδραστήρια αυτά έχουν σαν βάση τις αλδοοξίμες και παρουσιάζουν μία σειρά από πλεονεκτήματα, όπως η γρήγορη κινητική της εξαγωγής και την υψηλή αντοχή του εξαγωγικού, επιτρέποντας την ανάκτηση του χαλκού από διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων οξέος με πολύ καλή εκλεκτικότητα όσο αναφορά τον σίδηρο (III).

Μία εναλλακτική διεργασία εκχύλισης και εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες για τον χαλκό, περιλαμβάνει την αμμωνιακή εκχύλιση αυτού και στην συνέχεια την εξαγωγή του με

υδροξυοξίμες οργανικά αντιδραστήρια. Επειδή όμως αυτά τα αντιδραστήρια έχουν την τάση να εξάγουν και αμμωνία είναι δυνατόν να αντικατασταθούν από τις β-δικετόνες.

2. Εξαγωγικά με βάση την υδροκινόνη

Ένα εφτα-άλκυλο υποκατάστατο με βάση την υδροκινόνη (Kelex 100) έχει επίσης σχεδιαστεί με στόχο την εκλεκτική εξαγωγή του χαλκού από τον σίδηρο, από διαλύματα οξέος. Στην περίπτωση αυτή, ο διαχωρισμός βασίζεται στην αργή εξαγωγή του σιδήρου (III) σε σχέση με τον χαλκό. Κατά συνέπεια με μικρό χρόνο επαφής και σε χαμηλό pH, είναι δυνατόν να προκύψουν συντελεστές διαχωρισμού μεγαλύτεροι του 1000. Αν η αντίδραση εξαγωγής πλησιάσει το σημείο ισορροπίας τότε προτιμείται η εξαγωγή του σιδήρου από αυτή του χαλκού.

Το πλεονέκτημα αυτών των αντιδραστηρίων σε σχέση με τις υδροξυοξίμες είναι ότι μπορούν να εξάγουν τον χαλκό ακόμα και από διαλύματα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οξέος και δεν απαιτούν υψηλή συγκέντρωση οξέος για την αναγέννηση της οργανικής φάσης (stripping). Όμως το άτομο του υδροκινονικού αζώτου υφίσταται άμεση πρωτονίωση, με συνέπεια την εξαγωγή οξέος κατά την διεργασία της αναγέννησης της οργανικής φάσης, το οποίο οδηγείται στην συνέχεια στο στάδιο εξαγωγής.

Ένα άλλο παρόμοιο αντιδραστήριο είναι το LIX 34 (Henkel), το οποίο σε σύγκριση με το Kelex 100 δεν υφίσταται εύκολα πρωτονίωση.

3. Εξαγωγικά με βάση τις β-δικετόνες

Παρόλο που οι β-δικετόνες δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τις υδροξυοξίμες στην εξαγωγή του χαλκού από διαλύματα οξέος, έχουν πολλά πλεονεκτήματα στην εξαγωγή αυτού από αμμωνιακά διαλύματα εκχύλισης, επειδή (σε σύγκριση με τις υδροξυοξίμες δεν εξάγουν την αμμωνία.

Η αντίδραση εξαγωγής πραγματοποιείται με βάση την αντίδραση 4.33 και ο βαθμός της εξαγωγής εξαρτάται από την συγκέντρωση της αμμωνίας και των αμμωνιακών αλάτων:



Η κινητική της εξαγωγής είναι γρήγορη και η αναγέννηση της οργανικής φάσης είναι δυνατή με διαλύματα χαμηλής οξύτητας.

4.7.2 Βιομηχανική Εφαρμογή στην Εξαγωγή Πολυτίμων Μετάλλων

Ο παραδοσιακός τρόπος εξαγωγής και διαχωρισμού των πολυτίμων μετάλλων συνίσταται σε μία σειρά από εκλεκτικές διαλυτοποιήσεις και καταβυθίσεις, διεργασίες όμως που οδηγούν σε μικρά ποσοστά ανάκτησης. Ακόμα και όταν οι συνθήκες επιτρέπουν την πλήρη καταβύθιση των επιθυμητών μετάλλων από το διάλυμα, το ίζημα θα είναι μολυσμένο από άλλα στοιχεία του αρχικού διαλύματος, γεγονός το οποίο οδηγεί σε επαναλαμβανόμενες πλύσεις και κατ'

επέκταση στην δημιουργία πολλών ρευμάτων διαλύματος τα οποία θα περιέχουν μικρές αλλά σημαντικές ποσότητες αυτών των στοιχείων. Κατά συνέπεια ο παραδοσιακός τρόπος εκμετάλλευσης και εξαγωγής αυτών των μετάλλων απαιτεί πολλαπλά στάδια καταβύθισης και αναδιαλυτοποίησης έτσι ώστε να παράγεται ένα προϊόν υψηλής καθαρότητας. Αυτό όμως έχει σαν αποτέλεσμα την μεγάλη χρονική διάρκεια της επεξεργασίας. Για παράδειγμα σε μερικά τέτοια συστήματα παραγωγής αυτών των μετάλλων, απαιτείται ένας περίπου χρόνος για την πλήρη διαλυτοποίηση και ανάκτηση των επιθυμητών μετάλλων. Κατά την διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος, η αξία των στοιχείων "φυλακίζεται" στο σύστημα επεξεργασίας με αποτέλεσμα την αντικοινωνικότητα της όλης διεργασίας.

Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα και να υπάρξει μία αποδεκτή διαδικασία, οι κύριοι παραγωγοί πολυτίμων μετάλλων οδήγησαν την έρευνα στην εκμετάλλευση των χημικών ιδιοτήτων αυτών των στοιχείων και ιδιαίτερα στην δυνατότητα συμπλοκοποίησής τους.

Τα στοιχεία αυτά είναι ευγενή μέταλλα και κατά συνέπεια διαλυτοποιούνται με μεγάλη δυσκολία. Το σύνηθες εκχυλιστικό μέσο είναι το υδροχλωρικό οξύ, με προσθήκη χλωρίου, με στόχο την αύξηση του δυναμικού οξειδωσης στο διάλυμα. Αυτό το ισχυρό μέσο χλωρίου έχει σαν αποτέλεσμα τον αποκλειστικό σχηματισμό χλωροανιόντων στην υδατική φάση, με την ταυτόχρονη παρουσία κάποιων ουδετέρων μορίων (σε ειδικές περιπτώσεις). Πολύ σπάνια κατιονικά μόρια σχηματίζονται σε διαλύματα χλωρίου. Στον Πίνακα 4.5 εμφανίζονται τα σημαντικότερα χλωροσύμπλοκα τα οποία δημιουργούνται στην υδατική φάση ύστερα από την διαδικασία εκχύλισης.

Τα χλωροσύμπλοκα των πολυτίμων μετάλλων διαφέρουν στον ρυθμό υποκατάστασης και είναι γενικά αργότερα από τα άλλα βασικά μέταλλα, ενώ ακολουθούν την σειρά: Au(I), Ag(I), Pd(II), Au(III), Pt(II), Ru(III), Rh(III), Ir(III), Os(III), Ir(IV), Pt(IV). Κατά συνέπεια οι κινητικοί παράγοντες τείνουν να είναι περισσότερο σημαντικοί, και οι αντιδράσεις οι οποίες είναι δυνατές από θερμοδυναμική άποψη, δεν πραγματοποιούνται στην πράξη. Από την άλλη μεριά, η προσθήκη μίας πολύ μικρής ποσότητας ενός κινητικώς χηλικού συμπλόκου, είναι δυνατόν να αντιστρέψει την κατάσταση. Επί πλέον κάποια από αυτά τα μέταλλα δεν έχουν υποστεί ολοκληρωμένη έρευνα, όσον αφορά την βασική χημική συμπεριφορά τους.

Κατά συνέπεια η διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες αυτών των μετάλλων πρέπει να εξεταστεί σε συνάρτηση με ένα μεγάλο εύρος συμπλόκων σε διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες και ταυτόχρονα με βάση την κινητική αλλά και την θερμοδυναμική συμπεριφορά τους.

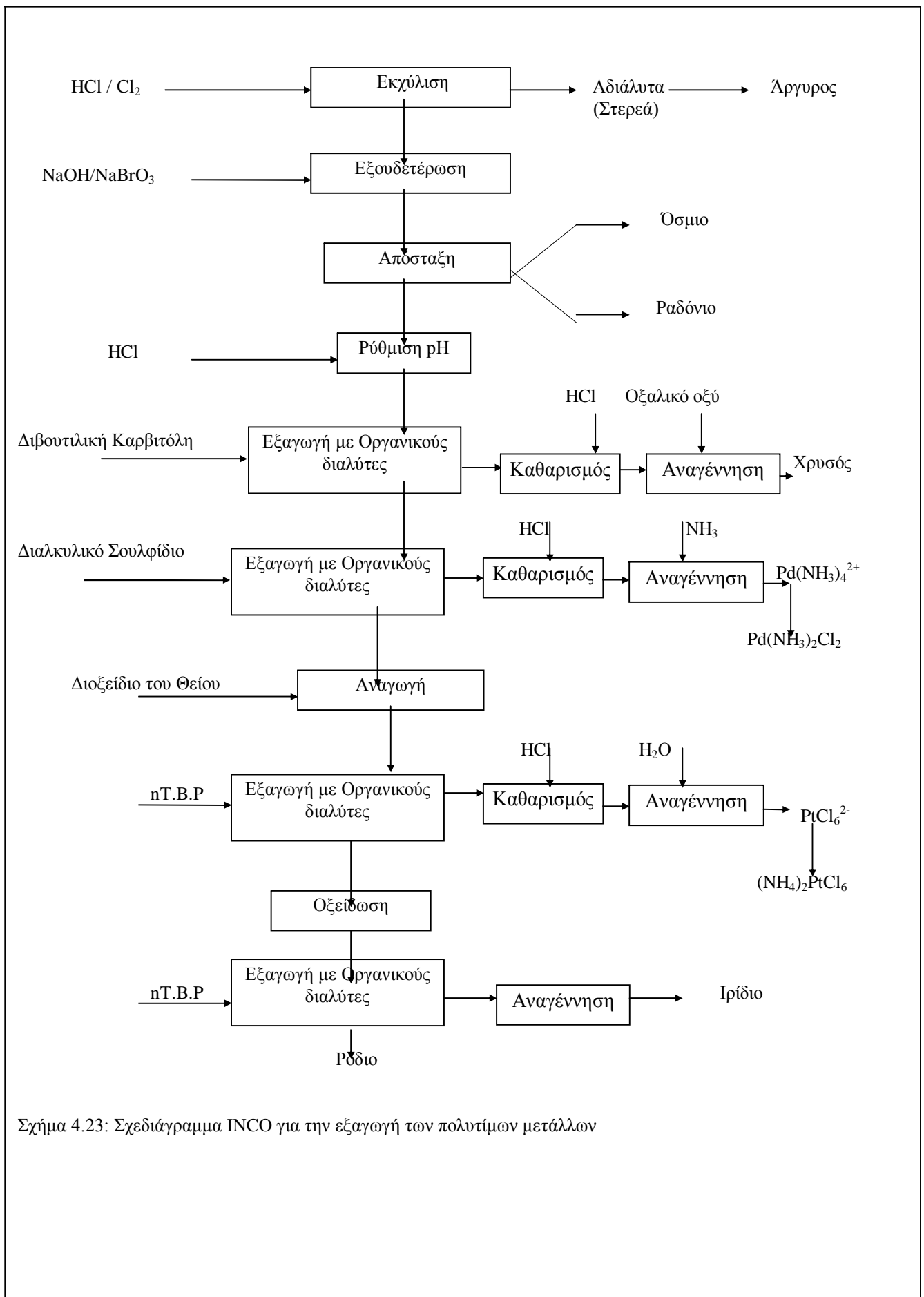
Στα Σχήματα 4.22 και 4.23 εικονίζονται τα σχεδιαγράμματα τα οποία εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα για την εξαγωγή και τον διαχωρισμό των πολυτίμων μετάλλων. Στα σχεδιαγράμματα αυτά παρατηρείται ότι ο χρυσός και το ασήμι, τα οποία διαχωρίζονται εύκολα από τα παραμένοντα πολύτιμα μέταλλα, απομακρύνονται στα πρώτα στάδια. Επίσης σημαντική ποσότητα χρυσού και αργύρου παραμένουν, ακόμα και στα πρωτογενή ορυκτά, αλλά δεν είναι συνδεδεμένα με τα μέταλλα της κατηγορίας της πλατίνας. Ο άργυρος συχνά παραμένει ως υπόλειμμα από την εκχύλιση με χλώριο και κατά συνέπεια απομακρύνεται πρώτο και στην

συνέχεια ακολουθεί η εξαγωγή του χρυσού, ο οποίος εξάγεται με την μορφή του τετραχλωροσυμπλόκου του.

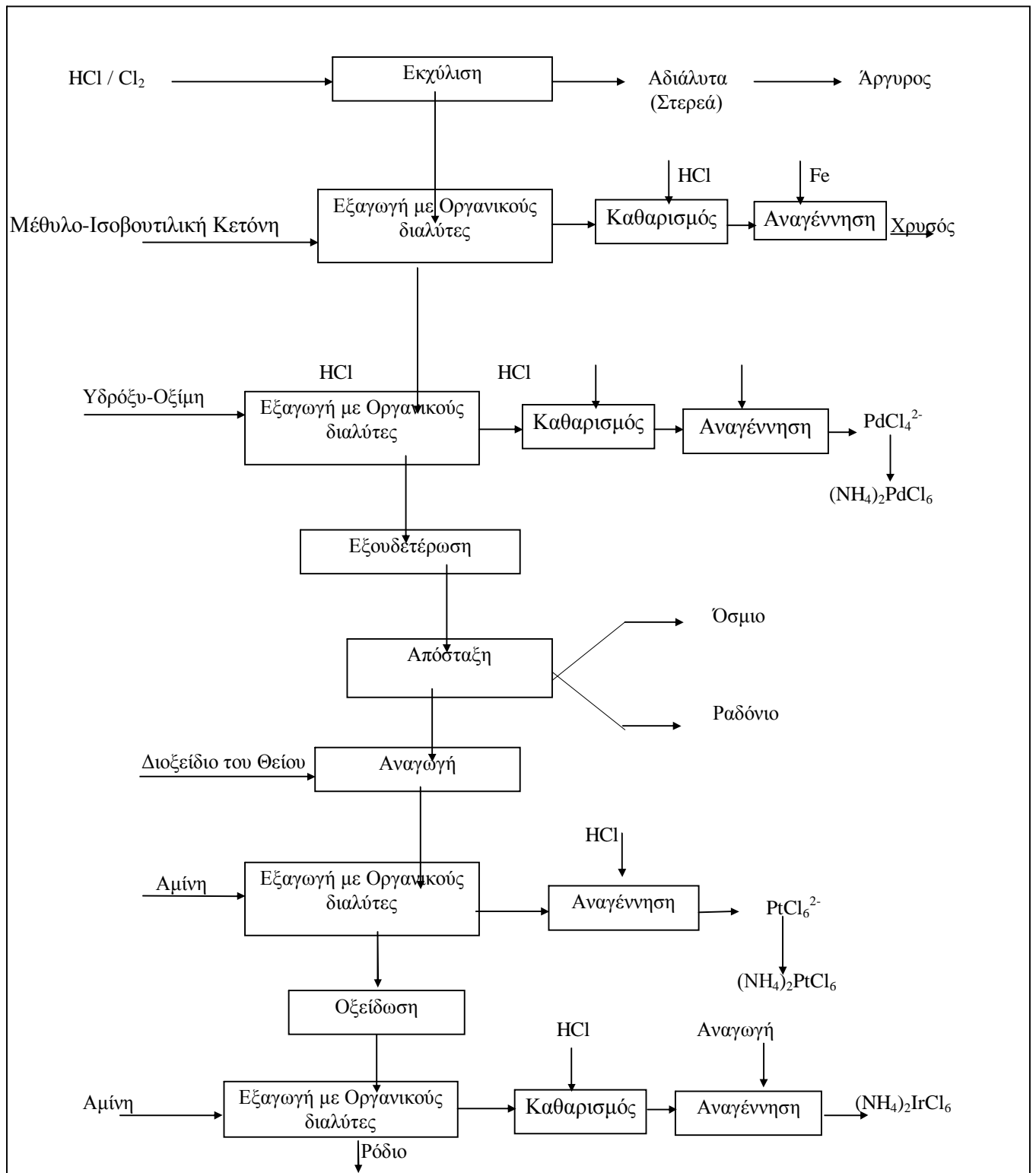
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΟΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ

Μέταλλο	Κατάσταση Οξειδωση	Χλωροσύμπλοκα	Σχόλια
Αργυρος (Ag)	I	AgCl	Αδιάλυτο
Χρυσός (Au)	I	AgCl ₂	Υψηλή συγκέντρωση HCl
	II	AuCl ₂	Πολύ σταθερό
Πλατίνα (Pt)	II	AuCl ₄	Αντιστροφή από IV σε II αργή
	IV	PtCl ₄ ²⁻	
Παλλάδιο (Pd)	II	PtCl ₆ ²⁻	Το πιο κοινό σύμπλοκο
	IV	PdCl ₄ ²⁻	Αντιστροφή από II σε IV αργή
Ιρίδιο (Ir)	III	IrCl ₆ ³⁻	Και τα δύο σύμπλοκα σταθερά, και αντιστροφή IV σε III αργή
	IV	IrCl ₆ ²⁻	
Ρόδιο (Rh)	III	RhCl ₆ ³⁻	Σύμπλοκο ισορροπίας μεταξύ III και IV, εξαρτάται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής και την συγκέντρωση Cl ⁻
	IV	RuCl ₆ ³⁻	
Ρουθήνιο (Ru)	III	RuCl ₆ ²⁻	Το Os(IV) είναι πιο σταθερό από το Ru(IV)
	IV	RuCl ₆ ²⁻	
Όσμιο (Os)	III	OsCl ₆ ³⁻	
	IV	OsCl ₆ ⁴⁻	



Σχήμα 4.23: Σχεδιάγραμμα INCO για την εξαγωγή των πολυτίμων μετάλλων



Σχήμα 4.24: Σχεδιάγραμμα MRR (Mathey Rustenberg Refiners) για την εξαγωγή πολυτίμων μετάλλων

4.7.3 Διεργασίες πετρελαιοειδών και πετροχημικών

Η διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες εφαρμόζεται στις διεργασίες καθαρισμού των υπολειμμάτων τα οποία προέρχονται από κατεργασία πετρελαίου στις διάφορες βιομηχανίες. Η μεγαλύτερη εφαρμογή στην περίπτωση αυτή είναι η επεξεργασία των παραγόμενων λιπαντικών ουσιών και του διαχωρισμού των αρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων. Άλλα παραδείγματα είναι η παραγωγή υψηλής καθαρότητας καπρολακτάμης, η ανάκτηση ακρυλικών οξέων και η παραγωγή άνυδρου ακετικού οξέος. Η επιτυχία της διεργασίας "solvent extraction" στην πετρελαιοβιομηχανία και στην πετροχημική βιομηχανία, εξαρτάται από την προσεκτική ολοκλήρωση της διεργασίας αλλά και από την ανάπτυξη μεγάλης κλίμακας στηλών εξαγωγής.

4.7.4 Φαρμακευτικές διεργασίες

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα στην φαρμακοβιομηχανία για την παραγωγή διαφόρων φαρμάκων και για την απομόνωση φυσικών προϊόντων. Αυτά τα προϊόντα είναι συνήθως πολύ ευαίσθητα στην θερμοκρασία και είναι αδύνατον να ανακτηθούν με μεθόδους όπως η απόσταξη ή η εξάτμιση. Εξαιτίας του ανταγωνισμού μεταξύ των διαφόρων βιομηχανιών παραγωγής φαρμακευτικών ειδών, δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για την ακριβή μέθοδο παραγωγής. Ένα όμως κλασσικό παράδειγμα είναι και αυτό του καθαρισμού και της αύξησης της συγκέντρωσης της πενικιλίνης.

4.7.5 Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Η διεργασία της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες έχει πάρα πολλά πλεονεκτήματα, τα οποία καθιστούν αυτήν την τεχνική εφαρμόσιμη για την απομάκρυνση διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων (υγρών ή στερεών). Τα διάφορα οργανικά απόβλητα είναι δυνατόν να ανακτηθούν, γεγονός το οποίο στηρίζει την οικονομικότητα της μεθόδου και σε σύγκριση με τις βιολογικές επεξεργασίες υπάρχει το πλεονέκτημα της σταθερότητας στα διάφορα τοξικά παραπροϊόντα. Το μειονέκτημα είναι ότι ακόμα και αν χρησιμοποιηθούν διαλύτες με πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, είναι δυνατόν να υπάρχουν απώλειες διαλύτη εξαιτίας της υψηλής ροής των υγρών αποβλήτων. Το πρόβλημα αυτό όμως μπορεί να επιλυθεί λόγω του ότι η διεργασία "solvent extraction" συνδέεται στην πράξη και με άλλες μεθόδους επεξεργασίας, όπως η απόσταξη.

Για παράδειγμα, το συμπύκνωμα το οποίο προκύπτει από την εξάτμιση διαλύματος από την διεργασία παραγωγής θεικών οργανικών προϊόντων, περιέχει μεταξύ άλλων και οργανικά προϊόντα όπως ακετικό οξύ, μεθανόλη και φουρφουράλη, τα οποία είναι δυνατόν να απομακρυνθούν με χρήση της διεργασίας "solvent extraction".

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. RYDBERG J. et all, "*Principles and Practices of Solvent Extraction*", New York, USA, 1992.
2. GOLD V., "*Compendium of Chemical Technology*", IUPAC Recommendation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
3. ALDERS L., "*Liquid-Liquid Extraction*", Elsevier, New York, USA, 1955
4. HABASHI F., "*Principles of Extractive Metallurgy*" Extractive Metallurgical Research Division, Anaconda Company, Science Publishers, Vol 2, Hydrometallurgy, Paris.
5. MORRISON G.H. and FREISER H., "*Solvent Extraction in Analytical Chemistry*", John Wiley & Sons, New York, USA, 1957.
6. FRANCIS A.W., "*Liquid-Liquid Equilibriums*", Wiley Interscience, New York, 1963
7. STARY J., "*Solvent Extraction of Metal Chelates*" Pergamon Press, New York, 1964
8. HANSON C., "*Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*", Pergamon Press, New York, 1971.
9. MARCUS Y. and KERTES S., "*Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*", Wiley-Interscience, New York, 1969.
10. ZOLOTOV T.A., "*Extraction of Chelate Compounds*", Humprey, Ann Arbor, 1970
11. DE A.K. et all, "*Solvent Extraction of Metals*", Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
12. RITCEY G.M. and ASHBROOK A.W., "*Solvent Extraction-Principles and Applications to Process Metallurgy*", Part I, Elsevier, 1984.
13. RITCEY G.M. and ASHBROOK A.W., "*Solvent Extraction-Principles and Applications to Process Metallurgy*", Part II, Elsevier Scientific Publishing, 1979.
14. AGGET J. and CROSSLEY P., "*The Distribution of Cobalt Between Aqueous Solution and Tributyl Phosphate in the Presence of Salicylic Acid*", J. Inorg. Nucl. Chem., 29, pp: 1113-17, 1967.
15. BOND W.D., "*Studies of the Formation and Separation of Certain Complexes Ions of Copper, Cobalt and Nickel*", Univ. Microfilms Publ. No 22,029, 1957.

16. BROOKS R.T., and ROSENBAUM J.B., "*Separation and Recovery of Cobalt and Nickel by Solvent Extraction*", U.S. Bureau of Mines, 6159, 1963.
17. COLE F.K. and BROWN L.H., "*Solvent Extraction of Nickel-Cobalt Chloride Mixtures with Furfural*" J. Chem. Eng. Data, 6, pp: 430-441, 1961.
18. DUFOURNEAUD J., "*An Application of Liquid-Liquid Extraction. Removal of Cobalt from Nickel Matte During Iron Removal*", Chim. Ind., Genie Chim., 97, pp:916-926, 1967.
19. DUISBURGER K., "*A Process for Separating Cobalt and Nickel*", British Patent 915,468, 1963.
20. EZHOVSKA T. and KOPACH S., "*Extraction of Co and Mn Chlorides by Tributyl Phosphate*", Radiokhimiya, 8, pp:145-153,1966.
21. FUNATSU M. et ALL, "*Solvent Extraction of Cobalt and Nickel from Aqueous Solutions*", U.S. Patent 3,336,133, 1967.
22. RIDDICK J.A. et all, "*Organic Solvents*", 4th Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
23. MARCUS Y., "*Introduction to Liquid State Chemistry*", John Wiley and Sons, Chichester, pp:204-207, 1977.
24. AREND K.H. and SPECKER H., "*Extracted Cr, Mo, W and V Compounds in Partition Systems*", Z. Anorg. Allgem. Chem., 333, 18-24, 1964.
25. BURDETT J.L. and BURGER L.L., "*Organophosphorous-Uranyl Complexes Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*", Can. J. Chem., 44, 111-118, 1966.
26. JACOBS J.J. et all, "*Nickel and Cobalt Extraction Using Organic Compounds*" Epo Applied Technology Serries, Volume 6, Pergamon Infoline Inc., 1985.
27. DYRSSEN D. et ALL, "*Solvent Extraction Chemistry*", Proceedings of the International Conference Held in Gothenburg, Sweden, 1966.
28. THE C. LO et ALL, "*Handbook of Solvent Extraction*", John Wiley and Sons, Interscience Publication, New York, 1983.
29. TREYBAL R.E., "*Liquid Extraction*", McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1951.
30. MARINSKY J.A. and MARCUS Y., "*Ion Exchange and Solvent Extraction-A series of Advances*", Volume II, Markel Dekker Inc., New York, 1993.

31. MARTELL A.E. and CALVIN M., "*Chemistry of Metal Chelate Compounds*", Prentice-Hall, New York, 1952.
32. KAZIN L.I., "*Solvent Extraction of Inorganic Species*", in *Chemistry Non Aqueous Solvents*, Volume 1, pp:173-212, 1966.
33. Irving H., "*Solvent Extraction and its Applications to Inorganic Species*", *Quart. Rev.*, 5, pp: 200-236, 1951.
34. OLSEN R.S. and McCarthy M.F., "*Solvent Extraction in the Metallurgical Industry*", *Min. Congr. J.*, 43, pp:50-55, 1957.
35. ROSENBAUM J.B., "*Metallurgical Application of Solvent Extraction*", Lecture 1, Background and Fundamentals of the Process, AIME
36. COX M., FLETT D.S., "*Study of the Synergistic Extraction of Metal Ions by α -Hydroxyoxime / Carboxylic Acid Mixtures with Akufve Apparatus*", *International Solvent Extraction Conference*, Vol I, 1971.
37. SECINE T. and HASEGAWA Y., "*Solvent Extraction Chemistry*", Marcel Dekker, New York, 1977
38. ALTA Metallurgical Service Melbourne, "*Nickel/Cobalt Laterites-The How To's of Project Development*", Vol. I, Australia, April, 1995.
39. ALTA Metallurgical Service Melbourne, "*Nickel/Cobalt Laterites-The How To's of Project Development*", Vol. II, Australia, April, 1995
40. RITCEY G. and TAYLOR A., "*Nickel/Cobalt SX/EW Seminar*", ALTA Metallurgical Service Melbourne, Australia, May, 1996
41. RITCEY G. et all, *Proc. Int. Hydrometallurgical Symp. AIME*, Chicago, pp:419-474, 1973.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΒΙΟΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΜΙΚΡΟΦΥΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ορισμένοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα πρόσληψης μεταλλικών ιόντων ενώ, ταυτόχρονα, διαθέτουν και μηχανισμούς αδρανοποίησής τους, καθώς, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά. Το φαινόμενο αυτό, που παρουσιάζεται τόσο σε ζωντανά κύτταρα όσο και σε μη-ζώσα βιομάζα, ονομάζεται *βιορόφηση*. Όταν οι μικροοργανισμοί δεσμεύουν τα μέταλλα “ενεργώς”, μέσω της δράσης μεταβολιζόντων κυττάρων, η διεργασία ονομάζεται βιοσυσσώρευση (bioaccumulation) ενώ, όταν η δέσμευση γίνεται “παθητικώς”, μέσω φυσικοχημικών δράσεων ανεξαρτήτων από τη διαδικασία ανάπτυξης, η διεργασία ονομάζεται βιοπροσρόφηση (bioadsorption). Αυτή η ικανότητα παρουσιάζεται σε βακτήρια, μύκητες, ζύμες, φύκη και μικροφύκη ⁽¹⁾.

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διεργασιών βιοπροσρόφησης και βιοσυσσώρευσης είναι τα εξής:

Πλεονεκτήματα της βιοπροσρόφησης

- Νεκρή βιομάζα, ανεξάρτητη της ανάπτυξης, μη υποκείμενη σε περιορισμούς τοξικότητας. Δεν απαιτεί θρεπτικά συστατικά στο ρεύμα τροφοδοσίας. Δεν υπάρχουν προβλήματα απόρριψης της περίσσειας θρεπτικών ή των προϊόντων μεταβολισμού.
- Η διεργασία δε διέπεται από φυσιολογικούς περιορισμούς.
- Η επιλογή τεχνητής ακινητοποίησης δε διέπεται από περιορισμούς τοξικότητας ή θερμικής αδρανοποίησης.
- Πολύ γρήγορη και αποδοτική πρόσληψη μετάλλου. Η βιομάζα συμπεριφέρεται ως ιοντοεναλλακτικό υλικό.
- Το μέταλλο μπορεί εύκολα να εκροφηθεί και να ανακτηθεί.
- Το σύστημα μπορεί να ορισθεί μαθηματικώς.

Μειονεκτήματα της βιοπροσρόφησης

- Πρώιμος κορεσμός: όταν οι θέσεις αλληλεπίδρασης με το μέταλλο έχουν καταληφθεί, είναι απαραίτητη η εκρόφηση του μετάλλου πριν από την περαιτέρω χρήση, ανεξάρτητα από τη μεταλλική αξία.
- Η ροφητική ικανότητα είναι ευαίσθητη στο pH και τη συγκέντρωση των ιόντων ή συμπλόκων του μετάλλου.
- Δεν υπάρχει δυνατότητα αποδόμησης των οργανομεταλλικών ενώσεων.
- Η δυνατότητα βιολογικής βελτίωσης της διεργασίας είναι περιορισμένη επειδή τα κύτταρα δε μεταβολίζουν, δηλαδή η παραγωγή του ροφητικού μέσου συμβαίνει κατά την

προανάπτυξη. Η κατανόηση, όμως, της βιοχημικής διεργασίας παραγωγής του ροφητικού μέσου διευκολύνει τη βελτιστοποίηση.

Πλεονεκτήματα της βιοσυσσώρευσης

- Ενώ κάθε κύτταρο μπορεί να καταστεί κορεσμένο, το σύστημα, ως σύνολο, είναι αυτοαναπληρούμενο λόγω της ανάπτυξης.
- Το μέταλλο αποτίθεται με χημική μορφή διαφορετική απ' αυτήν με την οποία υπάρχει στο διάλυμα και είναι λιγότερο ευαίσθητο στην αυθόρμητη εκρόφηση.
- Η μεταβολική δράση μπορεί να είναι ο μόνος τρόπος για να επιτευχθούν αλλαγές στην κατάσταση σθένους ή να αποδομηθούν οι οργανομεταλλικές ενώσεις. Για το σκοπό αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στάδια επεξεργασίας με πολλαπλά ένζυμα.
- Υπάρχει δυνατότητα απομόνωσης μεταλλακτικών στελεχών ή γενετικής τροποποίησης για τη βελτίωση αυτών, καθώς η πρόσληψη είναι μια μικροβιακή ιδιότητα και όχι χαρακτηριστικό ενός υλικού.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο ή περισσότεροι οργανισμοί με συνεργιστικό τρόπο.

Μειονεκτήματα της βιοσυσσώρευσης

- Τοξικότητα: συνήθως το μεταλλοφόρο διάλυμα είναι χαμηλής συγκεντρώσεως στο προς ρόφηση μέταλλο χωρίς, όμως, ν' αποκλείεται και η χρήση στελεχών ανθεκτικών σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλοκατιόντων.
- Η ανάγκη εισαγωγής του ρεύματος σε φυσιολογικές για τη λειτουργία των κυττάρων συνθήκες.
- Η απαίτηση για θρεπτικά ανάπτυξης.
- Η ανάγκη απόρριψης των μεταβολικών προϊόντων και της περίσσειας των θρεπτικών συστατικών ανάπτυξης.
- Τα προϊόντα μεταβολισμού μπορεί να σχηματίζουν σύμπλοκα με το μέταλλο ώστε να το διατηρούν στο διάλυμα.
- Η δυνατότητα εκρόφησης για την ανάκτηση του μετάλλου είναι περιορισμένη καθώς αυτό μπορεί να έχει δεσμευτεί εσωκυτταρικά.
- Δύσκολη μαθηματική προσομοίωση ενός μη ορισμένου συστήματος.

Η βιορόφηση έχει αποκτήσει μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας που προσφέρει τόσο για ανάκτηση μετάλλων όσο και για απομάκρυνση τοξικών και ραδιενεργών στοιχείων από υδρομεταλλουργικά ρεύματα και υγρά βιομηχανικά απόβλητα⁽²⁾. Η βιορόφηση αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο απομάκρυνσης και ανάκτησης μετάλλων από υδατικά διαλύματα, οικονομικά ανταγωνιστική προς τις καθιερωμένες υδρομεταλλουργικές τεχνικές (καταβύθιση, ιοντοεναλλαγή, απομάκρυνση με οργανικό διαλύτη). Οι προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιεί μια τέτοια μέθοδος για να εφαρμοσθεί βιομηχανικά είναι⁽³⁾:

- α) μεγάλη ροφητική ικανότητα και πλήρης ανάκτηση του μετάλλου
- β) δυνατότητα λειτουργίας με πολύ μεγάλους όγκους αραιών διαλυμάτων, όπου οι συμβατικές μέθοδοι είναι αναποτελεσματικές
- γ) δυνατότητα παραγωγής της βιομάζας με χαμηλό κόστος, αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησής της
- δ) εκλεκτικότητα, ώστε να επιτυγχάνεται διαχωρισμός μετάλλων από διαλύματα πολλών συστατικών

- ε) υψηλή ταχύτητα και υψηλός βαθμός ανάκτησης με χαμηλό κόστος.

5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Υπάρχουν τρεις τύποι δέσμευσης των μετάλλων από βιολογικό υλικό ^(2,4,5,6):

- α) προσρόφηση των μετάλλων πάνω στα κυτταρικά τοιχώματα
- β) δέσμευση από εξωκυτταρικά προϊόντα, όπως πολυσακχαρίδια, χρωστικές ουσίες, βιοπολυμερή κ.α.
- γ) εσωκυτταρική δέσμευση, που εξαρτάται από το μεταβολισμό και μπορεί να συνοδεύεται από τοξικά συμπτώματα.

Αναλυτικά, οι μηχανισμοί που λειτουργούν στους τύπους (α) και (β) είναι:

- 1) Δέσμευση του μετάλλου από εξωτερικά τριχοειδή του κυτταρικού περιβλήματος.
- 2) Ανταλλαγή κατιόντων και συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια του κυττάρου.
Η εκλεκτική δέσμευση των μεταλλοκατιόντων στις επιφάνειες των κυττάρων είναι αποτέλεσμα του ανιονικού δυναμικού των επιφανειών, που οφείλεται στην ύπαρξη ανιονικών ομάδων σ' αυτές, όπως είναι οι καρβοξυλικές και πολυφωσφορικές ομάδες. Μπορεί, επίσης, να δημιουργηθεί σύμπλοκο μεταξύ του μεταλλοκατιόντος και των συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος, όπως της χιτίνης, χιτοζάνης και διαφόρων πολυσακχαριδίων και πρωτεϊνών ⁽⁷⁾. Η έκταση της δέσμευσης εξαρτάται κυρίως από το pH και τη συγκέντρωση των δεσμευτικών ομάδων. Η αντοχή των κυττάρων στα μέταλλα οφείλεται συχνά στην παρεμπόδιση της μεταφοράς τοξικών κατιόντων μέσα στα κύτταρα με την ισχυρή δέσμευσή τους στην κυτταρική επιφάνεια.
- 3) Καταβύθιση ανόργανου μεταλλικού ιζήματος στο εξωτερικό του κυττάρου ως αποτέλεσμα μικροβιακής οξειδοαναγωγικής δράσης ⁽⁸⁾.
Η βακτηριακή καταβύθιση μετάλλων γίνεται με δύο τρόπους:
 - α) βιοσύνθεση οξειδωτικών μέσων, π.χ. υπεροξειδίου του υδρογόνου
 - β) αναγωγή του θείου με αποτέλεσμα την καταβύθιση σουλφιδίων με τη δράση βακτηρίων, όπως των αναεροβίων *Desulfovibrio*.

Στον τύπο (γ) συμβαίνουν:

- 1) Βιοσυσσώρευση μεταλλικών ιόντων σε ειδικές πρωτεΐνες του κυττοπλάσματος (πχ μεταλλοθειονεΐνες) ή με τη μορφή εσωκυτταρικού μεταλλικού ιζήματος ⁽⁹⁾.
- 2) Ενεργή μεταφορά ιόντων εντός του κυττάρου.
Τα ενυδατωμένα κατιόντα δεν μπορούν να διαχυθούν διαμέσου της διπλής στοιβάδας λιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης για να βρεθούν εντός του κυττάρου. Αυτό το φράγμα μπορεί να ξεπεραστεί (α) με δημιουργία λιποδιαλυτού συμπλόκου του μετάλλου με μόρια-φορείς, στο οποίο επιτρέπεται η διάχυση μέσω της μεμβράνης, (β) με χρήση υδροφιλικών καναλιών διαμέσου της μεμβράνης.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην απομάκρυνση μετάλλων από μικροοργανισμούς είναι οι ιδιότητες της επιφάνειας των κυτταρικών τοιχωμάτων (δομή, σύσταση κλπ.), ο μεταβολισμός των κυττάρων (μόνο όταν πρόκειται για βιοσυσσώρευση), το pH και η παρουσία

ανταγωνιστικών κατιόντων. Οι παράγοντες αυτοί αναλύονται σε επόμενη παράγραφο για την ειδική περίπτωση της βιομάζας μικροφυκών. Τα επιφανειακά δεσμευμένα μέταλλα μπορούν να απομακρυνθούν από το κυτταρικό τοίχωμα με χρήση χηλικών συμπλοκοποιητών ή αραιών οξέων. Το EDTA μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να επηρεάσει την εσωτερική δέσμευση του μετάλλου. Η ανάκτηση μετάλλων με επιφανειακή δέσμευση επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση της νεκρής βιομάζας. Στην περίπτωση αυτή, δεν ενδιαφέρει η καθαρότητα της καλλιέργειας, ενώ, αντίθετα, όταν χρησιμοποιούνται αναπτυσσόμενες καλλιέργειες, απαιτείται πιο πολύπλοκη τεχνολογία μεγαλύτερου κόστους. Για τη μελέτη εφαρμογής της διεργασίας βιορόφησης χρειάζεται να εξετασθούν οι εξής παράγοντες:

- α) επιλογή και ανάπτυξη του μικροοργανισμού σε συνεχή ή μη καλλιέργεια
- β) δεσμευτική ικανότητα της βιομάζας για τα εξεταζόμενα μέταλλα
- γ) ειδική παροχή, σύσταση και ποσοτική ανάλυση του μεταλλοφόρου διαλύματος
- δ) πιθανή τοξικότητα των μετάλλων για το μικροοργανισμό
- ε) σχεδιασμός αντιδραστήρα επαφής βιομάζας - διαλύματος
- στ) επιλογή μεθόδου εκρόφησης.

5.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΒΙΟΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

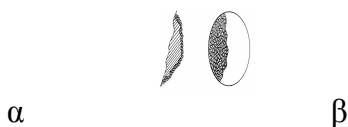
Το βιοροφητικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ελεύθερο αιώρημα σε αντιδραστήρες αναδευομένου δοχείου με επακολουθούσα διήθηση για την ανάκτηση του μετάλλου⁽¹⁰⁾. Για τη βιομηχανική της εφαρμογή, όμως, η βιομάζα ως έχει παρουσιάζει πολλά προβλήματα, όπως τη δυσκολία διαχωρισμού της από το διάλυμα λόγω μικροσκοπικού μεγέθους και τη χαμηλή μηχανική αντοχή. Αυτά μπορούν να λυθούν με μεθόδους ακινητοποίησης της βιομάζας, οι οποίες επιτρέπουν ελεγχόμενο μέγεθος τεμαχίων, εύκολο διαχωρισμό και αναγέννηση της βιομάζας, ώστε να είναι δυνατή η επανάχρησή της. Είναι, πιθανώς, ακόμα πιο αποδοτική η ακινητοποίηση της βιομάζας σε συνεκτικά τεμαχίδια, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδραστήρες τύπου στήλης, με το πλεονέκτημα της δυνατότητας λειτουργίας πολλαπλών σταδίων κατ' αντιστροφή⁽¹¹⁾.

Το βιοροφητικό υλικό μπορεί να ακινητοποιηθεί με τη μορφή σωματιδίων με δύο τρόπους:

- α) με χημική διασύνδεση με την προσθήκη ρητίνης ή άλλου πολυμερούς⁽¹⁾
- β) με ενσωμάτωση σε στερεό ορυκτό ή ζελατινώδες υπόστρωμα, είτε με προσκόλληση είτε με παγίδευση σ' αυτό (Εικ. 1⁽¹²⁾).

Μπορούν να παραχθούν μικροβιακά φιλμ στις εξωτερικές επιφάνειες ορισμένων τύπων ορυκτών τεμαχίων, σχηματίζοντας, έτσι, μια σταθεροποιημένη βιομάζα, η οποία ικανοποιεί τις απαιτήσεις αντοχής σε διάτμηση που υφίστανται στις εφαρμογές με αντιδραστήρες τύπου στήλης σταθερού ή ρευστοποιημένου στρώματος. Η παγίδευση, από την άλλη πλευρά, της βιομάζας σε ζελατινώδη πλέγματα επιτρέπει τη φόρτωση της στήλης με πολύ μεγάλη ποσότητα βιομάζας. Για παράδειγμα, η βιομάζα μπορεί να αποτελεί μέχρι και 60% του συνολικού όγκου βιοροφητικού υλικού, που έχει παραχθεί με ενσωμάτωση της μικροβιακής μάζας σε καραγενάνη, αλγινικό άλας ή ζελατίνη οστών⁽¹³⁾. Όταν η ίδια νεκρή βιομάζα σταθεροποιήθηκε χημικά με τη μορφή τεμαχιδίων, το περιεχόμενο της στήλης σε βιομάζα ήταν πάνω από 25% του συνολικού όγκου

του αντιδραστήρα. Αυτές οι δύο τεχνικές φαίνεται ότι παρέχουν τη μέγιστη ποσότητα βιοροφητικού υλικού διαθέσιμου προς επαφή με το μεταλλοφόρο διάλυμα για την εφαρμογή της διεργασίας (Σχήμα 5.1). Οι περιορισμοί λόγω της διάχυσης δεν είναι σημαντικοί για το ακινητοποιημένο υλικό, εφόσον η διαδρομή διάχυσης είναι μικρότερη από 1mm⁽¹¹⁾.



Σχήμα 5.1: Οι δύο κυριότεροι τύποι ακινητοποίησης της βιομάζας: α) προσκόλληση βιολογικού φιλμ σε στερεά επιφάνεια, β) παγίδευση μικροοργανισμών σε ζελατινώδες πλέγμα

5.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΒΙΟΡΟΦΗΣΗΣ

Tα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός ιδανικού συστήματος επαφής βιοροφητικού διαλύματος περιλαμβάνουν:

- α) συνεχή λειτουργία
- β) υψηλή συγκέντρωση βιοροφητικού υλικού
- γ) αποδοτική επαφή μεταξύ του βιοροφητικού υλικού και των δρώντων συστατικών του διαλύματος.

Οι κατασκευές τύπου στήλης, στις οποίες γίνεται χρήση σταθερού ή ρευστοποιημένου στρώματος βιοροφητικών τεμαχίων, εμφανίζονται ως η ελκυστικότερη λύση για να ικανοποιηθούν πλήρως οι παραπάνω απαιτήσεις. Τέτοια συστήματα δεν έχουν βρει ακόμη εκτεταμένη βιομηχανική χρήση αλλά η εφαρμογή τους μελετάται σοβαρά για πολλές ειδικές περιπτώσεις.

Όταν απαιτούνται σχετικά μεγάλοι χρόνοι παραμονής σε συνδυασμό με υψηλό βαθμό πρόσληψης του μετάλλου, πρέπει να επιλεγεί ένα σύστημα σταθερού στρώματος με σχετικά μεγάλο μέγεθος κόκκου (διάμετρος 0.5-4mm). Έχει βρεθεί ότι τέτοια συστήματα είναι αποδοτικά για την απομάκρυνση ουρανίου από αραιά διαλύματά του⁽¹⁴⁾. Το βιοροφητικό υλικό μπορεί έπειτα να αναγεννηθεί με μια σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση KCl. Με την τεχνική αυτή, το ανακτώμενο μέταλλο μπορεί να συγκεντρωθεί κατά έναν παράγοντα μεγαλύτερο από 10 φορές.

Στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί και άλλα παρόμοια συστήματα επαφής σε στήλες. Η εφαρμογή της βιορόφησης κατ'αντιρροή αναφέρθηκε για την απομάκρυνση ιχθών ουρανίου από υδατικό διάλυμα. Παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του ουρανίου σε χρόνο επαφής μόνο 8 min⁽¹⁵⁾.

5.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

Εφόσον η βιορόφηση των μετάλλων κατά τα φαινόμενα είναι μια διεργασία ισορροπίας, ελεγχόμενη, κυρίως, από την ανταλλαγή ιόντων ή τη χημική συμπλοκοποίηση, θα αναμενόταν ότι μια μεταβολή στο χημικό περιβάλλον θα μπορούσε να προκαλέσει την εκρόφηση των μετάλλων. Δηλαδή, μια χημική μεταβολή μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση της συγγένειας του μετάλλου προς το βιοροφητικό υλικό. Έχει αποδειχθεί ότι η αντικατάσταση από ανταγωνιστικά ιόντα και η αναστροφή της αντίδρασης συμπλοκοποίησης μπορεί να είναι αποδοτικά μέσα για την επίτευξη του σκοπού αυτού. Η εκρόφηση μπορεί να προκληθεί, απλώς, από μια μείωση στην τιμή του pH. Έχει βρεθεί, επίσης, ότι η βιοπροσρόφηση που οφείλεται σε θέσεις ιοντοεναλλαγής μπορεί να αναστραφεί με αύξηση στη συγκέντρωση ενός ανταγωνιστικού ιόντος. Επομένως, η ανάκτηση των μετάλλων από τη φορτωμένη βιομάζα μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους:

- α) Με χρήση αραιών οξέων, δηλαδή με ρύθμιση του pH στην ισχυρά όξινη περιοχή (pH 1-2), η οποία οδηγεί σε εκλεκτική απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων. Έχει βρεθεί ότι, σε σύνθετα διαλύματα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος αποδεσμεύονται εύκολα σε pH 2, ενώ ο χρυσός, ο άργυρος και ο υδράργυρος παραμένουν ισχυρά δεσμευμένοι.
- β) Με χρήση διαλυμάτων ανταγωνιστικού κατιόντος. Τέτοια διαλύματα εφαρμόστηκαν για την ανάκτηση ουρανίου αν και βρέθηκε ότι επηρεάζουν τη δομή της βιομάζας. Πλήρης ανάκτηση επιτεύχθηκε σε διάλυμα NaHCO_3 1M, με λόγο βιομάζας/υγρό 120/1 (w/v). Ένα άλλο παράδειγμα είναι η χρήση υψηλών συγκεντρώσεων CaCl_2 για την εκρόφηση κοβαλτίου από το φύκος *Ascophyllum nodosum*⁽¹⁶⁾. Τέτοιες διεργασίες εκρόφησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση των μεταλλικών αξιών και την επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση του βιοροφητικού υλικού
- γ) Με καταστροφική μέθοδο, όπως την αποτέφρωση και την επεξεργασία με πυκνά οξέα, εφόσον η βιομάζα είναι φθηνή και χρησιμοποιείται για την ανάκτηση πολυτίμων μετάλλων. Η καταστροφή της βιομάζας μπορεί να επιβάλλεται και από το μη αντιστρέψιμο της διεργασίας δέσμευσης.

Καθώς η παραγωγή βιομάζας μικροφυκών είναι σχετικά φθηνή, θα ήταν προτιμότερη η απλή αφυδάτωση του φορτωμένου βιοροφητικού υλικού με αποτέλεσμα την εύκολη απόρριψη ή ανάκτηση των μετάλλων που έχουν συγκεντρωθεί στην επιφάνειά του. Ο όγκος του προς κατεργασία υλικού μπορεί να μειωθεί περισσότερο με καύση, επειδή το υλικό αυτό είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος οργανικό και η προκύπτουσα τέφρα θα περιέχει το μέταλλο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

5.6 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΒΙΟΡΟΦΗΣΗΣ

5.6.1 Εφαρμογές με χρήση ζώντων συστημάτων

Τα ζώντα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά απόβλητα είναι είτε φυσικά είτε τεχνητά. Τα φυσικά συστήματα βασίζονται σε ολόκληρα προϋπάρχοντα οικοσυστήματα όπως είναι οι υδρότοποι, δηλ. έλη και βαλτώδεις περιοχές ή λίμνες. Εδώ, η βιορόφηση συμβαίνει σε ενδημικά φυτά και κοινωνίες φυκών και μικροβίων⁽¹⁷⁾.

Έχουν εφαρμοσθεί και ζώντα κυτταρικά συστήματα σε τεχνητούς υδροβιότοπους για τον καθαρισμό αποβλήτων μεταλλείων, με αποτέλεσμα τη μείωση των συγκεντρώσεων μετάλλων στις απορροές σε επίπεδα κάτω από τα επιτρεπόμενα. Οι τεχνητές αβαθείς λίμνες και ρυάκια που περιέχουν φύκη και κυανοβακτήρια μπορούν να μειώσουν κατά πολύ τα επίπεδα Pb, Zn, Cu και Mn σε νερά μεταλλείου μολύβδου ⁽¹⁸⁾, ενώ έχουν κατασκευασθεί λίμνες με φύκη για να χρησιμοποιηθούν στην απομάκρυνση U, Se, Ra και Mo από νερά μεταλλείων ουρανίου. Όταν νεκρωθούν τα φύκη, λόγω της μεγάλης έκθεσης σε τοξικά μέταλλα, παράγεται υδρόθειο από βακτήρια αναγωγικά του θείου (Sulphate Reducing Bacteria, SRB's) και καταβυθίζονται αδιάλυτα θειούχα μέταλλα.

Γενικά, η χρήση ολοκληρωμένων οικοσυστημάτων για την επεξεργασία απορροής μεταλλείων έχει αποδειχθεί αποδοτική και αξιόπιστη. Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει ορισμένα παραδείγματα εφαρμογών οικοσυστημάτων καθώς και τους μηχανισμούς δράσης τους ⁽¹⁹⁾.

5.6.2 Εφαρμογές με χρήση νεκρών ακινητοποιημένων συστημάτων

Τα συστήματα βιορόφησης με ακινητοποιημένα κύτταρα λειτουργούν μέσα σε σταθερούς κατακόρυφους αντιδραστήρες (στήλες), φορτωμένους με ένα πυκνό στρώμα βιοροφητικού υλικού (packed bed) και με ροή του διαλύματος προς τα πάνω.

Μια τέτοια εφαρμογή αποτελεί το βιοροφητικό από κοκκοποιημένα κύτταρα του είδους *Bacillus* που αναπτύχθηκε από την Advanced Mineral Technologies (Η.Π.Α.) με το εμπορικό όνομα BIOCLAIMTM ⁽²⁰⁾. Το υλικό αυτό παρουσιάζει εντυπωσιακά χαρακτηριστικά που το καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο στην επεξεργασία απορροών για την προστασία του περιβάλλοντος και την ελαχιστοποίηση της απόρριψης ρυπαντών. Μπορεί να απομακρύνει από μια απορροή, διαδοχικά και μη-εκλεκτικά, πολλά διαφορετικά βαρέα μέταλλα, όπως: U, Pb, Cd, Ni, Co, Hg, Cr, Zn και Cu. Η μέθοδος λειτουργεί αποδοτικά και ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (μεταξύ <10ppm και εκατοντάδων ppm) στην απορροή, δίνοντας φορτώσεις της βιομάζας πάνω από 10% του ξηρού βάρους της. Το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων είναι άνω του 99% για αραιά ρεύματα αποβλήτων (10-100ppm μετάλλου) δίνοντας πολύ χαμηλές τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή (10-50ppb) ^(21,22). Τυπικές συγκεντρώσεις μετάλλων που ροφούνται από ένα γραμμάριο κοκκοποιημένου υλικού είναι: 0,21g/l Cd, 0,15g/l Cu και 0,19g/l Zn. Φαίνεται, επίσης, ότι αυτό το βιοροφητικό υλικό δε ροφεί τα δυσθενή κατιόντα Ca²⁺ και Mg²⁺ και, επομένως, δεν επηρεάζεται από τη σκληρότητα του νερού. ^(21,23).

Με τη μέθοδο της ακινητοποίησης, έχουν, επίσης, παρασκευασθεί βιοροφητικά υλικά νεκρών φυκών, όπως του είδους *Chlorella vulgaris*, για χρήση στην επεξεργασία μεταλλοφόρων απορροών. Βιομάζα φυκών ακινητοποιημένη σε ζελατινώδες υπόστρωμα SiO₂ (silica gel) παράγεται από την Biorecovery Systems Inc. (Η.Π.Α.) και διατίθεται στο εμπόριο με την ονομασία AlgaSORB[®]. Το βιοροφητικό αυτό υλικό απομακρύνει αποδοτικά από υδατικό τους διάλυμα πολλά μεταλλοκατιόντα, διαφορετικών σθενών και χημικών ιδιοτήτων, όπως: Au⁺, Ag⁺, Pt⁺, Co²⁺, Cr⁶⁺ κ.α. Το υλικό αυτό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, μετά από κατάλληλη επεξεργασία αναγέννησης για πολλούς κύκλους ρόφησης / εκρόφησης ⁽²⁴⁾.

Στους Πίνακες 5.1 και 5.2 φαίνεται ή απόδοση ορισμένων μικροοργανισμών στη δέσμευση διαφόρων μετάλλων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1

Μηχανισμοί και απόδοση φυσικών και τεχνητών οικοσυστημάτων στην επεξεργασία μεταλλοφόρου απορροής (από αναφορές 18, 19, 25, 26)

ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑ	ΠΗΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	ΑΠΟΔΟΣΗ
Φυσική λίμνη Flin Flon (Καναδάς)	Απόβλητα μεταλλείου και μεταλλουργικού εργοστασίου τήξης	Φύκη Φυτοπλανκτά Βακτήρια αναγωγικά των θειικών (SRBs)	Βιορρόφηση από φύκη Θάνατος και καθίζηση φυκών Καταβύθιση θειούχων μετάλλων από SRBs Μικροβιακή μετατροπή Hg σε (CH ₃) ₂ Hg	Καλή
Φυσικοί και τεχνητοί Υδροτόποι / έλη	Οξίνη απορροή μεταλλείου	Φύκη / κυανοβακτήρια Βρύα Ανώτερα φυτά Αναερόβια βακτήρια SRBs Αερόβια βακτήρια	Βιορρόφηση Καταβύθιση θειούχων μετάλλων από SRBs (αναερόβιες συνθήκες) Καταβύθιση Fe, Mn με βακτηριακή οξείδωση (αερόβιες συνθήκες)	Απομάκρυνση Mn: 69-90% σε 4 μήνες Fe: 60% σε 4 μήνες (μειωμένη απόδοση κατά τους χειμερινούς μήνες)
Τεχνητά ρυάκια και κανάλια	Μεταλλείο και εργοστάσιο εμπλουτισμού Pb	Φύκη Ανώτερα φυτά	Βιορρόφηση από φύκη και φυτά	Απομάκρυνση Fe, Pb, Cu, Ni, Cd: 99%
Τεχνητοί υδροβιότοποι	Οξίνη απορροή επιφανειακών και υπόγειων μεταλλείων	Φύκη Ανώτερα φυτά (Typha & Leersia) Αναερόβια βακτήρια SRBs Αερόβια βακτήρια	Βιορρόφηση Καταβύθιση θειούχων μετάλλων από SRBs Καταβύθιση Fe, Mn με βακτηριακή οξείδωση	Απομάκρυνση Fe: 70-99% Mn: 8-98% σε 10 μήνες
Τεχνητές λίμνες φυκών	Μεταλλείο και εργοστάσιο εμπλουτισμού U	Φύκη Αναερόβια βακτήρια SRBs	(Μετά την πρωτογενή και δευτερογενή συμβατική επεξεργασία) Μηχανική παγίδευση και βιορρόφηση από φύκη Καταβύθιση θειούχων	Απομάκρυνση U: 86% Se: 96% Mo: 65%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2

Δέσμευση βαρέων μετάλλων από μικροοργανισμούς ^(27,28,29,30)

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΠΡΟΣΛΗΨΗ (% ξηρού βάρους)	ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΠΡΟΣΛΗΨΗ (% ξηρού βάρους)
Βακτήρια			Μύκητες		
<i>Streptomyces</i>	U	14	<i>Phoma</i>	Ag	2
	U	30	<i>Penicillium</i>	U	17
<i>Thiobacillus</i>	Ag	25	<i>Rhizopus</i>	Cu	1.6
<i>Bacillus</i>	Cd	21.4		Cd	3
	Cu	15.3		Pb	10.4
	Zn	19		U	19.5
<i>Zoogloea</i>	Co	25		Th	18.5
	Cu	34		Ag	5.4
	Ni	13		Hg	5.8
	U	80	<i>Aspergillus</i>	Th	18.5
<i>Citrobacter</i>	Pb	40		U	21.5
	Cd	170		U	31.2
	U	900	<i>Streptomyces</i>	Au	0.5
<i>Pseudomonas</i>	U	15			
<i>Acinetobacter</i>	U	80			
Μικτές καλλιέργειες	Cu	30			
	Ag	32			
Φύκη			Ζύμες		
<i>Sargassum</i>	Au	42	<i>Saccharomyces</i>	Ag	0.05
<i>Ascophillum</i>	Co	15.6		Cu	0.2
<i>Chlorella</i>	Au	10		U	15
	U	15.9		Th	11.6
	Mn	0.8		Zn	0.5
	Cr	3.5			
<i>Spirulina</i>	Au	0.7			
	Co	20			

5.7 ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΦΥΚΩΝ ΣΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΡΟΦΗΣΗΣ

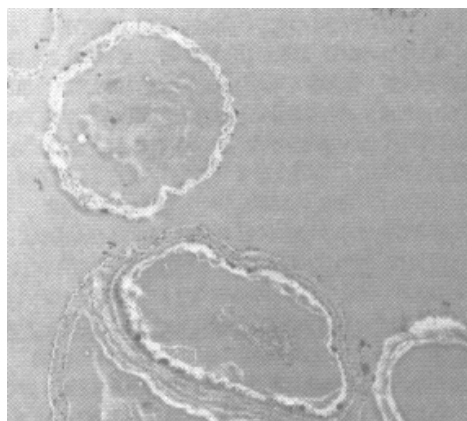
Tα μικροφύκη (φωτοσυνθετικά αυτότροφα κυανοβακτήρια και ανώτερα είδη) παρουσιάζουν ορισμένες ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν ελκυστικά για τη ρόφηση μεταλλοκατιόντων:

- α) Το βέλτιστο pH ανάπτυξής τους βρίσκεται στην ουδέτερη προς αλκαλική περιοχή, γεγονός που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση θαλασσινού νερού για την ανάπτυξή τους.
- β) Οι θρεπτικές τους ανάγκες είναι μικρές, λόγω του φωτολιθοαυτότροφου τρόπου ζωής.
- γ) Η απαραίτητη φωτεινή ενέργεια μπορεί να παρέχεται από τον ήλιο με μηδενικό κόστος.
- δ) Τα θαλάσσια είδη αναπτύσσονται, συνήθως, σε επαφή με κάποιο υπόστρωμα και, επομένως, μπορούν εύκολα να ακινητοποιηθούν.

ε) Η ρόφηση μετάλλων από διαλύματά τους με τη χρήση μικροφυκών έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία.

Επειδή, επί του παρόντος τουλάχιστον, δεν υπάρχει διαθέσιμη μάζα μικροφυκών ως παραπροϊόν ή απόρριμμα κάποιας βιομηχανικής διεργασίας, η βιομάζα αυτή, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για ρόφηση μετάλλων, πρέπει να παραχθεί ειδικά για το σκοπό αυτό. Η παραγωγή μικροφυκών μπορεί να γίνει είτε σε μεγάλης κλίμακας ανοικτά συστήματα καλλιέργειας είτε σε κλειστά εργαστηριακά συστήματα που ονομάζονται φωτοβιοαντιδραστήρες^(31,32). Ένας τέτοιος αντιδραστήρας χωρητικότητας 30 l λειτουργεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π.

Στο Σχήμα 5.2 φαίνεται η συσσώρευση μολύβδου στην επιφάνεια κυττάρων του είδους *Chlorella vulgaris*.



Σχήμα 5.2: Ηλεκτρονική μικρογραφία του φύκου *Chlorella vulgaris* με συσσωρευμένο Pb (μαύρα στίγματα)

5.7.1 Μηχανισμός δέσμευσης μετάλλων στα μικροφύκη

Τα κυτταρικά τοιχώματα αλλά και τα εσωτερικά δομικά υλικά στη βιομάζα μικροφυκών προσφέρουν άφθονες θέσεις για τη συμπλοκοποίηση ή τη μικροκαταβύθιση μετάλλων. Τα βιολογικά τους συστατικά περιέχουν μεγάλες ποσότητες πολυσακχαριδίων, πρωτεϊνών και λιπιδίων, τα οποία είναι κορεσμένα σε δομικές ομάδες, όπως τα καρβοξύλια, υδροξύλια, θειικά, φωσφορικά και οι αμινομάδες, που δεσμεύουν μέταλλα.

Καθώς υπάρχουν τόσες πολλές εν δυνάμει θέσεις δέσμευσης, είναι δύσκολη η ακριβής ταυτοποίηση εκείνων στις οποίες οφείλεται ειδικά η δέσμευση ενός συγκεκριμένου μετάλλου στα κυτταρικά συστατικά. Όμως, έχει αποδειχθεί ότι, στην περίπτωση της βιομάζας μικροφυκών, η διεργασία ιοντοεναλλαγής είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός με τον οποίο αυτή η βιομάζα απομακρύνει κοβάλτιο από υδατικά του διαλύματα⁽³³⁾. Όπως συμβαίνει στην περίπτωση περισσότερο συμβατικών ροφητικών υλικών, στα οποία είναι γνωστό ότι συμβαίνουν μηχανισμοί ιοντοεναλλαγής, ο ανταγωνισμός για την κατάληψη των θέσεων δέσμευσης από διαφορετικά μεταλλοκατιόντα υπάρχει επίσης και στη βιομάζα.

Έχει αποδειχθεί από διάφορους ερευνητές ότι τα εξωκυτταρικά (capsular) υλικά που περιέχουν καρβοξυλικά υπολλείματα εμφανίζουν υψηλότερη ικανότητα πρόσληψης ουρανίου από τα αμιγή κύτταρα ⁽³⁴⁾. Σε τέτοια εξωκυτταρικά υλικά, υπάρχουν περισσότερες πιθανές θέσεις δέσμευσης ανά μονάδα βάρους του υλικού απ' ό,τι στην παράγουσα τα υλικά αυτά κυτταρική βιομάζα. Ομοίως, προσδιορίστηκε ότι η ικανότητα πρόσληψης μετάλλων από τη μελανίνη ήταν μεγαλύτερη από την ικανότητα της βιομάζας που παρήγαγε τη μελανίνη ³.

Η συσσώρευση ιόντων κοβαλτίου από το φύκος *Ascophylum nodosum* έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με την αλληλεπίδραση του μετάλλου με αμινομάδες ή καρβοξύλια. Και στις δύο περιπτώσεις, η ιοντοεναλλαγή παίζει σημαντικό ρόλο και στην αρχική προσρόφηση και στην εκρόφηση ⁽¹⁶⁾.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι συμπλοκοποιητικές για τα μέταλλα θειολικές ομάδες (θειούχοι υδρογονάνθρακες, κυρίως αλκοόλες) συχνά απαντώνται στις πρωτεΐνες και έχει βρεθεί ότι δεσμεύουν ορισμένα μέταλλα. Το γεγονός αυτό αξιοποιήθηκε στο σχεδιασμό και χρήση ενός συνθετικού προσροφητικού υλικού για τη δέσμευση του καδμίου. Το υλικό παρήχθη από διαθέσιμη στο εμπόριο ιοντοεναλλακτική ρητίνη, στην οποία δημιουργήθηκαν ενεργές θέσεις ρόφησης ⁽³⁵⁾.

5.7.2 Εξάρτηση της δέσμευσης μετάλλων από το pH

Οι Darnall et al. ⁽³⁶⁾ προσδιόρισαν αναλυτικά τις επιδράσεις του pH στη δέσμευση ενός αριθμού μεταλλικών ιόντων από ξηρά βιολογικά αδρανή βιομάζα του χλωροφύκου *Chlorella vulgaris*. Τα περισσότερα από τα μέταλλα που δοκιμάστηκαν μπορούν να διαχωρισθούν σε 3 κύριες κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο που επηρεάζονται η δέσμευσή τους από το pH:

- α) Η πρώτη ομάδα μεταλλικών ιόντων περιλαμβάνει τα: Hg^{2+} , Au^{3+} ως $AuCl_4^-$, Au^+ ως θειομαλικό σύμπλοκο, Ag^+ και Pd^{2+} , τα οποία δεσμεύονται από το φύκος μάλλον ανεξαρτήτως της τιμής του pH, στην περιοχή μεταξύ 2 και 7. Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη προς τη γενική χημεία εντάξεως των μεταλλικών ιόντων. Τα συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα κατατάσσονται στα “μαλακά” κατά Pearson ⁽³⁷⁾, τα οποία συνδέονται ομοιοπολικά με συμπλοκοποιητές, όπως π.χ. τις ομάδες σουλφυδριλίου και αμίνης που υπάρχουν στην επιφάνεια του κυττάρου, και οι δράσεις δέσμευσής τους ελάχιστα επηρεάζονται από το pH.
- β) Η δεύτερη ομάδα μεταλλοκατιόντων είναι εκείνα για τα οποία βρέθηκε ότι δεσμεύονται ισχυρότερα στο φύκος καθώς το pH αυξάνεται από 2 σε 5. Την αποτελούν “σκληρά” και οριακά “μαλακά” μέταλλα, όπως τα: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , U^{6+} , Be^{2+} και Al^{3+} . Σ' αυτά, μείωση του pH προκαλεί μείωση της δέσμευσής τους στη βιομάζα διότι οι ενεργές θέσεις ρόφησης μετάλλων μπορούν να καταληφθούν από H^+ , τα οποία δρουν ανταγωνιστικά.
- γ) Η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει, κυρίως, τα οξοανιόντα MoO_4^{2-} , SeO_4^{2-} και CrO_4^{2-} καθώς και άλλα ανιονικά σύμπλοκα μετάλλων, όπως τα $PtCl_4^{2-}$ και $Au(CN)_2^-$, τα οποία βρέθηκε ότι δεσμεύονται ισχυρότερα σε pH 2 απ' ό,τι σε pH 5. Η αυξημένη δέσμευση των ιόντων αυτών

σε χαμηλό pH οφείλεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις από θετικά φορτισμένους συμπλοκοποιητές, λόγω της πρωτονίωσης που συμβαίνει σε υψηλές συγκεντρώσεις H^+ .

5.7.3 Επίδραση του είδους κυττάρων στη βιορρόφηση

Οι Greene & Darnall ⁽³⁸⁾ έχουν αποδείξει ότι διαφορετικά είδη φυκών παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά δέσμησης μετάλλων σε δεδομένο pH. Αυτό πιθανώς συμβαίνει λόγω των διαφορών στις συστάσεις των κυτταρικών τοιχωμάτων των διαφορετικών οργανισμών, με αποτέλεσμα την ύπαρξη μοναδικών θέσεων ισχυρής δέσμησης σε ορισμένα φύκη. Για παράδειγμα, η σειρά ικανότητας δέσμησης, σε pH 2, για τα παρακάτω μέταλλα ήταν:

Al(III): *Eisenia bicyclis* > *Cyanidium caldarium* > *Spirulina platensis* > *Chlorella pyrenoidosa*

Cu(II): *Cyanidium caldarium* > *Eisenia bicyclis* > *Spirulina platensis* > *Chlorella pyrenoidosa*

Au(III): *Chlorella pyrenoidosa* > *Cyanidium caldarium* > *Eisenia bicyclis*

Au(I): *Cyanidium caldarium* > *Spirulina platensis*

Αυτές οι διαφορές στη δέσμηση μετάλλων από διαφορετικά είδη φυκών έχουν αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη μεθόδων διαχωρισμού μεταλλικών ιόντων. Οι Greene et al. ⁽³⁹⁾ και Darnall et al. ⁽²⁴⁾ μελέτησαν τη δέσμηση $AuCl_4^-$ σε διάφορα είδη φυκών και παρατήρησαν ότι υπήρχαν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ τους στη δέσμηση χρυσού. Οι Kuyucak & Volesky ¹⁰ ανέφεραν ότι διάφορα θαλάσσια φύκη βιορρόφησαν σημαντικές ποσότητες $AuCl_4^-$, και απέδειξαν ότι το φύκος *Sargassum natans* είχε την ικανότητα συσσώρευσης χρυσού σε ποσοστό 42% του ξηρού του βάρους. Έτσι, η μελέτη και ο προσδιορισμός της ικανότητας διαφόρων ειδών φυκών στη ρόφηση του χρυσού έχουν μεγάλη σημασία και χρησιμότητα στη Μεταλλουργία του χρυσού.

5.7.4 Επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών κατιόντων στη βιορρόφηση

Τα φύκη *Chlorella vulgaris*, *Spirulina platensis*, *Chlorella pyrenoidosa* και *Cyanidium caldarium* δε δεσμεύουν τα κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} παρά μόνο πολύ ασθενώς ⁽³⁸⁾. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των ρητινών ιοντοεναλλαγής όσον αφορά στην ανάκτηση βαρέων μετάλλων από σκληρά νερά, καθώς τα Ca^{2+} και Mg^{2+} προκαλούν κορεσμό στις ρητίνες ανταλλαγής κατιόντων και εμποδίζουν τη δέσμηση μετάλλων απ' αυτές. Πειράματα με το είδος *Spirulina platensis*, που έγιναν σε σταθερή ιοντική ισχύ 1.51M (διατηρούμενη με $NaNO_3$) και σε pH 5-6, έδειξαν μικρές μόνο μειώσεις στη δέσμηση μετάλλων λόγω της προσθήκης 10g/l Ca^{2+} ή Mg^{2+} , όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.

Επίδραση των Ca^{2+} και Mg^{2+} στη δέσμευση μετάλλων από την *Spirulina platensis*

ΠΡΟΣΘΗΚΗ	10g/l Mg^{2+}	10g/l Ca^{2+}
	Μείωση δέσμευσης (%)	
Al (III)	11	10
Cd(II)	15	21
Zn(II)	25	25
Cu(II)	10	10

Η παρουσία μονοθενών κατιόντων (π.χ. K^+ και Na^+) είναι συχνή στα ρεύματα αποβλήτων, όμως, γενικά, δεν επηρεάζει τη ρόφηση δισθενών ή τρισθενών κατιόντων. Αντίθετα, ο σίδηρος, ένα, επίσης, κοινό συστατικό των μεταλλοφόρων διαλυμάτων έχει μεγάλη παρεμποδιστική επίδραση στη δέσμευση μετάλλων από διάφορα είδη φυκών.

Έχει αποδειχθεί ότι τα μεταλλικά ιόντα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την κατάληψη των θέσεων δέσμευσης που υπάρχουν σε μια κυτταρική επιφάνεια φύκους^(40,41,42). Έχει μάλιστα προσδιοριστεί η σειρά εκλεκτικότητας για τη δέσμευση 9 διαφορετικών μετάλλων στο φύκος *Chlorella vulgaris* από ισομοριακό μίγμα των μετάλλων σε pH 5.0:

$\text{Al(III)} \sim \text{Ag(I)} \gg \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} = \text{Co(II)} > \text{Cr(III)}$

Οι Greene & Darnall⁽³⁸⁾ παρατήρησαν ότι η δέσμευση αργύρου και αλουμινίου ήταν ουσιαστικά ανεπηρέαστη από την παρουσία όλων των άλλων μεταλλοκατιόντων. Αντίθετα, η δέσμευση των υπολοίπων μετάλλων ήταν μειωμένη σε μίγματα πολλών συστατικών σε σύγκριση με τη δέσμευση του ίδιου ιόντος απουσία των άλλων μετάλλων. Μία εξήγηση γι' αυτήν τη συμπεριφορά είναι ότι υπάρχουν διακριτές κατηγορίες θέσεων δέσμευσης στο φύκος, οι οποίες έχουν προτίμηση για τη δέσμευση είτε πολύ “σκληρών” είτε πολύ “μαλακών” μεταλλικών ιόντων. Το αλουμίνιο ήταν το πιο “σκληρό” από τα 9 ιόντα που υπήρχαν στο διάλυμα ενώ ο άργυρος ήταν το πιο “μαλακό”. Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα μέταλλα ανήκαν σε ενδιάμεση οριακή κατηγορία. Επομένως, συνάγεται ότι ο Ag και το Al δεν είναι ανταγωνιστικά μεταξύ τους εφόσον η ρόφησή τους συμβαίνει σε διαφορετικές θέσεις αλλά, επίσης, και ότι η δέσμευση των ενδιάμεσου κατηγορίας μετάλλων είναι ανταγωνιστικό φαινόμενο, ουσιαστικά λόγω των ομοιοτήτων στη χημεία ένταξης των ιόντων αυτών.

5.8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ-ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

5.8.1 Χρυσός.

Οι αναφορές για τη δέσμευση χρυσού σε κύτταρα φυκών στη φύση έχουν πρόσφατα δημιουργήσει μεγάλο ενδιαφέρον και πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει το φαινόμενο σε εργαστηριακές συνθήκες^(10,39,43,44,45). Τα κύτταρα φυκών έχουν αξιοσημείωτη ικανότητα ρόφησης ιόντων χρυσού. Επίσης, η δέσμευση χρυσού σε φύκη είναι αναστρέψιμη, όπως απέδειξαν οι Greene et al.⁽⁴⁵⁾

5.8.2 Ουράνιο.

Η δέσμευση U(VI) σε φύκη διερευνήθηκε από τους Nakajima et al. ^(40,41) και Greene et al. ⁽⁴⁵⁾. Βρέθηκε ότι οι ικανότητες δέσμευσης U(VI) από διάφορα είδη φυκών εξαρτώνται από το είδος του συμπλόκου με τη μορφή του οποίου βρίσκεται το ουράνιο στο διάλυμα. Για παράδειγμα, η παρουσία δισανθρακικού ιόντος εμπόδισε δραστικά τη δέσμευση U(VI) στην *Chlorella vulgaris*, όταν το pH αυξήθηκε πάνω από 6 ⁽⁴⁵⁾. Οι υψηλές συγκεντρώσεις δισανθρακικού είναι συνήθεις σε νερά που προέρχονται από εργασίες εκμετάλλευσης και εμπλουτισμού ουρανίου. Η μειωμένη δέσμευση στα ανθρακικά διαλύματα ήταν, πιθανώς, άμεσο αποτέλεσμα της αυξημένης σταθερότητας του συμπλόκου ουρανίου (VI) - δισανθρακικού σε pH από 6 ως 7. Άλλα πειράματα έδειξαν ότι η δέσμευση ουρανίου σε μάζα *Chlorella vulgaris* από πραγματικά νερά εμπλουτισμού βελτιωνόταν κατά πολύ με οξύνιση των νερών από pH 8.0 σε pH 5.0-6.0 ⁽⁴⁵⁾. Οι Nakajima et al. ⁽⁴¹⁾ χρησιμοποίησαν, επίσης, αλκαλικά δισανθρακικά διαλύματα για την εκρόφιση U(VI) από τη μάζα των φυκών.

5.8.3 Χαλκός

Η ρόφιση χαλκού σε φύκη έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές και η μέθοδος ανάκτησης του μετάλλου με βιορόφιση έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς στην επεξεργασία αποβλήτων γαλβανισμού και μολυσμένων υπογείων νερών ^(38,46). Οι Ferguson & Bubela ⁽⁴⁷⁾ βρήκαν ότι η δέσμευση Cu²⁺ στα είδη *Chlorella*, *Ulothrix* και *Chlamydomonas* αυξανόταν με την αύξηση της τιμής του pH από 3 σε 7. Ο δεσμευμένος χαλκός εκροφήθηκε εύκολα από ελεύθερα ή ακινητοποιημένα κύτταρα φυκών με χρήση όξινου διαλύματος ⁽³⁶⁾. Η φόρτωση του χαλκού σε στήλη φυκών έγινε σε pH 5.0 και η εκρόφιση σε τιμή pH < 1. Ο χαλκός ανακτήθηκε ποσοτικά από τη στήλη με μικρό μόνο όγκο οξέος. Μετά την αναγέννηση, η στήλη μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί, όπως, επίσης, και το όξινο διάλυμα εκρόφισης. Αποδείχθηκε ότι διάλυμα H₂SO₄, περιέχον 3.8g/l Cu²⁺, ήταν αποτελεσματικό για την αναγέννηση στήλης φορτωμένης με χαλκό, εφόσον η οξύτητά του ρυθμιζόταν κατάλληλα ⁽³⁸⁾. Κατ' αυτόν τον τρόπο, μπορούν να καθαρισθούν μεγάλοι όγκοι διαλύματος χαλκού και να ληφθούν μειωμένοι όγκοι διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης με ανακύκλωση του διαλύματος αναγέννησης και επαναχρησιμοποίηση της στήλης φυκών. Τα χαρακτηριστικά ισχυρής δέσμευσης χαλκού των ακινητοποιημένων φυκών έχουν αξιοποιηθεί στην κατασκευή ενός ηλεκτροδίου τροποποιημένης με φύκη πάστας άνθρακα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον ποσοτικό προσδιορισμό Cu²⁺ σε υδατικά διαλύματα ⁽⁴⁸⁾.

5.8.4 Υδράργυρος.

Υπάρχουν αρκετές αναφορές για τη δέσμευση υδραργύρου σε φύκη ^(36,49). Ανόργανες και οργανικές ενώσεις του υδραργύρου μπορούν να συσσωρευθούν βιολογικά τόσο σε μάζα ζώντων φυκών όσο και σε νεκρή βιομάζα. Το είδος *Chlorella vulgaris* δεσμεύει ιόντα Hg²⁺ σε μεγάλη περιοχή pH αλλά η δέσμευση παρεμποδίζεται παρουσία ιόντων Cl⁻ ή μερκαπτοαιθανόλης σε pH 2 ή υψηλότερο. Η προσθήκη αυτών των συμπλοκοποιητικών μέσων χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την ανάκτηση του δεσμευμένου μετάλλου από το φύκος.

5.8.5 Αλουμίνιο.

Η δέσμευση Al^{3+} από μη ζώντα φύκη των ειδών *Chlorella*, *Eisenia* και *Spirulina* μελετήθηκε από τους Darnall et al. ⁽³⁶⁾ και Greene & Darnall ⁽³⁸⁾. Αποδείχθηκε ότι υπήρχαν σημαντικές διαφορές στις ικανότητες δέσμευσης του αλουμινίου από τους οργανισμούς αυτούς μέσα σε όξινα διαλύματα. Με βάση τις σχετικές συγγένειες (ικανότητες δέσμευσης) των διαφορετικών φυκών προς το $Au(III)$ και το $Al(III)$ σε pH 2, ήταν δυνατός ο διαχωρισμός και η ανάκτηση αυτών των μετάλλων με διαδοχική έκθεση του διαλύματος σε *Chlorella* και *Eisenia*, αντιστοίχως.

5.8.6 Νικέλιο.

Οι Wang & Wood ⁽⁵⁰⁾ δοκίμασαν έξι είδη πράσινων φυκών και κυανοβακτηρίων ως προς την ικανότητα τους για βιοσυσσώρευση νικελίου σε καθαρές καλλιέργειες. Βρέθηκε ότι τα κυανοβακτήρια ήταν πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα νικελίου από ότι τα πράσινα φύκη. Προσδιορίστηκε ότι ο μέγιστος συντελεστής συσσώρευσης νικελίου (ως προς το περιβάλλον) ήταν 3000. Παρατηρήθηκε μια σημαντική επίδραση του pH στη βιοσυσσώρευση, με βέλτιστη τιμή για τα περισσότερα είδη το 8.0. Τα πειράματα ανταγωνισμού για τις θέσεις δέσμευσης μεταξύ Ni^{2+} και άλλων μεταλλοκατιόντων έδειξαν ότι η πρόσληψη Ni^{2+} επηρεάζεται μόνο από το Co^{2+} . Οι Campbell & Smith ⁽⁵¹⁾ μελέτησαν επίσης την εσωκυτταρική πρόσληψη ιόντων νικελίου από το κυανοβακτήριο *Anabaena cylindrica*. Βρέθηκε ότι η διεργασία ήταν ειδική για το νικέλιο, ανεπηρέαστη από την παρουσία μιας σειράς άλλων μεταλλοκατιόντων σε μεγάλη περίσσεια. Τα πειράματα ισορροπίας έδειξαν ότι τα κύτταρα συσσώρευαν το Ni^{2+} κατά έναν συντελεστή 2700 ± 240 . Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. έχουν χρησιμοποιηθεί από τους γράφοντες νεκρά ακινητοποιημένα κυανοβακτήρια του είδους *Spirulina platensis* σε στερεό υπόστρωμα κίσηρης για την απομάκρυνση νικελίου με βιορόφηση από αραιωμένα διαλύματα εκχύλισης λατερίτη ($50-500 \text{ppm } Ni^{2+}$). Επιτεύχθηκε πλήρης ανάκτηση του νικελίου από το διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης (50ppm).

5.8.7 Κοβάλτιο.

Οι Kuyucak & Volesky ^(10,16,33) χρησιμοποίησαν νεκρή βιομάζα του φύκου *Ascophyllum nodosum* ως βιοροφητικό υλικό για την ανάκτηση κοβαλτίου από υδατικό διάλυμα. Η ικανότητα φόρτωσης της βιομάζας ξεπέρασε τις αντίστοιχες των ρητινών ιοντοεναλλαγής. Το pH του διαλύματος επηρέασε θετικά την ικανότητα πρόσληψης του μετάλλου ενώ οι ισόθερμες βιορόφησης ήταν ανεξάρτητες από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα. Ήταν, επίσης, εφικτή η εκρόφηση του κοβαλτίου από το βιοροφητικό υλικό. Τα διαλύματα εκρόφησης που εξετάστηκαν ήταν H_2SO_4 , HCl , NH_4OH , $KHCO_3$, $EDTA$, $KSCN$, KCl και $CaCl_2$. Το τελευταίο αντιδραστήριο, σε συγκέντρωση $0.05M$ σε HCl , πέτυχε εκρόφηση του κοβαλτίου της τάξης του 95%, σε pH 2.3 και με λόγο βιομάζας προς όγκο διαλύματος μεγαλύτερο από $10g/l$. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διεργασία δεν ήταν σημαντική μέχρι τους $60^\circ C$. Μετά την πλύση της βιομάζας με $CaCl_2$ ($0.1M$), δεν παρατηρήθηκε ζημιά των κυττάρων και κυτταρικών

τοιχωμάτων, ενώ η προσβολή με ισχυρό οξύ, βάση και KSCN είχε ως αποτέλεσμα κάποιες μεταβολές στην κυτταρική δομή. Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. έχουν χρησιμοποιηθεί νεκρά ακινητοποιημένα κυανοβακτήρια του είδους *Spirulina platensis* σε στερεό υπόστρωμα κίσηρης για την απομάκρυνση κοβαλτίου με βιορόφηση από διαλύματα εκχύλισης λατερίτη (50-500ppm Co^{2+}). Επιτεύχθηκε ικανοποιητική ανάκτηση (80%) του κοβαλτίου από τα διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης (50ppm)⁽⁵²⁾.

5.8.8 Χρώμιο

Οι Pappas et al.⁽⁵³⁾ μελέτησαν την απομάκρυνση εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου από διάλυμα με βιομάζα των φυκών του είδους *Chlorella vulgaris* και την εν συνεχεία ανάκτησή του. Η δέσμευση του Cr(VI) από διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 5-100ppm ήταν μεγίστη (75%) σε pH 2.8, σε 3min, με συγκέντρωση φυκών 1g/l. Επιτεύχθηκε πλήρης ανάκτηση του χρωμίου από τη βιομάζα με απλή μείωση του pH. Τα φύκη μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν 4 φορές σε κύκλους ρόφησης/ανάκτησης πριν χάσουν την απόδοσή τους. Η δέσμευση του Cr(III) από διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 5ppm ήταν μεγίστη (70%) σε pH 5.5, σε 30min, με συγκέντρωση φυκών 1g/l.

5.9 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι βιοροφητικές μάζες μικροφυκών έχουν ήδη εισαχθεί στη βιομηχανία για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά βιομηχανικά απόβλητα, αποκατάσταση μολυσμένων υπογείων και επιφανειακών νερών και ανάκτηση μετάλλων από ρεύματα υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας. Η εγγενής ικανότητα των κυττάρων μικροφυκών να συσσωρεύουν, δεσμεύουν και προσροφούν μέταλλα έχει συνδυαστεί με την ακινητοποίηση της βιομάζας και με την ανάπτυξη ευέλικτων μεθόδων επεξεργασίας μεταλλοφόρων διαλυμάτων, ιδιαίτερα αυτών που περιέχουν αραιές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η αυξανόμενη επιβολή αυστηρών ορίων απόρριψης αποβλήτων είναι θετικός παράγοντας για τη χρησιμοποίηση βιοροφητικών υλικών υψηλής απόδοσης στην απομάκρυνση μετάλλων. Η συνεχιζόμενη έρευνα και ανάπτυξη αποδεικνύει ότι η τεχνολογία αυτή είναι ανταγωνιστική έναντι των καθιερωμένων λόγω της αυξημένης ικανότητας φόρτωσης μετάλλων.

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

1. TUOVINEN O. H. and KELLY D. P. (1974). "Use of microorganisms for the recovery of metals". *Int. Met. Rev.* 19(179):21-31.
2. TSEZOS M., BAIRD M. I. H. and SHEMILT L. W. (1986). "Adsorptive treatment with microbial biomass of Ra²²⁶ containing waste waters". *Chem. Eng. J & Biochem. Eng. J.* 32(2): B29 - B38.
3. BRIERLEY J. A., GOYAK G. M. and BRIERLEY C. L. (1986a). "Considerations for commercial use of natural products for metals recovery". Eccles H and Hunt S (Eds), *Immobilisation of Ions by Biosorption*, Ellis Horwood: Chichester, pp.105-117.
4. GADD G. M. and de ROME L. (1988). "Biosorption of copper by fungal melanin". *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29:610-617.
5. GADD G. M. (1990). "Fungi and yeasts for metal accumulation". Ehrlich H L and Brierley C L (Eds), *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill: New York, pp.249-275.
6. TSEZOS M. (1990). "Engineering aspects of metal binding by biomass". Ehrlich H L and Brierley C L (Eds), *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill: New York, pp.325-339.
7. HUNT S. (1986). "Diversity of biopolymer structure and its potential for ion binding applications". Eccles H and Hunt S (Eds), *Immobilisation of Ions by Biosorption*, Ellis Horwood: Chichester, pp.15-46.
8. MCLEAN R. J. C. and BEVERIDGE T. J. (1990). "Metal binding capacity of bacterial surfaces and their ability to form mineralized aggregates". Ehrlich H L and Brierley C L (Eds), *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill: New York, pp.185-222.
9. BUTT T. R. and ECKER D. J. (1987). "Yeast metallothionein and applications in biotechnology". *Microbiol. Rev.* 51:351-367.
10. KUYUCAK N. and VOLESKY B. (1988). "Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions". *Biotechnol. Lett.* 10(2): 137-142.
11. SCOTT C. D. and PETERSEN J. N. (1992). "Immobilized bioadsorbents for dissolved heavy metals". *Separation and Purification Technology* (Eds Li and Calo), Marcel Dekker: New York, pp. 85-98.
12. SCOTT C. D. (1987). "Immobilized cells: a review of recent literature". *Enzyme Microb. Technol.* 9(2):66-73.

13. SCOTT C. D., WOODWARD C. A. and THOMPSON J. E. (1989). "Solute diffusion in biocatalyst gel beads containing biocatalysts and other additives". *Enzyme Microb. Technol.* 11(5):258-263.
14. TSEZOS M., MCCREADY R. G. L. and BELL J. P. (1989). "The continuous recovery of uranium from biologically leached solutions using immobilized biomass". *Biotech. & Bioeng.* 34:10-17.
15. SHUMATE S. E., STRANDBERG G. W., MCWHIRTER D. A., PARROTT J. R., BOGACKI G. M. and LOCKE B. R. (1980). "Separation of heavy metals from aqueous solutions using "biosorbents"- Development of contacting devices for uranium removal". *Biotech. & Bioeng. Symp.* 10:27-34.
16. KUYUCAK N. and VOLESKY B. (1989b). "Desorption of cobalt-laden algal biosorbent". *Biotech. & Bioeng.* 33: 815-822.
17. SCOTT C. D. (1992). "Removal of dissolved metals by plant tissue". *Biotech. & Bioeng.* 39:1064-1068.
18. GALE N. L. (1986). "The role of algae and other microorganisms in metal detoxification and environmental clean-up". Ehrlich H L and Holmes D S (Eds), *Biotechnology and Bioengineering Symposium No.16*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, pp.171-180.
19. KOMNITΣΑΣ K. (1994). "Τεχνητοί υγροβιότοποι: Μία γενική θεώρηση". *Ορυκτός Πλούτος* 92:39-54.
20. BRIERLEY J. A., GOYAK G. M. and BRIERLEY C. L. (1986b). "AMT-BIOCLAIM™: A new wastewater treatment and metal recovery technology". in *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy* (Eds Lawrence, Branion and Ebner), Elsevier: Amsterdam, pp.291-304.
21. BRIERLEY C. L. (1990). "Metal immobilization using bacteria". Ehrlich H L and Brierley C L (Eds), *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill: New York, pp.303-323.
22. HUTCHINS S. R., DAVIDSON M. S., BRIERLEY J. A. and BRIERLEY C. L. (1986). "Microorganisms in reclamation of metals". *Ann. Rev. Microbiol.* 40:311-336.
23. AWADALLA F. T. and PESIC B. (1992). "Biosorption of cobalt with the AMT™ metal removing agent". *Hydromet.* 28(1):65-80.
24. DARNALL D. W., MCPHERSON R. M. and GARDEA-TORRESDEY J. (1989)1. "Metal recovery from geothermal waters and groundwaters using immobilized

- algae". *Biohydrometallurgy* (Salley J, McCready R G L and Wichlacz P L Eds), CANMET SP89-10: Canada, pp.341-348.
25. ERICKSON P. M., GIRTS M. A. and KLEINMANN R. L. P. (1987). „Use of constructed wetlands to treat coal mine drainage". *Proc. 90th Nat. West. Mining Conference*, Colorado Mining Association: Denver.
 26. JACKSON T. A. (1978). "The biogeochemistry of heavy metals in polluted lakes and streams at Flin Flon, Canada, and a proposed method for limiting heavy metal pollution of natural waters". *Environ. Geol.* 2:173.
 27. SHUMATE S. E., STRANDBERG G. W. and PARROTT J. R. (1981). "Microbial cells as biosorbents for heavy metals: Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*". *Appl. & Env. Microbiol.* 41(1):237-245.
 28. TOBIN J. M., COOPER D. G. and NEUFELD R. J. (1984). "Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass". *Appl. & Env. Microbiol.* 47(4):821-824.
 29. MACASKIE L. E. and DEAN A. C. R. (1985). "Uranium accumulation by immobilized cells of a *Citrobacter sp*". *Biotechnol. Lett.*, 7(7):457-462.
 30. MACASKIE L. E. (1990). "An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows". *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 49:357-379.
 31. MIYAMOTO K., WABLE O. and BENEMANN J. R. (1988). "Vertical tubular reactor for microalgae cultivation". *Biotechnol. Lett.*, 10(10):703-708.
 32. NERANTZIS E. T. (1991). "Photo-bioreactors and microalgae". *Bioreactor Engineering Course Workshop Notes Vol.1* (Eds: M Berovic and T Koloini), European Federation of Biotechnology: Ljubljana, Slovenia, pp.373-380.
 33. KUYUCAK N. and VOLESKY B. (1989a). "Accumulation of cobalt by marine alga". *Biotech. & Bioeng.* 33: 809-814.
 34. SCHARER J. M. and BYERLEY J. J. (1989). "Aspects of uranium adsorption by microorganisms". *Hydromet.* 21(3):319-329.
 35. YIN J. and BLANCH H. W. (1989). "A bio-mimetic cadmium adsorbent: Design, synthesis and characterization". *Biotech. & Bioeng.* 34:180-188.
 36. DARNALL D. W., GREENE B., HENZL M. T., HOSEA J. M., MCPHERSON R. A., SNEDDON J. and ALEXANDER M. D. (1986). "Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass". *Environ. Sci. Technol.* 20(2):206-208.
 37. STUMM W. and MORGAN J. J. (1981). *Aquatic Chemistry*, pp.341-346 (John Wiley & Sons: New York).

38. GREENE B. and DARNALL D. W. (1990). "Microbial oxygenic photoautotrophs (cyanobacteria and algae) for metal - ion binding". Ehrlich H L and Brierley C L (Eds), *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill: New York, pp.277-302.
39. GREENE B., HOSEA J. M., MCPHERSON R. A., HENZL M. T., ALEXANDER M. D. and DARNALL D. W. (1986b). "Interaction of gold(I) and gold(III) complexes with algal biomass". *Environ. Sci. Technol.* 20(6):627-632.
40. NAKAJIMA A., HORIKOSHI T. and SAKAGUCHI T. (1981). „Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XVII. Selective accumulation of heavy metal ions by *Chlorella regularis*". *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 12:76-83.
41. NAKAJIMA A., HORIKOSHI T. and SAKAGUCHI T. (1982). "Recovery of uranium by immobilized microorganisms". *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 16:88-91.
42. TING Y. P., LAWSON F. and PRINCE I. G. (1991). "Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation". *Biotech. & Bioeng.* 37:445-455.
43. DARNALL D. W., GREENE B. and GARDEA-TORRESDEY J. (1988). "Gold binding to algae". Norris P R and Kelly D P (Eds) *Biohydrometallurgy*, STL: Kew, UK., pp.487-498.
44. GEE A. R. and DUDENEY A. W. L. (1988). "Adsorption and crystallisation of gold at biological surfaces". Norris P R and Kelly D P (Eds), *Biohydrometallurgy*, STL: Kew, UK., pp.437-452.
45. GREENE B., HENZL M. T., HOSEA J. M. and DARNALL D. W. (1986a). "Elimination of bicarbonate interference in the binding of U(VI) in mill waters to freeze-dried *Chlorella vulgaris*". *Biotech. & Bioeng.* 28:764-767.
46. MURALEEDHARAN T. R. and VENKOBACHAR C. (1990). "Mechanism of biosorption of copper(II) by *Ganoderma lucidum*". *Biotech. & Bioeng.* 35(3):320-325.
47. FERGUSON J. and BUBELA B. (1974). "The concentration of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by particulate algal matter". *Chem. Geol.* 13:163-186.
48. GARDEA-TORREDEY J., DARNALL D. W. and WANG J. (1988). "Bioaccumulation and measurement of copper at an alga modified carbon paste electrode". *Anal. Chem.* 60: 72-76.
49. BECKER E. W. (1983). "Limitations of heavy metal removal from wastewater by means of algae". *Water Res.* 17(4):459-466.

50. WANG H. K. and WOOD J. M. (1984). "Bioaccumulation of nickel by algae". *Environ. Sci. Technol.* 18:106-109.
51. CAMPBELL P. M. and SMITH G. D. (1986). "Transport and accumulation of nickel ions in the cyanobacterium *Anabaena cylindrical*". *Arch. Biochem. Biophys.* 244(2):470-477.
52. AGATZINI-LEONARDOU S. and ZAFIRATOS J. G. (1997). "Ni, Co and Cr Recovery from Nickel Laterite Leach Liquors by Biosorption Using Immobilized Algal Biomass" EPD Congress 1997 (B. Mishra, editor), TMS Annual Meeting, February 9-13, Orlando, Florida, USA, pp. 553-568.
53. PAPPAS C. P., RANDALL S. T., SNEDDON J. (1990). "An atomic-emission study of the removal and recovery of chromium from solution by an algal biomass (*Chlorella vulgaris*)". *Talanta* 37(7):707-710.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τους συνεργάτες μου - ερευνητές κ. Πασχάλη Ουσταδάκη, Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα ΕΜΠ, κ. Πέτρο Τσακιρίδη, Χημικό Μηχανικό και Διδάκτορα ΕΜΠ, κ. Ιωάννη Ζαφειράτο, Μηχανικό Μεταλλείων –Μεταλλουργό και Διδάκτορα ΕΜΠ, κ. Δήμητρα Δημάκη, Μηχανικό Μεταλλείων –Μεταλλουργό και Διδάκτορα ΕΜΠ και κ. Θεόδωρο Καρυδάκη, Μηχανικό Μεταλλείων –Μεταλλουργό και Διδάκτορα ΕΜΠ για τη συμβολή τους στην παραγωγή των σημειώσεων “Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας”.