



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗ,
ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ
ΣΕ ΣΤΗΛΗ**

ΑΛΑΜΑΝΗ ΜΑΡΙΑ

Επίκουρος Καθηγητής κ^{ος} Σταμπολιάδης Ηλίας
(Επιβλέπων)

Χανιά

Οκτώβριος 2003

ΣΤΟ ΑΝΗΨΙ ΜΟΥ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας επιλέχθηκε σε συνεργασία με τον επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή κ. Σταμπολιάδη Ηλία ως θέμα η «**Βιοεκχύλιση σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη κοιτάσματος Μαύρων Πετρών σε στήλη**». Ο λόγος που με οδήγησε στην επιλογή του συγκεκριμένου θέματος ήταν ότι βρισκόταν στα πλαίσια του «εμπλουτισμού μεταλλευμάτων», τομέας τον οποίο προσωπικά ξεχωρίζω, και ότι αναφερόταν σε μια πρωτοποριακή και σύγχρονη μέθοδο. Η ιδιάζουσα σημασία του θέματος εντοπίζεται στην παρουσία χρυσού και αργύρου στο πλέγμα συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη - σιδηροπυρίτη, δυσκατέργαστου όμως τύπου, και συγχρόνως τέτοιας περιεκτικότητας η οποία οδηγεί στην επιλογή μεθόδων χαμηλού σχετικά κόστους όπως η μέθοδος η οποία περιγράφεται στην παρούσα εργασία, και η οποία δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς το συγκεκριμένο μέταλλευμα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, η διεξαγωγή δε του πειραματικού μέρους έγινε στις εγκαταστάσεις της TVX Hellas στο Στρατώνι Χαλκιδικής. Η διεξαγωγή του πειραματικού μέρους έγινε με την καθοδήγηση και συνεργασία του κυρίου Σταμπολιάδη Ηλία, επιβλέποντα καθηγητή της παρούσης εργασίας και διευθυντή του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου, και σε συνεργασία με τον κύριο Ζαφειράτο Ι. Μηχανικό Μεταλλείων – Μεταλλουργό Μηχανικό ΕΜΠ και της εταιρείας Geobiotics με σκοπό την δοκιμή της μεθόδου GEOCOAT - **Βιοεκχύλισης σε σωρούς με επικάλυψη του συμπυκνώματος σε αδρανές υλικό.**

Η εξεταστική επιτροπή απαρτίστηκε από τους κάτωθι:

1. Επιβλέπων Καθηγητής κ^{ος} Σταμπολιάδης Ηλίας Επίκουρος Καθηγητής
2. Ομότιμος Καθηγητής κ^{ος} Φώσκολος Αντώνης
3. Αναπληρωτής Κομνίτσας Κωνσταντίνος

Ευχαριστίες

Ευχαριστίες εκφράζονται στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, και ιδιαίτερα ευχαριστώ τον επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή κ^ο Σταμπολιάδη Ηλία για την πολύτιμη θεωρητική και πειραματική καθοδήγησή του, καθώς και για την αξιοσημείωτη υπομονή του.

Στον κ. Ι. Ζαφειράτο για την βοήθεια και καθοδήγησή του.

Επίσης και προς όλο το προσωπικό του εργοστασίου εμπλουτισμού της TVX Hellas για την πολύ καλή συνεργασία και πολύτιμη βοήθεια τους.

Όλη μου την αγάπη προς τα αδέλφια μου, στους φίλους μου, και σε όλους τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου, ο αριθμός των οποίων είναι είναι μεγάλος για να τους αναφέρω ξεχωριστά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	iii
Ευχαριστίες.....	iv
Περιεχόμενα	v
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	1

ΜΕΡΟΣ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΥΣΟΥ

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΧΡΥΣΟΥ

Κεφάλαιο 2. Αγορά χρυσού	3
2.1 Παγκόσμια Παραγωγή	3
2.2 Ανάλυση Αγοράς	5
2.3 Κύριες χώρες παραγωγής	6
2.4 Τιμή του Χρυσού.....	7

Κεφάλαιο 3. Μορφές χρυσού και μεταλλουργικές

μέθοδοι ανάκτησής του	9
3.1 Τύποι κοιτασμάτων χρυσού	9
3.2 Μέθοδοι ανάκτησης του ελεύθερου χρυσού	10
3.2.1 Βαρυτομετρική μέθοδος.....	11
3.2.2 Αμαλγαμοποίηση.....	11
3.2.3 Διαλυτοποίηση του χρυσού.....	11
3.2.4 Καταστροφή του υπολειπομένου κυανίου.....	15
3.3 Μέθοδοι ανάκτησης του δυσκατέργαστου χρυσού	16
3.3.1 Προκατεργασία των δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων	16
3.3.2 Οξείδωση των δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων υπό πίεση.....	17

Κεφάλαιο 4. Ανάκτηση χρυσού δυσκατέργαστου τύπου με

βακτηριακή οξείδωση – βιοεκχύλιση	20
4.1 Η φύση των βακτηριδίων THIOBACILLUS FERROOXIDANS	20
4.1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	20
4.1.2 Εφαρμογές.....	24
4.2 Χημεία της βιολογικής οξείδωσης.....	27
4.2.1 Διάγραμμα ροής οξείδωσης σε αναδευόμενα δοχεία.....	28
4.3 Η τεχνολογία επεξεργασίας δυσκατέργαστων χρυσοφόρων συμπυκνωμάτων με τη μέθοδο της επικάλυψης σε αδρανές υλικό (GEOCOAT).....	30
4.4 Ανάπτυξη διαγράμματος ροής.....	32
4.4.1 Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας.....	34

ΜΕΡΟΣ 2°

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

5.1 Γεωλογία κοιτασμάτων ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ & ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ	36
5.1.1 Γεωλογική δομή κοιτασμάτων ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ – ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ.....	38
5.1.2 Στρωματογραφία κοιτασμάτων ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ – ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ.....	43
5.2 Κοιτασματολογία ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ – ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ.....	44
5.3 Μέθοδος εκμετάλλευσης.....	45
5.4 Υπάρχουσες μεταλλευτικές εγκαταστάσεις εμπλουτισμού Στρατωνίου.....	46

ΜΕΡΟΣ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Σκοπός της πιλοτικής στήλης βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη (FeS), αρσеноπυρίτη (FeAsS).....	49
6.2 Περιγραφή στήλης βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη.....	49
6.2.1 Συναρμολόγηση της πιλοτικήςμονάδος.....	50
6.3 Προετοιμασία και χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος.....	52
6.3.1 Δειγματοληψία και προπαρασκευή του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη.....	52
6.3.2. Κοκκομετρικές Αναλύσεις.....	53
6.3.3 Χημική Ανάλυση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη.....	54
6.3.4 Χαρακτηριστικά αντιπροσωπευτικού δείγματος.....	55
6.4 Αδρανές πέτρωμα.....	56
6.5 Επικάλυψη αδρανούς πετρώματος με σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη.....	57
6.5.1 Φόρτωση στήλης βιοεκχύλισης	60
6.6 Καλλιέργεια βακτηρίων THIOBACILLUS FERROXIDANS.....	61
6.7 Ξεκίνημα και λειτουργία της στήλης.....	69
6.8 Καταγραφή των συνθηκών λειτουργίας.....	72
6.8.1 Παροχή τροφοδοσίας διαλύματος.....	72
6.8.2 Θερμοκρασία.....	74
6.8.3 pH	77
6.8.4 Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh).....	79
6.8.5 Χημική ανάλυση του διαλύματος βιοοξείδωσης.....	80
6.9 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα.....	85
6.10 Θέματα προς συζήτηση.....	88

Βιβλιογραφία	89
Παράρτημα Α.....	91

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.2.1:	Παγκόσμια κατανάλωση χρυσού κατά το έτος 2000.....	5
Πίνακας 2.2.2 :	Ζήτηση χρυσοχοΐας κατά το έτος 2002. (Στις τιμές του πίνακα δεν συμπεριλαμβάνονται οι ποσότητες που προέρχονται από ανακύκλωση).....	6
Πίνακας 2.3 :	Κατανομή παραγωγής χρυσού ανά χώρα τα τελευταία τριάντα έτη.....	7
Πίνακας 6.3.2.1 :	Κοκκομετρικές αναλύσεις των δειγμάτων σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη.....	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.2.2 :	Βάρη δειγμάτων σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη.....	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.3 :	Χημική ανάλυση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, Αρσеноπυρίτη & βάρη Fe, As & S.....	55
Πίνακας 6.5.1.1:	Υποσύνολα υγρών βαρών.....	58
Πίνακας 6.5.1.2:	Υπολογισμοί υγρασίας.....	58
Πίνακας 6.5.1.3:	Υποσύνολα Ξηρών Βαρών.....	59
Πίνακας 6.5.1 :	Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της στήλης.....	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6:	Ημερολόγιο Καλλιέργειας Θειοβάκιλλων στους 35°.....	65

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1:	Παγκόσμια παραγωγή χρυσού σε εκατομμύρια ουγκιές.....	3
Διάγραμμα 2.4:	Διακυμάνσεις στις τιμές του χρυσού τα τελευταία σαράντα έτη.....	8

Διάγραμμα 6.6.1:	pH.....	62
Διάγραμμα 6.6.2:	Eh.....	63
Διάγραμμα 6.6.3:	Fe_{ολικός}.....	67
Διάγραμμα 6.6.4:	Fe₂₊/Fe₃₊.....	68
Διάγραμμα 6.8.1:	Παροχή τροφοδοσίας συναρτήσει του χρόνου.....	73
Διάγραμμα 6.8.2:	Θερμοκρασία στήλης – ατμοσφαιρικής.....	76
Διάγραμμα 6.8.3:	pH Διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής.....	78
Διάγραμμα 6.8.4:	Οξειδοαναγωγικό δυναμικό.....	79
Διάγραμμα 6.8.5.1:	Περιεκτικότητα σε Fe, As, S (gr/lit) του απομακρυνόμενου διαλύματος.....	81
Διάγραμμα 6.8.5.2:	Αθροιστικώς οξειδούμενο σε kg Fe, As, S.....	82
Διάγραμμα 6.8.5.3:	Μέταλλο (Fe, As, S) % Απομακρυνόμενο.....	83
Διάγραμμα 6.8.5.4:	% διαλυτοποιημένο μέταλλο (Fe, As, S) ανά ημέρα.....	84
Διάγραμμα 6.8.5.5:	Αθροιστικός ρυθμός διαλυτοποίησης % των Fe, As, S ανά ημέρα.....	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.1:	Τεχνική της εκχύλισης σε δοχεία με κυανιούχο νάτριο.....	15
Σχήμα 4.2:	Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας οξειδωσης σε αναδευόμενα δοχεία.....	29
Σχήμα 4.4.1:	Μερικές από τις επιλογές για την επεξεργασία των θειούχων μεταλλευμάτων δυσκατέργαστου χρυσού χρησιμοποιώντας την μέθοδο.....	34
Σχήμα 5.1:	Γεωλογική δομή της Ελλάδας.....	37
Σχήμα 5.2:	Γεωλογικός χάρτης ευρύτερης περιοχής ΜΕΣ.....	39
Σχήμα 5.3:	Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου-Μαύρων Πετρών Γεωλογικός χάρτης επιπέδου +214.....	40
Σχήμα 5.4:	Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου-Μαύρων Πετρών	

	Γεωλογικός χάρτης επιπέδου +176.....	40
Σχήμα 5.5:	Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου-Γεωλογική τομή 10440-T.....	42
Σχήμα 5.6:	Μεταλλείο Μαύρων Πετρών-Γεωλογική τομή 11700-T.....	43
Σχήμα 5.7:	Σχηματικό διάγραμμα κύριων φάσεων – εργασιών ΜΕΣ.....	47
Σχήμα 6.2.1:	Στήλη βιεκχύλισης σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη.....	49
Σχήμα 6.6:	Καλλιέργεια βακτηρίων.....	61

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 4.1.1:	Κύτταρα <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	21
Εικόνα 4.3.1:	Μέθοδος επικάλυψης.....	31

ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗ, ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα κοιτάσματα μικτών θειούχων σιδηροπυρίτη (FeS_2), αρσеноπυρίτη (FeAsS), γαληνίτη (PbS) και σφαλερίτη (ZnS) στις τοποθεσίες Μαντέμ Λάκκου και Μαύρων Πετρών Χαλκιδικής έχουν ιδιαίτερη σημασία για την Ελληνική Οικονομία. Από το 1972 γίνεται παραγωγή των γαληνίτη (PbS) ο οποίος περιέχει 1.500 gr/tn άργυρο (Ag), και σφαλερίτη (ZnS) με την μέθοδο της επίπλευσης με ετήσια παραγωγή 30.000 τόννους PbS και 25.000 τόννους ZnS . Στο κοίτασμα του Μαντέμ Λάκκου υπάρχουν σιδηροπυρίτης (FeS_2) και αρσеноπυρίτης (FeAsS) οι οποίοι σήμερα απορρίπτονται στα στείρα. Το κοίτασμα αυτό ευρίσκεται υπό εξόφληση και η υπάρχουσα προέκτασή του ευρίσκεται στην περιοχή Μαύρων Πετρών όπου εκτός του γαληνίτη και του σφαλερίτη ο υπάρχων σιδηροπυρίτης και αρσеноπυρίτης έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις χρυσού (Au) και αργύρου (Ag), σε σχέση με τα αντίστοιχα ορυκτά του Μαντέμ Λάκκου (~ 5gr/tn Au και 55gr/tn Ag) (Σταμπολιάδης, 1999).

Η μορφή του Au είναι δυσκατέργαστου τύπου. Το πολύτιμο μέταλλο ευρίσκεται παγιδευμένο στο πλέγμα του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη. Για την ανάκτησή του απαιτείται η χημική διάσπαση του πλέγματος γεγονός που βιομηχανικά επιτυγχάνεται με τρεις κυρίως μεθόδους.

- Τη φρύξη, δηλαδή την καύση του θειούχου μεταλλεύματος σε υψηλή θερμοκρασία ~700 °C.
- Την οξείδωση υπό πίεση σε αυτόκλειστο σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και θερμοκρασία ~ 200 °C.
- Τη βιοοξείδωση, δηλαδή την βιολογική εκχύλιση σε ανοικτά δοχεία ή σωρούς με την χρήση βακτηριδίων, όπως τα *Thiobacillus Ferroxidant* και τα *Spirillum*. (Ταξιάρχου, 1991)

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως κύριο αντικείμενο την μελέτη και την εφαρμογή της βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, με απώτερο

σκοπό την ανάκτηση των Au και Ag του κοιτάσματος Μαύρων Πετρών Χαλκιδικής με τη μέθοδο της βιοεκχύλισης σε σωρό (Geocoat) όπως αυτή έχει αναπτυχθεί από την εταιρεία GEOBIOTICS.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η εγκατάσταση πιλοτικής στήλης για την εκχύλιση του σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη στο Στρατώνι Χαλκιδικής. Λόγω της χαμηλής σχετικά σύστασης σε χρυσό του συγκεκριμένου μεταλλεύματος και του σχετικού κόστους της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη από τις διεθνώς καθιερωμένες μεθόδους (Εκχύλιση υπό πίεση, Βιο-εκχύλιση αναδευόμενου δοχείου) επιλέχθηκε η νέα τεχνολογία «βιοεκχύλιση σε σωρούς με επικάλυψη του συμπυκνώματος σε αδρανές υλικό» (GEOCOAT) που παρουσιάζει το μικρότερο σχετικά κόστος.

Αρχικά δείγματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη δοκιμάστηκαν σε εργαστηριακές στήλες από προηγούμενους ερευνητές. Τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν ήταν θετικά. (Ιούνιος 1998) και το επόμενο βήμα ήταν η εγκατάσταση μίας πιλοτικής μονάδας – στήλης βιοεκχύλισης στο Στρατώνι τον Νοέμβριο του 1998. Η λειτουργία της μονάδας διήρκησε σε συνεχή βάση από το Νοέμβριο 1998 έως τον Ιούνιο 1999. Το προϊόν της βιοεκχύλισης μετά την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη περιέχει ελεύθερο Au και Ag που ανακτήθηκαν με την μέθοδο της κυάνωσης.

Ως κρίσιμο συμπέρασμα αξίζει να σημειωθεί το εξής:

Με την μέθοδο της άμεσης κυάνωσης η ανάκτηση Au και Ag προσεγγίζει το 5%, ενώ μετά την βακτηριακή εκχύλιση (με βιοεκχύλιση σε σωρούς με επικάλυψη του συμπυκνώματος σε αδρανές υλικό) η ανάκτηση αυξάνει περίπου στο 80% και 65% αντίστοιχα. (Σταμπολιάδης, 1999)

Η παρούσα εργασία περιγράφει τις τεχνικές παραμέτρους και τα αποτελέσματα της λειτουργίας της πιλοτικής στήλης βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη Μαύρων Πετρών.

Κατά την διάρκεια της λειτουργίας της πιλοτικής στήλης βιοοξείδωσης αποκτήθηκε μεγάλο μέρος εμπειρίας και κάποιοι παράγοντες λειτουργίας και περιορισμοί συγκεκριμενοποιήθηκαν ενώ συγχρόνως πολλά προβλήματα λύθηκαν.

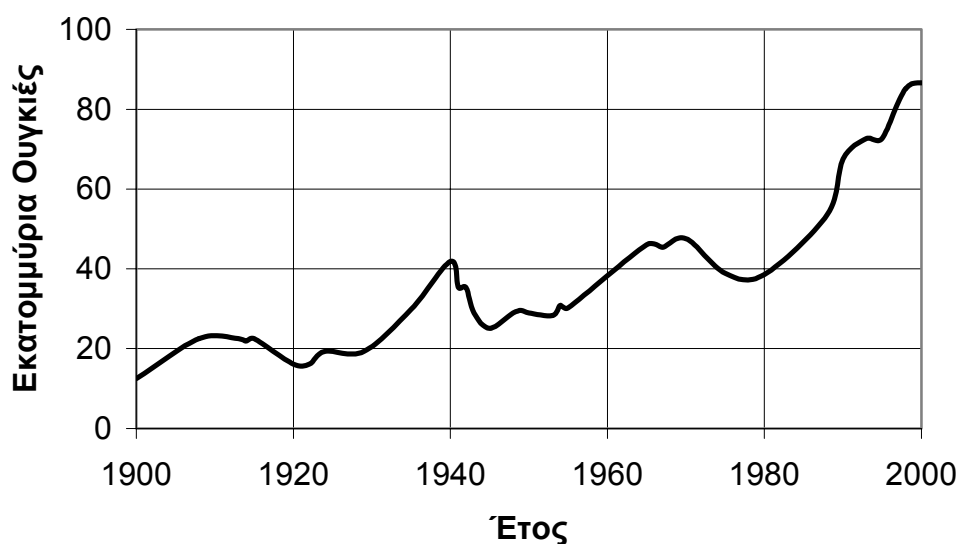
ΜΕΡΟΣ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΥΣΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΧΡΥΣΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΓΟΡΑ ΧΡΥΣΟΥ

2.1 Παγκόσμια Παραγωγή

Η ετήσια κατανάλωση χρυσού για το έτος 2000 ήταν της τάξης μεγέθους 120 εκατομμύρια ουγκιές, από τα οποία 100 εκατομμύρια απορρόφησε η βιομηχανία της χρυσοχοΐας που αποτελεί και τον κύριο καταναλωτή, με συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση.

Για την κάλυψη αυτών των αναγκών παράγονται ετησίως περίπου 87 εκατομμύρια ουγκιές χρυσού (ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ. 2.1) ενώ το υπόλοιπο καλύπτεται από ανακύκλωση και τα αποθέματα κρατών και τραπεζών. (Web, 2000).



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1: Παγκόσμια παραγωγή χρυσού σε εκατομμύρια ουγκιές (Web, 2000)

Εκτός των μεγάλων μεταλλείων χρυσού με ετήσια παραγωγή της τάξεως των 1.000.000 ουγκιών ετησίως τα περισσότερα μεταλλεία χρυσού παράγουν από 25.000 μέχρι 500.000 ουγκιές ετησίως. Δοθείσης της αυξανόμενης ζήτησης στην παγκόσμια αγορά του χρυσού και του γεγονότος ότι η τιμή του καθορίζεται στα διεθνή χρηματιστήρια , που σήμερα (2000) είναι της τάξης των 300 δολαρίων ανά ουγκιά, είναι φανερό ότι δεν υπάρχει πρόβλημα διάθεσης στην παγκόσμια αγορά ποσοτήτων 100.000 – 200.000 ουγκιών ετησίως.

Τα 2/3 του παραγόμενου χρυσού προέρχονται από κοιτάσματα ελεύθερου προσχωματικού (ιζηματογενούς) χρυσού με κύρια μέθοδο ανάκτησης την κυάνωση και το βαρυτομετρικό διαχωρισμό. Το υπόλοιπο 1/3 προέρχεται από κοιτάσματα δυσκατέργαστου χρυσού, η ανάκτηση του οποίου απαιτεί ένα στάδιο αποδέσμευσης με πυρομεταλλουργική ή υδρομεταλλουργική κατεργασία πριν από την τελική ανάκτηση με κυάνωση.

Οι χρησιμοποιούμενες πυρομεταλλουργικές ή υδρομεταλλουργικές μέθοδοι όσο και η κυάνωση έχουν γίνει στόχος αντιδράσεων διαφόρων περιβαλλοντικών ομάδων, με άμεσο αποτέλεσμα να υπάρχει σοβαρό πρόβλημα ανάπτυξης της μεταλλευτικής βιομηχανίας χρυσού, κυρίως σε ανεπτυγμένες χώρες. Η περιβαλλοντική αυτή διάσταση της ανάκτησης χρυσού με μη φιλικές περιβαλλοντικά μεθόδους, έχει οδηγήσει σε λήψη μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος και σε χώρες του τρίτου κόσμου, με άμεση συνέπεια την αύξηση του κόστους παραγωγής του χρυσού.

Οι μόνες μέθοδοι που είναι γενικότερα αποδεκτές είναι οι βαρυτομετρικές που προϋποθέτουν ότι ο χρυσός βρίσκεται όχι μόνο σε μεταλλική (ελεύθερη) μορφή, αλλά και σε μέγεθος κόκκων τέτοιο ώστε να μπορεί ελεύθερα να ανακτηθεί μόνο με βαρυτομετρική συγκέντρωση. Εκτός του ότι οι βαρυτομετρικές μέθοδοι είναι αποδεκτές έχουν γενικά μικρότερες απαιτήσεις κεφαλαίου αλλά και μικρότερο κόστος παραγωγής. Επομένως η εύρεση κοιτασμάτων προσχωματικού χρυσού ανακτήσιμου με βαρυτομετρική μέθοδο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα όχι μόνο στον ελλαδικό χώρο όπου παρόμοια περίπτωση λείπει παντελώς, αλλά και σε σχέση με την παγκόσμια ανταγωνιστική μεταλλευτική βιομηχανία χρυσού. (Web, 2000)

2.2 Ανάλυση Αγοράς

Για το έτος 2000 προκύπτει ότι η ποσότητα χρυσού που καταναλώθηκε παγκοσμίως είναι της τάξεως των 120 εκατ. ουγκιών. Οι κυριότερες χρήσεις και οι αντίστοιχες ποσότητες παρουσιάζονται στον **ΠΙΝΑΚΑ 2.2.1**. Όπως γίνεται φανερό η μεγαλύτερη ζήτηση για χρυσό είναι στην χρυσοχοΐα (102 εκατ. ουγκιές). Η ποσότητα χρυσού, μη περιλαμβανομένης της ανακύκλωσης, που απαιτείται για την κάλυψη μόνο των αναγκών της χρυσοχοΐας είναι της τάξεως των 86 εκατ. ουγκιών και κατανέμονται παγκοσμίως σύμφωνα με τον **ΠΙΝΑΚΑ 2.2.2**.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1: Παγκόσμια κατανάλωση χρυσού κατά το έτος 2000
(Web, 2000)

Χρήση	Εκατομμύρια Ουγκιές
Κόσμημα, Χρυσοχοΐα	102,08
Ηλεκτρονική	9,10
Οδοντιατρική	2,22
Άλλο βιομηχανικό	3,36
Μετάλλια	1,94
Νομίσματα	1,49
Σύνολο	120,20

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.2 : Ζήτηση χρυσοχοΐας κατά το έτος 2000.

(Στις τιμές του πίνακα δεν συμπεριλαμβάνονται οι ποσότητες που προέρχονται από ανακύκλωση) (Web, 2000)

Περιοχή	Εκατομμύρια Ουγκιές
Ευρώπη	22,02
Βόρειος Αμερική	5,76
Λατινική Αμερική	3,05
Μέση Ανατολή	14,86
Ινδική Ήπειρος	20,78
Ανατολική Ασία	13,42
Αφρική	0,91
Αυστραλία	0,18
Κίνα	4,43
Ρωσία	0,86
Παγκόσμιο Σύνολο	86,17

2.3 Κύριες χώρες παραγωγής

Οι απαιτήσεις της αγοράς για χρυσό καλύπτονται κυρίως από τον παραγόμενο χρυσό, την ανακύκλωση, και τα διαθέσιμα των τραπεζών. Η παγκόσμια παραγωγή χρυσού κυμαίνεται στις 83,5 εκατ. ουγκιές ανά έτος και η εξέλιξη της φαίνεται στον ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1. όπου παρατηρείται μία ανοδική πορεία μετά το 1980 που τείνει σε εξομάλυνση. Οι κύριες χώρες παραγωγής είναι οι Η.Π.Α , η Νότια Αφρική , ο Καναδάς, η Κίνα, η Ρωσία, η Βραζιλία και άλλες. Το ποσοστό συμμετοχής κάθε χώρας στην παγκόσμια παραγωγή για τα τελευταία 30 χρόνια δίνεται στον ΠΙΝΑΚΑ 2.3 όπου παρατηρεί κανείς μια σταδιακή μείωση του ποσοστού συμμετοχής της Ν.Αφρικής και εισαγωγής νέων χωρών στην παραγωγή λόγω αύξησης του συνολικού όγκου παραγωγής.

Όσον αφορά τις εταιρείες παραγωγής, η δυναμικότητα των μεγαλύτερων εξ' αυτών είναι της τάξεως των 500.000-2.500.000 ουγκιών ανά έτος.

Μικρότερες εταιρείες μπορεί να παράγουν έως και 25.000 ουγκιές ανά έτος. Η τάξη μεγέθους της προτεινόμενης επιχείρησης είναι περίπου 150.000 ουγκιές ανά έτος. (Web, 2000)

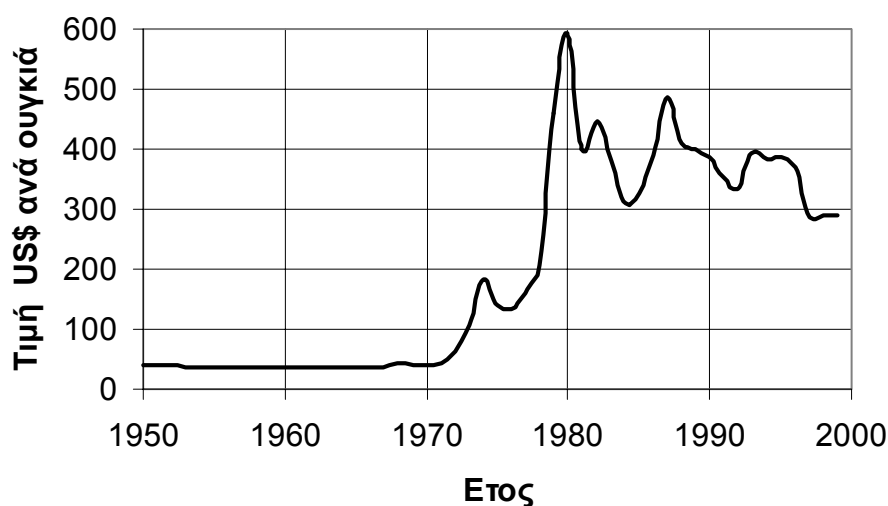
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3 : Κατανομή παραγωγής χρυσού ανά χώρα τα τελευταία τριάντα έτη (Web, 2000)

Χώρα	Έτος			
	1970	1980	1990	2000
Ν. Αφρική	67,7	55,3	26,4	16,6
Η.Π.Α	3,7	2,5	12,8	12,8
Καναδάς	5,1	4,2	7,4	5,8
Κίνα				5,8
Αυστραλία	1,3		10,6	11,5
Ρωσία	13,7	21,2	13,2	
Βραζιλία		3,3		
Άλλοι	8,6	13,6	29,7	47,4
Σύνολο	100	100	100	100

2.4 Τιμή του Χρυσού

Όπως είναι γνωστό η τιμή του χρυσού διαμορφώνονται στα διεθνή χρηματιστήρια. Η εξέλιξη της τιμής αυτής τα τελευταία 50 χρόνια δίνεται στον πίνακα διάγραμμα 2.4 όπου παρατηρεί κανείς ότι τα τελευταία χρόνια η μέση τιμή κυμαίνεται περίπου στα US\$ 300 ανά ουγκιά. (Web, 2000)

Η σημερινή τιμή του χρυσού είναι 390 US\$ ανά ουγκιά.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.4: Διακυμάνσεις στις τιμές του χρυσού τα τελευταία σαράντα έτη (Web, 2000)

Το κόστος παραγωγής του χρυσού εξαρτάται από το είδος της μεταλλοφορίας, το βάθος εκσκαφής και την μεταλλουργική μέθοδο που χρησιμοποιείται. Τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από ελεύθερο μεταλλικό χρυσό η ανάκτηση του οποίου γίνεται με βαρυτομετρικές μεθόδους αλλά κυρίως με κυάνωση. Το υπόλοιπο 1/3 προέρχεται από κοιτάσματα δυσκατέργαστου χρυσού, εγκλωβισμένου σε θειούχα κυρίως ορυκτά. Η ανάκτηση αυτού του χρυσού απαιτεί την διάσπαση των θειούχων ορυκτών και εν συνεχεία κυάνωση. Η τελευταία περίπτωση εκτός του μεγάλου κόστους παραγωγής δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες εταιρείες να υπόκεινται σε περιορισμούς λειτουργίας και δυσκολίες στην έκδοση νέων αδειών.

Η αποφυγή της χρήσης της κυάνωσης και των άλλων μεθόδων διάσπασης των θειούχων ορυκτών, οι οποίες δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα, εγγυάται την κοινωνική αποδοχή της επένδυσης και την εξασφάλιση των αδειών λειτουργίας πράγμα που φέρει την επιχείρηση σε πλεονεκτική θέση έναντι των ανταγωνιστών της. (Web, 2000)

ΜΕΡΟΣ 1^ο

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΧΡΥΣΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΥΣΟΥ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΟΥ

Για τον καθορισμό της μεθόδου ανάκτησης χρυσού από ένα κοίτασμα, εκτός από τον τύπο του κοιτάσματος, έχει σημασία και η μορφή με την οποία ο χρυσός απαντάται σ' αυτό.

3.1 Τύποι κοιτασμάτων χρυσού

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, ο χρυσός απαντάται σε δύο μορφές, τον ελεύθερο μεταλλικό και τον δυσκατέργαστο. Η μορφή του καθορίζει και την μέθοδο της επεξεργασίας του μεταλλεύματος.

Ο ελεύθερος μεταλλικός χρυσός απαντάται σε ιζηματογενή και σε οξειδωμένα κοιτάσματα. Στα ιζηματογενή ευρίσκεται με την μορφή ψηγμάτων πολλές φορές ορατών και με γυμνό οφθαλμό και συνήθως ανακτάται με βαρυτομετρικές μεθόδους. Στα οξειδωμένα κοιτάσματα ο χρυσός ευρίσκεται σε πολύ μικρό μέγεθος κόκκου αόρατου ακόμη και με το κοινό μικροσκόπιο. Στην περίπτωση αυτή η ανάκτηση επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της κυάνωσης, όπως περιγράφεται κατωτέρω. (Ταξιάρχου, 1991)

Ο χρυσός απαντάται σε κοιτάσματα τα οποία διαφέρουν ως προς τη φύση και την προέλευσή τους όπως, επίσης, και ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση και τη φάση μέσα στην οποία ευρίσκεται. Ανάλογα με την ευκολία ανάκτησης του χρυσού από τα κοιτάσματα, αυτά διακρίνονται σε ευκατέργαστα και δυσκατέργαστα. Οι δύο αυτοί τύποι απαιτούν διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας με διαφορετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τα πρωτογενή κοιτάσματα χρυσού είναι μαγματικής προέλευσης και ανάλογα με το στάδιο σχηματισμού διακρίνονται σε:

- μαγματικά

- επιμαγματικά (απλιτικά, γρανιτικά)
 - πηγματιτικά
 - υδροθερμικά (υποθερμικά, μεσοθερμικά, επιθερμικά)
- και είναι, συνήθως, μικρής περιεκτικότητας σε χρυσό.

Λόγω γεωλογικών και καιρικών φαινομένων, τα μαγματικά χρυσοφόρα πετρώματα αποσαθρώνονται και τα προϊόντα αποσάθρωσης μεταφέρονται με το νερό των ποταμών. Κατά τη μεταφορά, και λόγω του μεγάλου ειδικού βάρους, ο χρυσός διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα ορυκτά και εναποτίθεται στις κοίτες των ποταμών ή σε λεκάνες απόθεσης, σχηματίζοντας δευτερογενή ιζηματογενή κοιτάσματα.

Από τα μαγματικά, συνηθέστερα είναι τα υδροθερμικά κοιτάσματα στα οποία ο χρυσός απαντάται τόσο στο πλέγμα θειούχων ορυκτών (πυρίτου, αρσενοπυρίτου, πορφυρητικού χαλκού) όσο και σε ελεύθερη μορφή. Εδώ ο χρυσός εν μέρει μόνο είναι μεταλλικός και κατά πλειονότητα είναι λεπτοκατανεμημένος στο πλέγμα των άλλων ορυκτών. Τα χρυσοφόρα θειούχα ορυκτά μπορούν να οξειδωθούν, εν όλω ή εν μέρει, λόγω γεωλογικών και καιρικών συνθηκών και να αποδεσμεύσουν το λεπτοκατανεμημένο σε αυτά χρυσό.

Κοιτάσματα χρυσού μπορεί ακόμη να σχηματιστούν δι' αποθέσεως του διαλυτοποιημένου στο νερό χρυσού με βακτηριακή δράση (βιογενή κοιτάσματα). (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

3.2 Μέθοδοι ανάκτησης του ελεύθερου χρυσού

Πρόκειται για μεταλλικό χρυσό υπό μορφή ψηγμάτων, μεγέθους μερικών μικρών έως και μερικών χιλιοστών, αποδεσμευμένο ή και συνυφασμένο με άλλα ορυκτά, κυρίως πυριτικά, από τα οποία, όμως, μπορεί να ελευθερωθεί μετά από λειοτρίβηση του μεταλλεύματος. Χαρακτηριστικό αυτής της μορφής είναι ότι ο χρυσός μπορεί να ανακτηθεί με τις παρακάτω μεθόδους (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000):

3.2.1 Βαρυτομετρική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται τη μεγάλη διαφορά ειδικού βάρους που έχει ο χρυσός (20 g/cm^3) σε σχέση με τα συνυπάρχοντα ορυκτά ($2.65\text{-}2.7 \text{ g/cm}^3$). Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται είναι:

- Υδροσυγκεντρωτές (Jigs)
- Δονούμενες τράπεζες
- Σπειροειδείς συγκεντρωτές (Spiral classifiers)
- Κώνοι
- Οχετοί
- Φυγοκεντρικοί συγκεντρωτές

Η μέθοδος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την κυάνωση και στοχεύει στο να δώσει ένα προσυμπύκνωμα ή, ακόμη, να ανακτήσει το χονδρομερές κλάσμα του χρυσού, οδηγώντας το κατευθείαν στην τήξη, και να οδηγήσει το λεπτομερές προς κυάνωση. Κλασική περίπτωση βαρυτομετρικής μεθόδου αποτελεί και το πιάτο του χρυσοθήρα.

Συνδυασμό βαρυτομετρικής και φυσικοχημικής μεθόδου (υδροφοβία) αποτελεί και το χρυσόμαλλο δέρας της Αργοναυτικής εκστρατείας. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

3.2.2 Αμαλγαμοποίηση

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ιδιότητα του υδραργύρου να διαλυτοποιεί το χρυσό, δημιουργώντας αμάλαμα, το οποίο διαχωρίζεται εύκολα από το μέταλλευμα. Στη συνέχεια, ο χρυσός διαχωρίζεται από τον υδράργυρο, ο οποίος ανακυκλώνεται στο σύστημα. Σήμερα η μέθοδος δεν εφαρμόζεται. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

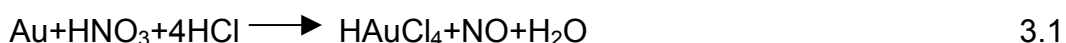
3.2.3 Διαλυτοποίηση του χρυσού

Για να διαλυτοποιηθεί ο χρυσός στο νερό, απαιτείται αφενός η οξειδωσή του και αφετέρου η δημιουργία σταθερού συμπλόκου με συστατικό που υπάρχει ή προστίθεται στο διάλυμα. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

Τα αντιδραστήρια που μπορούν να διαλυτοποιήσουν το χρυσό είναι:

i) Αλογόνα

Οποιοδήποτε χλωρίδιο ή βρωμίδιο διαλυτοποιεί το χρυσό παρουσία οξειδωτικού μέσου. Κλασικό παράδειγμα είναι η διαλυτοποίηση του χρυσού με βασιλικό νερό. Το νιτρικό οξύ οξειδώνει το χρυσό ενώ το υδροχλωρικό οξύ παρέχει τα χλωριόντα για τη συμπλοκοποίησή του.

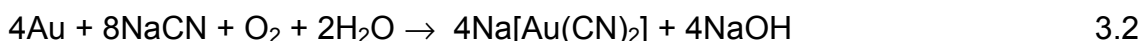


Η αντίδραση αυτή δεν είναι εκλεκτική διότι μπορεί να διαλυτοποιήσει πλήθος άλλων στοιχείων και γι'αυτό δε χρησιμοποιείται στη βιομηχανική πράξη.

Το βρώμιο χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του χρυσού το 1845. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σταμπολιάδης, Ζαφειράτος, Σπαθής, 2000).

ii) Κυανιούχο νάτριο παρουσία οξυγόνου

Το οξυγόνο οξειδώνει το χρυσό και τα ιόντα κυανίου το συμπλοκοποιούν σε αλκαλικό περιβάλλον (pH 10.5-11.5) σύμφωνα με την αντίδραση Elsner:



Η αντίδραση αυτή αποτελεί την κατ'εξοχή μέθοδο εκχύλισης του χρυσού. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σταμπολιάδης, Ζαφειράτος, Σπαθής, 2000).

iii) Θειουρία παρουσία τρισθενούς σιδήρου

Ο τρισθενής σίδηρος οξειδώνει το χρυσό και η θειουρία το συμπλοκοποιεί σε όξινο περιβάλλον (pH 1-2):



Έχει μικρή εφαρμογή στη βιομηχανία.

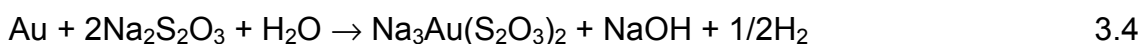
Η εκχύλιση του χρυσού με θειουρία παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- ❖ ταχεία και αποδοτική αντίδραση εξαγωγής του χρυσού (ανάκτηση μέχρι 99%)
- ❖ εκλεκτικότητα για το χρυσό σε σχέση με τα βασικά μέταλλα (Pd, Cu, Zn, As, Sb) που υπάρχουν στα μεταλλεύματα του χρυσού, σε αντίθεση με την κυάνωση.
- ❖ υψηλή ανάκτηση χρυσού από συμπυκνώματα πυρίτη και χαλκοπυρίτη.
- ❖ ικανοποιητική ανάκτηση του χρυσού από δυσκατέργαστα μεταλλεύματα με ανθρακούχα συστατικά (πχ. γραφίτη), σε αντίθεση με την κυάνωση.

Το βασικό μειονέκτημα της εκχύλισης με θειουρία είναι το υψηλό κόστος των αντιδραστηρίων, λόγω της υψηλής κατανάλωσης θειουρίας και οξέος. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σταμπολιάδης, Ζαφειράτος, Σπαθής, 2000).

iv) Εκχύλιση του χρυσού με θειοθειικό άλας

Ο χρυσός διαλύεται αργά σε αλκαλικά διαλύματα θειοθειικών αλάτων. Η διαλυτοποίηση του χρυσού σε θειοθειικό νάτριο επιταχύνεται παρουσία χλωριούχου σιδήρου και άλλων οξειδωτικών μέσων.



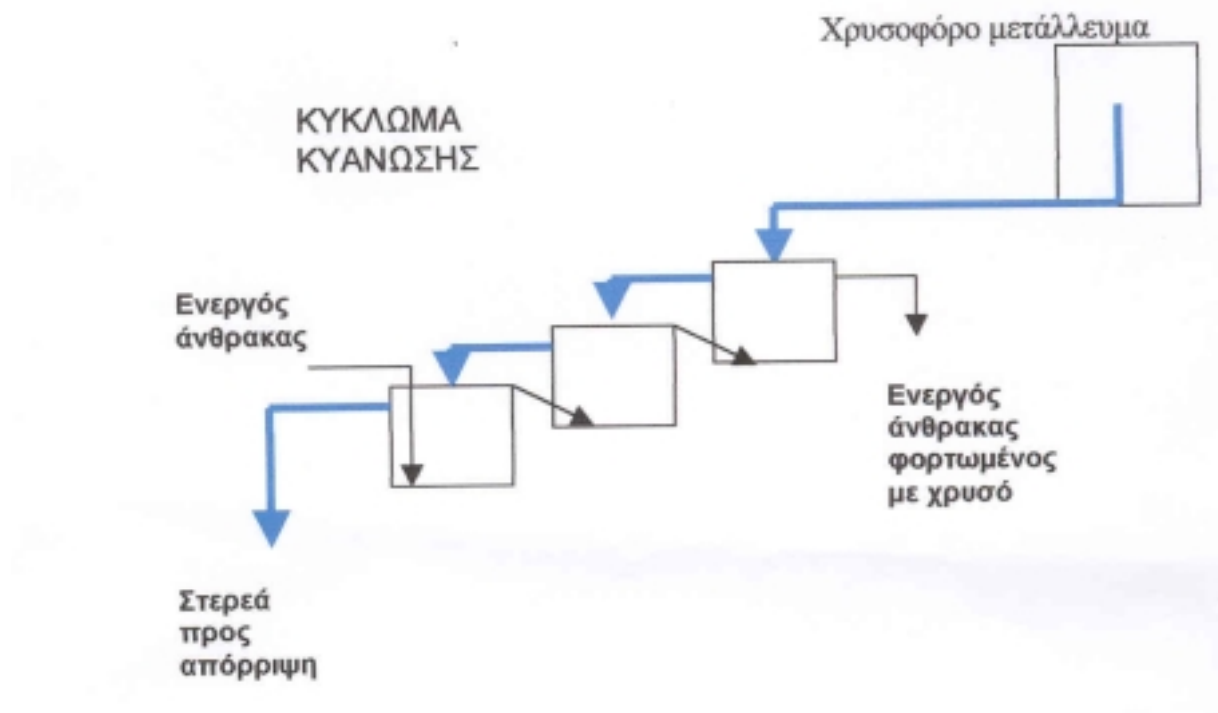
Παρέχει ικανοποιητική ανάκτηση του χρυσού από δυσκατέργαστα μεταλλεύματα με ανθρακούχα συστατικά (πχ. γραφίτη), σε αντίθεση με την κυάνωση. Έχει μικρή εφαρμογή στη βιομηχανία.

Οι εφαρμοζόμενες τεχνικές εκχύλισης του χρυσού είναι δύο. Για πλούσια μεταλλεύματα χρησιμοποιείται η εκχύλιση σε συστοιχία αναδευομένων δοχείων ενώ για φτωχά η εκχύλιση σε σωρούς.

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής για την τεχνική της εκχύλισης σε δοχεία με κυανιούχο νάτριο παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.3. Το μέταλλευμα λειοτριβείται εν υγρώ για την απαραίτητη αποδέσμευση του χρυσού και, εν συνεχεία, υπό μορφή πολφού οδηγείται σε αναδευόμενα δοχεία κυάνωσης. Στα δοχεία εμφυσάται ατμοσφαιρικός αέρας για την παροχή του απαραίτητου οξυγόνου. Η ρύθμιση του pH γίνεται με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου.

Ο χρόνος ανάδευσης είναι της τάξεως των 20 με 30 ωρών και κατά τη διάρκεια αυτή ο μεταλλικός χρυσός διαλυτοποιείται και μεταβαίνει στο υδατικό διάλυμα υπό μορφή συμπλόκου του κυανίου. Συνήθως, στο κύκλωμα λειοτρίβησης, η απορροή του κυκλώνα ταξινόμησης υποβάλλεται σε βαρυτομετρικό διαχωρισμό για την ανάκτηση του χονδρομερούς χρυσού και τη μείωση, έτσι, του μεγέθους της εγκατάστασης εκχύλισης.

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 κυάνωσης σε σωρούς 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. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).



Σχήμα 3.1: Τεχνική της εκχύλισης σε δοχεία με κυανιούχο νάτριο

(Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

3.2.4 Καταστροφή του υπολειπομένου κυανίου

Έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο χημικές όσο και βιολογικές μεθοδοι (Gould, 1986, Υαμπορουλος, 1991) για την επεξεργασία κυανιούχων αποβλήτων της μεταλλουργίας χρυσού:

Οι μέθοδοι αυτές είναι:

- i) Αλκαλική χλωρίωση
- ii) Οξειδωση με διοξείδιο του θείου και αέρα παρουσία καταλύτη χαλκού (INCO)
- iii) Οξειδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (DEGUSSA)
- iv) Βιολογική αποδόμηση

Οι χημικές μέθοδοι παρουσιάζουν τα εξής προβλήματα:

- α) οι πολυκυανιούχες ενώσεις δεν αποδομούνται
- β) οι παραμένουσες συγκεντρώσεις κυανίου είναι υψηλές (>0.5ppm)
- γ) σχηματίζονται τοξικά παραπροϊόντα

Τα κύρια μειονεκτήματα της βιολογικής αποδόμησης είναι :

- α) υψηλό κόστος κεφαλαίου
- β) συγκεντρώσεις κυανίου πάνω από 200ppm αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΣΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

3.3.1 Προκατεργασία των δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο δυσκατέργαστος είναι ο χρυσός ο οποίος βρίσκεται στο μέταλλευμα διάσπαρτος μέσα στο πλέγμα των θειούχων ορυκτών, σε υπομικροσκοπική μορφή. Σ' αυτή την περίπτωση, πρέπει πρώτα να καταστραφεί, με **οξειδωτική προκατεργασία**, το πλέγμα του ορυκτού που παγιδεύει το χρυσό και, στη συνέχεια, να ανακτηθεί ο χρυσός με **κυάνωση**.

Εάν το κοίτασμα ή τμήμα αυτού έχει οξειδωθεί στη φύση, τότε ο χρυσός ανακτάται από το οξειδωμένο τμήμα κατ'ευθείαν με τη μέθοδο της κυάνωσης. Επειδή η οξειδωτική προκατεργασία των θειούχων μεταλλευμάτων είναι ακριβή, προηγείται, συνήθως, εμπλουτισμός του μεταλλεύματος και λήψη θειούχου συμπυκνώματος προς οξείδωση. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σταμπολιάδης, Ζαφειράτος, Σπαθής, 2000).

Οι κυριότερες μέθοδοι οξείδωσης των χρυσοφόρων θειούχων συμπυκνωμάτων για την αποδέσμευση του παγιδευμένου χρυσού είναι:

I. η φρύξη

- Την φρύξη, δηλαδή την καύση του θειούχου μεταλλεύματος σε υψηλή θερμοκρασία περί τους 700 °C. Η μέθοδος αυτή αν και οικονομικά είναι η φθηνότερη έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί για καθαρά περιβαλλοντικούς λόγους. (Ταξιάρχου, 1991)

II. η υδατική οξείδωση υπό πίεση

- Την οξείδωση υπό πίεση σε πολφό και θερμοκρασία περί τους 200 °C εντός αυτόκλειστων δοχείων με την παροχή καθαρού οξυγόνου. (Ταξιάρχου, 1991)

III. η βακτηριακή οξείδωση

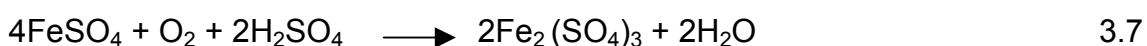
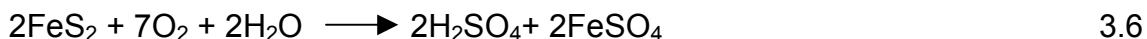
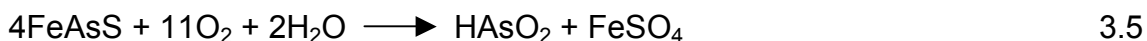
- Την βιολογική εκχύλιση σε ανοικτά δοχεία ή σωρούς με την βοήθεια βακτηριδίων, τα οποία αρχικά ευρέθησαν στη φύση και καλλιεργήθηκαν, γνωστότερα των οποίων είναι τα *Thiobacillus Ferroxidant* και τα *Spirillum*.

Μετά την αποικοδόμηση του πλέγματος του αρχικού θειούχου ορυκτού ο χρυσός ελευθερώνεται σε μέγεθος αόρατο με το κοινό μικροσκόπιο και στη συνέχεια ανακτάται με τη μέθοδο της κυάνωσης όπως θα δούμε κατωτέρω. (Ταξιάρχου, 1999)

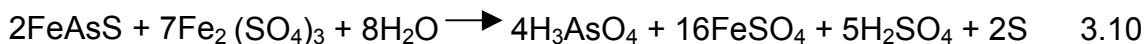
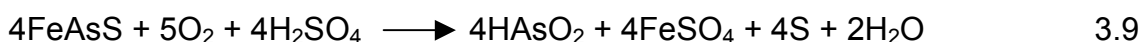
3.3.2 Οξείδωση των δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων υπό πίεση

α) Χημεία της υδατικής οξείδωσης υπό πίεση

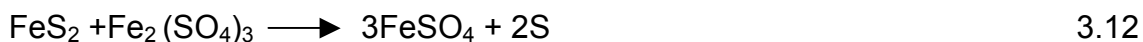
Η οξείδωση υπό πίεση του αρσеноπυρίτη και του σιδηροπυρίτη σε υδατικό διάλυμα, παρουσία οξυγόνου, περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Σε μετρίως οξειδωτικές συνθήκες (100-160⁰C), και με την παρουσία περίσσειας θειικού οξέος ή θειϊκού σιδήρου, μπορεί να παραχθεί στοιχειακό θείο ως ενδιάμεσο προϊόν:



Η οξειδωση του σιδηροπυρίτη με ταυτόχρονη παραγωγή θείου είναι σπάνια και συμβαίνει σε απουσία περίσσειας οξυγόνου:



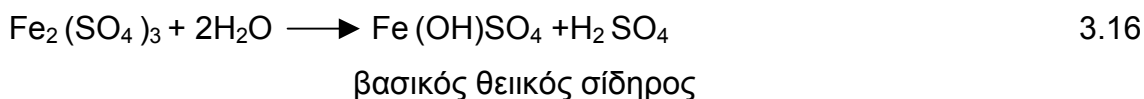
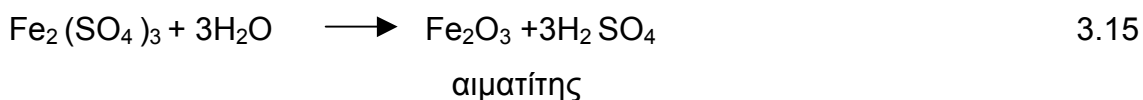
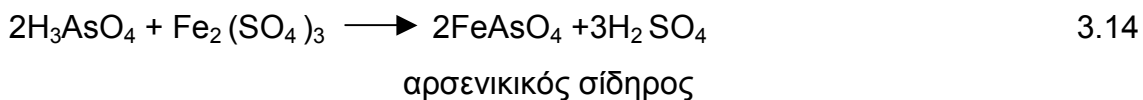
Ο σχηματισμός στοιχειακού θείου στο αρχικό στάδιο της οξειδωσης του πυρίτη συμβαίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες (90-120 °C) και υψηλές οξύτητες. Αυτός πρέπει να αποφεύγεται διότι οδηγεί σε:

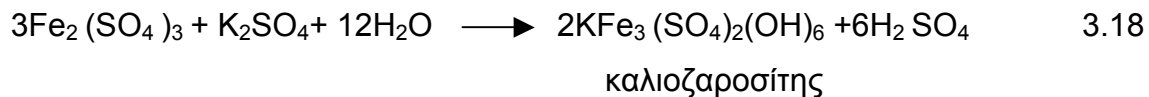
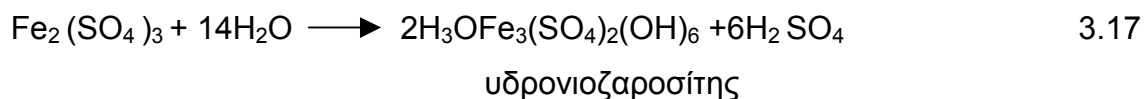
- παθητικοποίηση της επιφάνειας των θειούχων ορυκτών
- εγκλεισμό τεμαχιδίων του χρυσού
- αύξηση της κατανάλωσης κυανίου και οξυγόνου κατά την κυάνωση λόγω σχηματισμού θειοκυανιούχων συμπλόκων.

Για τους παραπάνω λόγους, η οξειδωση υπό πίεση των θειούχων ορυκτών πρέπει να επιτελείται σε θερμοκρασίες άνω των 160°C, ώστε να ολοκληρώνεται η οξειδωση των θειούχων ορυκτών όσο και του ενδιάμεσως παραγομένου στοιχειακού θείου:



Σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες και σε υψηλή πίεση, ο σίδηρος και το αρσενικό του διαλύματος καταβυθίζονται με διάφορες μορφές, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:





Τα άλλα μεταλλικά ιόντα που περιέχονται στο διάλυμα (άργυρος, υδράργυρος, μόλυβδος) συγκαταβυθίζονται με το σίδηρο με διάφορους μηχανισμούς (σχηματισμός στερεού διαλύματος, εγκλεισμός).

Η οξείδωση υπό πίεση διεξάγεται στην βιομηχανική πράξη σε οριζόντια αυτόκλειστα πολλαπλών διαμερισμάτων με επένδυση τιτανίου. (Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000).

Σε αντίθεση με την οξείδωση υπό πίεση η βιοοξείδωση επιτρέπει την εκχύλιση σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 40°C.

Αυτό επιτυγχάνεται χάρη στη δράση βακτηρίων, τα οποία προκαλούν επιτάχυνση των αντιδράσεων της προηγούμενης παραγράφου.

Η βιοεκχύλιση μπορεί να γίνει είτε σε ανοικτά δοχεία υπό συνεχή ανάδευση του πολφού είτε σε σωρούς σύμφωνα με την μέθοδο GEOCOAT η οποία και περιγράφεται στην παρούσα εργασία.

Στη συνέχεια περιγράφεται η φύση και η δράση των βακτηρίων καθώς και οι μέθοδοι της βιοεκχύλισης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΧΡΥΣΟΥ ΔΥΣΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΜΕ ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ

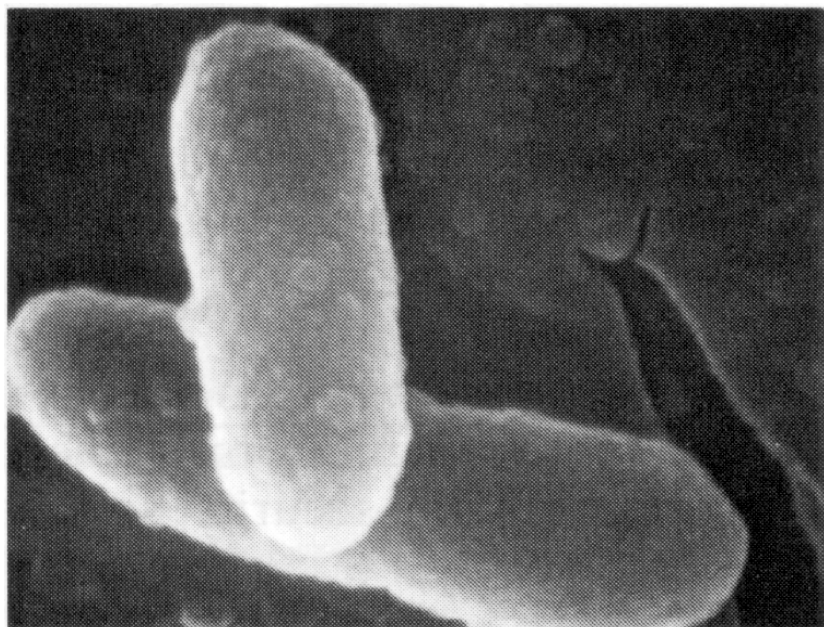
4.1 Η ΦΥΣΗ ΤΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ THIOBACILLUS FERROOXIDANS

4.1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκαν οι μέθοδοι ανάκτησης του δυσκατέργαστου χρυσού, καθώς και αναφορικά η βακτηριακή εκχύλιση.

Τα βακτήρια τα οποία παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο και χρησιμοποιούνται ευρέως στην οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων είναι αυτά της ομάδας *Thiobacillus ferrooxidans*. Τα βακτήρια αυτά ανήκουν στο γένος *Thiobacillus* sp.. Οι πρώτες καθαρές καλλιέργειες απομονώθηκαν το 1947 από τους Colmer και Hinkle από όξινα νερά σε εγκαταλελειμμένα ανθρακωρυχεία. Από τότε πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη δραστηριότητα και την συμπεριφορά των *Thiobacillus ferrooxidans*. Τα βακτήρια αυτά συναντώνται και αναπτύσσονται σε μεγάλο φάσμα περιβαλλοντικών διακυμάνσεων.

Τα *Thiobacillus ferrooxidans* είναι ραβδόμορφα βακτήρια, πάχους 0.5-0.8 μm και μήκους 1-1.5 μm . Κινούνται με ένα πολικό μαστίγιο και συνήθως απαντώνται σε μεμονωμένα κύτταρα. Εικόνα 4.1.1. Καμιά φορά όμως είναι δυνατόν να σχηματίζουν αλυσίδες, που μπορούν να αποχωριστούν με μηχανική επίδραση. Είναι αρνητικά κατά Gram, με κυτταρικό τοίχωμα από μуреΐνη και πολλαπλασιάζονται με σχάση. Χαρακτηρίζονται ως χημειολιθότροφοι οργανισμοί, που σημαίνει ότι χρησιμοποιούν ανόργανα στοιχεία σαν πηγή ενέργειας αερόβιοι και αυτότροφοι γιατί χρησιμοποιούν σαν μόνη πηγή άνθρακα το CO_2 της ατμόσφαιρας. Χαρακτηρίζονται επίσης ως οξύφιλα βακτήρια γιατί αναπτύσσονται σε pH 1.5-3.0 με βέλτιστη τιμή ανάπτυξης περίπου 2.5. Εν τούτοις, μπορεί να βρεθούν και σε ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον. Έχει παρατηρηθεί όμως ότι κάτω από τέτοιες συνθήκες είναι ανενεργά. (Ταξιάρχου, 1991)



ΕΙΚΟΝΑ 4.1.1: Κύτταρα *Thiobacillus ferrooxidans*
(Ζαφειράτος, 2002)

Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξής τους κυμαίνεται μεταξύ 30-35 °C, γι'αυτό και τα *Thiobacillus ferrooxidans* χαρακτηρίζονται ως μεσόφιλοι οργανισμοί. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 40-50 °C καταστρέφονται, ενώ κάτω από 30-35 °C ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται με την θερμοκρασία. Η μείωση αυτή δεν είναι γραμμική αλλά εξαρτάται από το pH και τον βαθμό προσαρμογής τους. Αν είναι μεσόφιλοι οργανισμοί, συναντώνται παντού και σε μεταλλεία όπου η θερμοκρασία δεν είναι ιδανική για την ανάπτυξή τους. Για παράδειγμα σε πολλά επιφανειακά μεταλλεία και σωρούς η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 15-20 °C το καλοκαίρι και -20 - +10 °C το χειμώνα. Ακόμη και σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες έχουν βρεθεί ζωντανοί οργανισμοί με μειωμένη οξειδωτική δράση. Πληθυσμοί *Thiobacillus ferrooxidans* έχουν βρεθεί και σε μόνιμα παγωμένες περιοχές. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν ότι τα *Thiobacillus ferrooxidans* έχουν την εξαιρετική ικανότητα να επιζούν και να προσαρμόζονται και στις πιο δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες, οι οποίες θα ήταν καταδικαστικές για τα περισσότερα άλλα είδη μικροοργανισμών.

Τα *Thiobacillus ferrooxidans* επηρεάζονται από το φως. Έχει παρατηρηθεί ότι έκθεση καλλιέργειας βακτηρίων στην ηλιακή ακτινοβολία τα κάνει ανενεργά, χωρίς να προκαλεί καταστροφή των μικροοργανισμών. Τα βακτήρια είναι ευαίσθητα τόσο στην ορατή όσο και στην υπεριώδη ακτινοβολία, ανεξάρτητα από το είδος του υποστρώματος στο οποίο αναπτύσσονται. Ο βαθμός επίδρασης της ακτινοβολίας εξαρτάται από το μήκος κύματος. Στο φάσμα της

ορατής ακτινοβολίας η πιο απαγορευτική είναι η μπλε ακτινοβολία, ενώ η κόκκινη δεν επηρεάζει καθόλου τους μικροοργανισμούς. Έκθεση σε ακτινοβολία στο φάσμα 300-400 nm για 1-8min μειώνει την οξειδωτική ικανότητα των *Thiobacillus ferrooxidans* από 4 μέχρι 100%. Τα *Thiobacillus ferrooxidans* είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος 200-300nm. Η αντοχή τους στο φως αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του πληθυσμού τους στο θρεπτικό μέσο και παρουσία τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα.

Τα *Thiobacillus ferrooxidans* λαμβάνουν την ενέργεια που χρειάζονται για τις δραστηριότητές τους από την οξείδωση του σιδήρου και του θείου. Ο σίδηρος πρέπει να βρίσκεται σε δισθενή μορφή και οξειδώνεται σε τρισθενή, ενώ το οξειδούμενο θείο μπορεί να έχει την μορφή στοιχειακού θείου, διαλυτών ή αδιάλυτων σουλφιδίων και ιόντων της μορφής $S_2O_3^{2-}$ ή $S_4O_6^{2-}$. Η ενέργεια αυτή παράγεται με τη μορφή μορίων ATP (adenosine triphosphate) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες διεργασίες μεταβολισμού για την δημιουργία και ανάπτυξη κυττάρων. Τα κυριότερα προϊόντα των παραπάνω διεργασιών είναι πρωτεΐνες, λιπίδια, νουκλεϊκό οξύ και τα υλικά της κυτταρικής μεμβράνης.

Όπως όλοι οι μικροοργανισμοί, τα *Thiobacillus ferrooxidans* απαιτούν για την ανάπτυξή τους και τις διεργασίες μεταβολισμού τους ορισμένα θρεπτικά συστατικά. Τα πιο σημαντικά εκτός από τον άνθρακα, είναι το νιτρικό αμμώνιο, φώσφορος, μαγνήσιο και θειικά άλατα.

Ορισμένα μέταλλα, σε καθορισμένες συγκεντρώσεις είναι τοξικά για τα *Thiobacillus ferrooxidans*. Η τοξικότητά τους εξαρτάται από την φυσική κατάσταση των μικροοργανισμών και την χημική μορφή των μετάλλων. Σύμφωνα με τον Karavaiko, πειραματικά στοιχεία πάνω στην επίδραση των διαφόρων μετάλλων στα *Thiobacillus ferrooxidans* παρουσιάζει μόνο θεωρητικό ενδιαφέρον, γιατί η αντοχή των βακτηρίων σε υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών μπορεί να αυξηθεί με σταδιακή προσαρμογή τους στις συγκεντρώσεις αυτές. Για παράδειγμα, συγκέντρωση As^{5+} της τάξης των 2.0g/l μπορεί να θεωρηθεί τοξική για τα *Thiobacillus ferrooxidans*. Εν τούτοις, αναφέρονται στην βιβλιογραφία περιπτώσεις στις οποίες τα *Thiobacillus ferrooxidans* έχουν προσαρμοστεί και αναπτύσσονται σε συγκεντρώσεις As^{5+} της τάξης των 20g/l. Ενδεικτικά αναφέρονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων στις οποίες *Thiobacillus ferrooxidans* είναι ανθεκτικά:

As³⁺: 1g/l, Al, Zn, Co: 10g/l, Mn: 4g/l, Ag, Se, Te: 50-100mg/l, Mo: 5mg/l, U: 0.2mg/l.

Άλλοι μικροοργανισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση θειούχων μεταλλευμάτων, είναι:

Thiobacillus thiooxidans: Ανήκουν και αυτά στο γένος των Thiobacillus sp.. Είναι ραβδόμορφα βακτήρια, πάχους 0.5μm και μήκους 1-2μm. Κινούνται με ένα πολικό μαστίγιο και συνήθως απαντώνται ως μεμονωμένα κύτταρα. Είναι αρνητικά κατά Gram, με κυτταρικό τοίχωμα από μουκοπεπτίδια και πολλαπλασιάζονται με σχάση. Αναπτύσσονται σε στοιχειακό θείο και ορισμένες διαλυτές θειούχες ενώσεις. Χαρακτηρίζονται ως οργανισμοί χημειολιθότροφοι, αερόβιοι, μεσόφιλοι, με βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης 30°C περίπου και οξύφιλοι με βέλτιστο pH στην περιοχή 2-3.

Σε καθαρές καλλιέργειες, τα Thiobacillus thiooxidans δεν προσβάλλουν τα συμπτυκνώματα σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, ενώ αντίθετα, επηρεάζουν την εκχύλιση θειούχων ορυκτών, όπως καδμίου και ψευδαργύρου, των οποίων η εκχύλιση εξαρτάται από την οξειδωση του στοιχειακού θείου. Η σημασία των Thiobacillus thiooxidans σε μικτές καλλιέργειες. Έχει αποδειχθεί ότι η εκχύλιση ορισμένων μεταλλευμάτων είναι πιο αποτελεσματική με τις μικτές αυτές καλλιέργειες από ότι με καλλιέργειες του κάθε είδους βακτηρίων χωριστά.

Leptospirillum ferrooxidans: Ανήκουν στο γένος και αποτελούν το μόνο γνωστό είδος του γένους αυτού. Συχνά αναπτύσσονται σε ελικοειδής μορφές ποικίλου μήκους. Μπορούν εύκολα να διακριθούν από τα Thiobacillus ferrooxidans γιατί έχουν μικρότερη διάμετρο και είναι πιο κινητικά (κινούνται, όπως και τα Thiobacillus ferrooxidans, με πολικό μαστίγιο). Είναι όπως και τα προηγούμενα, αυτότροφα, χημειολιθότροφα και αερόβια βακτήρια, με βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης πάνω από τους 30°C. Χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας δισθενή σίδηρο και σιδηροπυρίτη και απαντώνται ευρέως σε θειούχα μεταλλεύματα. Η έλλειψη της ικανότητας οξειδωσης του θείου δεν επιτρέπει την ανάπτυξη των Leptospirillum ferrooxidans σε ορισμένα θειούχα μεταλλεύματα, όπως ο χαλκοπυρίτης. Σε μικτές όμως καλλιέργειες με Thiobacillus ferrooxidans ή Thiobacillus thiooxidans είναι εξίσου σημαντικά στην εκχύλιση θειούχων μεταλλευμάτων.

Sulpholobus: Είναι σφαιρικά βακτήρια, αρνητικά κατά Gram, χωρίς πολικό μαστίγιο και δεν κινούνται. Η δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος διαφέρει

από τα περισσότερα άλλα είδη βακτηρίων. Χαρακτηρίζονται ως αερόβια, πολύ οξύφιλα και θερμόφιλα. Αναπτύσσονται και δρουν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 50-70⁰C ίσως και ψηλότερες. Απαντώνται κυρίως σε θερμές πηγές και ρωγμές ηφαιστειογενών πετρωμάτων. Βακτήρια του γένους Sulpholobus έχουν παρατηρηθεί σε πηγές με θερμοκρασία κοντά στους 100⁰C. Χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας στοιχειακό θείο. Τα Sulpholobus μπορούν να αναπτυχθούν και αναερόβια. Έχει αποδειχθεί ότι απουσία αέρα μπορούν να χρησιμοποιούν Fe³⁺ και Mo⁶⁺ ως αποδέκτες ηλεκτρονίων. Έχουν την ικανότητα να αντέχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων και να προσβάλλουν μεταλλεύματα τα οποία είναι ανθεκτικά σε άλλα είδη μικροοργανισμών, όπως είναι ο χαλκοπυρίτης και ο μολυβδαινίτης. Στις περιπτώσεις αυτές, τα διαλυμένα μέταλλα που παράγονται δεν είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς αυτούς. Για παράδειγμα, τα Sulpholobus είναι ανθεκτικά σε συγκεντρώσεις Mo της τάξης των 750mg/l, τη στιγμή που η αντίστοιχη τιμή για τα Thiobacillus ferrooxidans είναι 5mg/l.

(Ταξιάρχου, 1991)

4.1.2 Εφαρμογές

Τα θειούχα μεταλλεύματα που μπορούν να οξειδωθούν από τα Thiobacillus ferrooxidans είναι τα ακόλουθα:

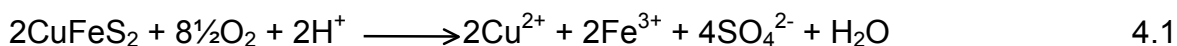
- θειούχα μεταλλεύματα σιδήρου, όπως σιδηροπυρίτης (FeS₂), πυρροτίνης (FeS), μαρκασίτης (FeS₂), κ.α.

Ο σιδηροπυρίτης είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα μεταλλεύματα και μπορεί να βρεθεί σε συνδυασμό με πολλά άλλα μεταλλεύματα. Η οξείδωση του με τα Thiobacillus ferrooxidans έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Ο ρυθμός εκχύλισης του σιδηροπυρίτη είναι κατά 20-1000 φορές υψηλότερος παρουσία βακτηρίων έναντι του αντίστοιχου ρυθμού με την καθαρά χημική διαδικασία. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τη βακτηριακή οξείδωση του σιδηροπυρίτη παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

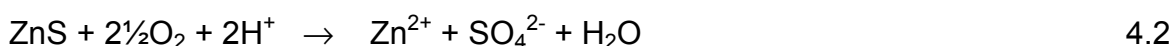
- θειούχα μεταλλεύματα χαλκού, όπως ο χαλκοσύνης (CuFeS₂), κοβελίνης (CuS), χαλκοσίνης (Cu₂S).

Ο χαλκοπυρίτης είναι το πιο δύσκολα οξειδούμενο από τα θειούχα μεταλλεύματα του χαλκού. Παρουσία των Thiobacillus ferrooxidans ο ρυθμός

οξειδωσης αυξάνει κατά 6-12 φορές. Κατά την χημική οξειδωση του χαλκοπυρίτη, τα τελικά προϊόντα εξαρτώνται από την τιμή του pH. Κατά την διάρκεια της βακτηριακής οξειδωσής του, ως τελικό προϊόν παράγεται τρισθενής σίδηρος:



- θειούχα μεταλλεύματα ψευδαργύρου, όπως σφαλερίτης (ZnS). Τα θειούχα μεταλλεύματα του ψευδαργύρου μπορούν να οξειδωθούν από τα *Thiobacillus ferrooxidans*, σύμφωνα με την αντίδραση:

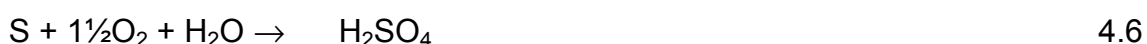
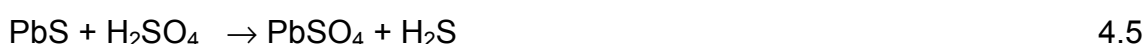
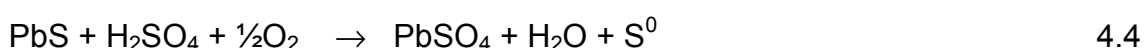


Παρουσία βακτηριδίων, ο ρυθμός οξειδωσης του σφαλερίτη αυξάνει κατά 5 φορές περίπου έναντι του αντίστοιχου ρυθμού στην καθαρά χημική διαδικασία. Ο ρυθμός της βακτηριακής εκχύλισης του ψευδαργύρου αυξάνει παρουσία σιδηροπυρίτη και τρισθενή σιδήρου.

- θειούχα μεταλλεύματα νικελίου, όπως πεντλανδίτης ((Ni,Fe)₉S₈). Παρουσία των *Thiobacillus ferrooxidans*, το Ni εκχυλίζεται 2-17 φορές ταχύτερα έναντι της χημικής διαδικασίας. Η βακτηριακή οξειδωση του πεντλανδίτη περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



- θειούχα μεταλλεύματα μολύβδου, όπως γαληνίτης (PbS). Παρουσία των *Thiobacillus ferrooxidans*, η οξειδωση του γαληνίτη περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα *Thiobacillus ferrooxidans* θεωρούνται καλύτερο οξειδωτικό μέσο για τον γαληνίτη έναντι του Fe³⁺. Εν' τούτοις, παρουσία βακτηρίων και τρισθενή σιδήρου, ο ρυθμός εκχύλισης του γαληνίτη αυξάνει λόγω της συμβολής του Fe³⁺, βάσει της αντίδρασης:

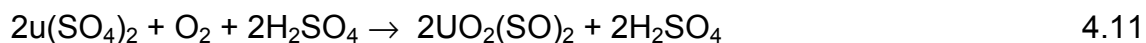


Άλλα θειούχα μεταλλεύματα που μπορούν να υποστούν βακτηριακή οξείδωση είναι μολυβδαινίτης (MoS_2), αντιμονίτης (Sb_2S_3), εναργίτης (Cu_3AsS_4), εναργίτης (Cu_3AsS_4), σιμπίτης (Sb_2S_3), τετραεδρίτης ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), κλπ.

Η βακτηριακή εκχύλιση εφαρμόζεται και στην παραγωγή ουρανίου, όπου τα βακτήρια οξειδώνουν τον δισθενή σίδηρο σε τρισθενή, μέσο του οποίου εκχυλίζονται, έμμεσα, τα μεταλλεύματα ουρανίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Ο Fe^{3+} οξειδώνει το U^{4+} σε U^{6+} , το οποίο είναι διαλυτό σε διάλυμα H_2SO_4 . Σύμφωνα με τους DiSpirito και Tuoninen, το U^{4+} μπορεί να οξειδωθεί και άμεσα με τα *Thiobacillus ferrooxidans*, βάσει των αντιδράσεων:



Τέλος, τα *Thiobacillus ferrooxidans* χρησιμοποιούνται και στην αποθείωση του άνθρακα.

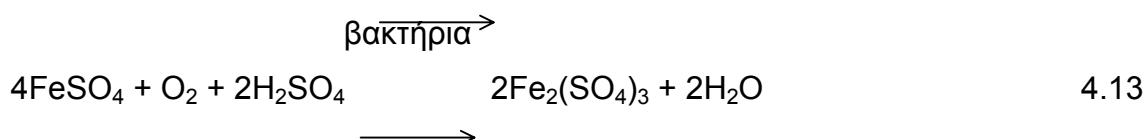
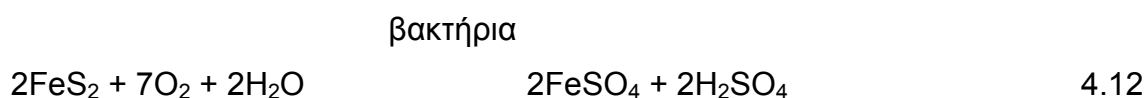
(Ταξιάρχου, 1991)

4.2 Χημεία της βιολογικής οξείδωσης

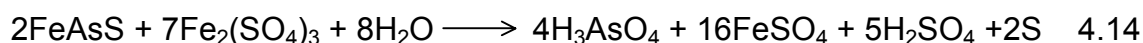
Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη σε υδατικό διάλυμα μπορεί να επιταχυνθεί σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία γύρω στους 40°C με την παρουσία οξύφιλων οξειδωτικών του θείου και του σιδήρου μικροοργανισμών, όπως των βακτηρίων του είδους *Thiobacillus ferrooxidans* ή *thiooxidans* και *Leptospirillum ferrooxidans*.

Η αντίδραση γίνεται σε ανοικτά δοχεία με εμφύσηση ατμοσφαιρικού αέρα ή σε σωρούς. Οι αντιδράσεις και τα προϊόντα οξείδωσης είναι, περίπου, ίδια με αυτά της χημικής οξείδωσης υπό πίεση, η δε ακολουθούσα διαδικασία ανάκτησης του χρυσού από τα στερεά και εξουδετέρωσης του διαλύματος είναι ακριβώς ίδια.

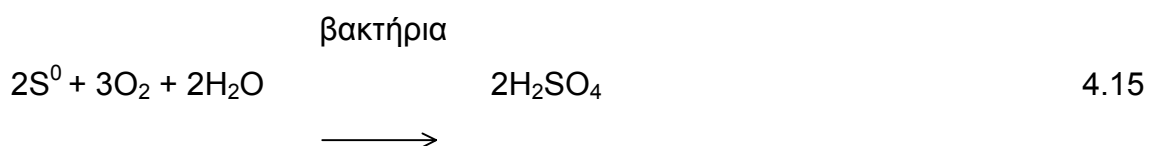
Η βακτηριακή οξείδωση πραγματοποιείται με τον άμεσο και τον έμμεσο μηχανισμό. Στον **άμεσο**, τα βακτήρια καταλύουν, δια των ενζύμων τους, την οξείδωση των θειούχων ορυκτών. Προϋπόθεση αποτελεί η προσκόλληση των βακτηρίων πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού.



Στον **έμμεσο**, η οξείδωση των ορυκτών πραγματοποιείται, χημικώς, από ιόντα Fe^{3+} , τα οποία παράγονται δια βακτηριακής οξείδωσης Fe^{2+} (αντίδραση 38).



Ο δισθενής σίδηρος που παράγεται από την αναγωγή του τρισθενούς επανοξειδώνεται βακτηριακά, σύμφωνα με την αντίδραση 4.13. Το στοιχειακό θείο που παράγεται μετατρέπεται, επίσης, βακτηριακά σε θειικό οξύ:



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

Η βιοοξείδωση βελτιώνει σημαντικά την ανάκτηση με κυάνωση όχι μόνο του χρυσού που είναι εγκλεισμένος σε θειούχα πλέγματα αλλά και του χρυσού που περιέχεται σε μεταλλεύματα που είναι δυσκατέργαστα λόγω ανθρακούχων συστατικών.

Όμως, η απόδοσή της εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι:

- ❖ η παρουσία ιόντων (αρσενικού, αντιμονίου, καδμίου, μολύβδου, υδραργύρου και μολυβδαινίου) σε συγκεντρώσεις που αποτελούν τοξικό περιβάλλον για τα βακτήρια
- ❖ η ταχύτητα ανάπτυξης των βακτηρίων που, συνήθως, είναι χαμηλή
- ❖ η διακύμανση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα κατά την εκχύλιση σε σωρούς

Οι ερευνητικές προσπάθειες για τη βελτίωση της κινητικής της βιοοξείδωσης είναι συνεχείς. Δοκιμάζονται επιφανειοδραστικά αντιδραστήρια (surfactants), καταλύτες της οξείδωσης, όπως ιόντα αργύρου, αλουμινίου κλπ., στελέχη ανθεκτικά σε τοξικά μέταλλα και υψηλές θερμοκρασίες, εντατικές καλλιέργειες των βακτηρίων και βελτίωση της μεταφοράς των θρεπτικών συστατικών, του αέρα και του διοξειδίου του άνθρακα στο δοχείο ή στο σωρό. Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών έχουν βελτιώσει σημαντικά τη μέθοδο με αποτέλεσμα τη διεύρυνση της εφαρμογής της.

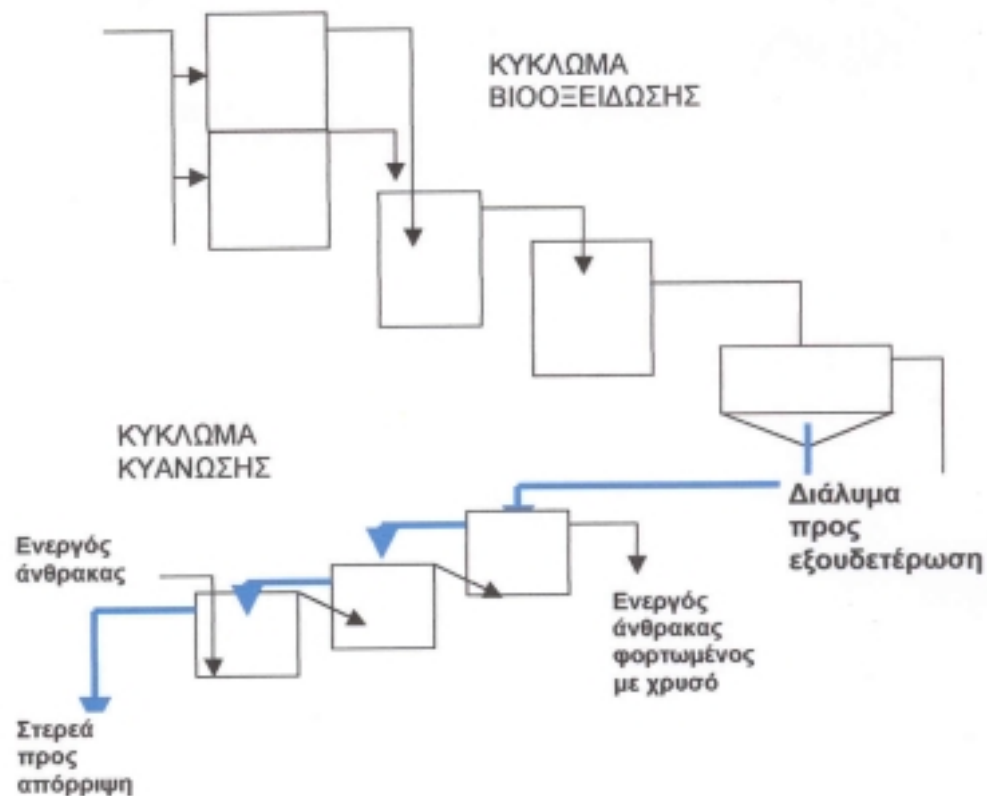
(Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000)

4.2.1 Διάγραμμα ροής οξείδωσης σε αναδευόμενα δοχεία

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου βιοοξείδωσης φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Τα βασικά στάδια της μεθόδου είναι η λειοτρίβηση και εμπλουτισμός του μεταλλεύματος (συνήθως με επίπλευση), η οξείδωση του συμπυκνώματος στην απαιτούμενη για πλήρη ανάκτηση του χρυσού έκταση, είτε σε συστοιχία αναδευόμενων αντιδραστήρων, είτε σε σωρούς και, ακολούθως, διαχωρισμός στερεού-υγρού, κυάνωση των στερεών και εξουδετέρωση του εκχυλίσματος. Τα οξειδωμένα στερεά που εκφορτώνονται από τον τελευταίο αντιδραστήρα ή οξειδωμένο σωρό διαχωρίζονται από το

διάλυμα βιοεκχύλισης, πλένονται και στη συνέχεια εκχυλίζονται με κυάνιο για την εξαγωγή του χρυσού. Το βιοεκχύλισμα (όξινο θειικό διάλυμα σιδήρου και αρσενικού, στην συνήθη περίπτωση μεταλλεύματος πυρίτη-αρσενοπυρίτη) υποβάλλεται σε ελεγχόμενη εξουδετέρωση με ασβεστο ή άλλη βάση για να παραχθούν σταθερά ιζήματα προς απόρριψη.

(Αγατζίνη, Σταμπολιάδης, Ζαφειράτος, Σπαθής, 2000)



Σχήμα 4.2 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας οξείδωσης σε αναδευόμενα δοχεία

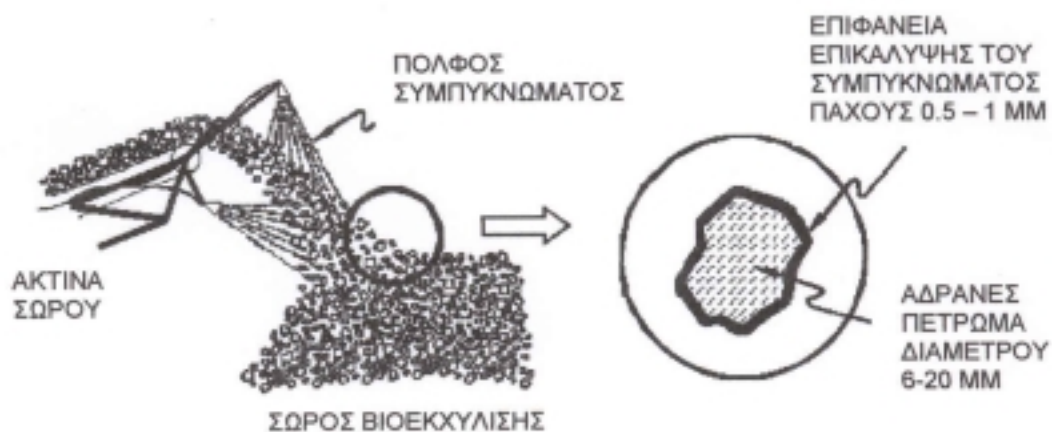
(Αγατζίνη – Λεονάρδου, κ.α., 2000)

Όσο αφορά την διεργασία οξείδωσης σε αναδευόμενα δοχεία, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί σε ερευνητικό επίπεδο για τα μικτά θειούχα της περιοχής Ολυμπιάδος Χαλκιδικής. (C. Komnitsas and F.D. Pooley, 1989, 1991).

4.3 Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΥΣΚΑΤΕΡΓΑΣΤΩΝ ΧΡΥΣΟΦΟΡΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΣΕ ΑΔΡΑΝΕΣ ΥΛΙΚΟ (GEOCOAT)

Στην κατεργασία αυτή χρησιμοποιούνται βακτήρια που οξειδώνουν τον σίδηρο και το θείο συμπεριλαμβανομένων των *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, και *Leptospirillum ferrooxidans* για να διευκολύνουν την οξειδωση και την εκχύλιση των θειούχων ορυκτών σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον στήλης. Τα τελευταία έτη, η μέθοδος έχει υιοθετηθεί και στην εκχύλιση των μεταλλευμάτων χαλκού και ειδικότερα στην εκχύλιση του χαλκοπυρίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας θερμοφίλους μικροοργανισμούς.

Μετά τον εμπλουτισμό με συμβατικές μεθόδους, τυπικά επίπλευση, το συμπύκνωμα επικαλύπτει ένα πέτρωμα, ή υπόστρωμα, το οποίο μπορεί να είναι αδρανές πέτρωμα ή υλικό χαμηλού θείου. Το υπόστρωμα είναι στενής κοκκομετρικής κατανομής, τυπικά στην περιοχή των 6 έως 20 mm, και το συμπύκνωμα δημιουργεί ένα επικαλυπτικό στρώμα πάχους 1 χιλιοστού στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η αναλογία του αδρανούς πετρώματος προς το συμπύκνωμα είναι τυπικά από 5:1 έως 10:1. Η επικάλυψη εφαρμόζεται με ψεκασμό του πολφού συμπυκνώματος μετά από πάχυνση στο αδρανές πέτρωμα όπως εκφορτώνεται από τη μεταφορική ταινία στον σωρό. Η υδροφοβική φύση του συμπυκνώματος καταλήγει στην δημιουργία ενός λεπτού φιλμ, σχετικά ομοιόμορφης επικάλυψης στην επιφάνεια του αδρανούς. Η προσκολλημένη επικάλυψη δεν ξεπλένεται από τον σωρό με την εφαρμογή διαλύματος εκχύλισης ή ακόμα και με την βαριά βροχή. Το σχετικά ομοιόμορφο μέγεθος του αδρανούς πετρώματος δημιουργεί μεγάλα κενά μέσα στο σωρό, προσφέροντας πολύ χαμηλή αντίσταση στη ροή του αέρα και ροή του διαλύματος. Ένας ανεμιστήρας χαμηλής πίεσης τροφοδοτεί με αέρα τον σωρό δια μέσου ενός συστήματος με διάτρητους σωλήνες που είναι τοποθετημένοι στη βάση του. Ο ρυθμός ροής του αέρα ρυθμίζεται για να ελέγχει την θερμοκρασία μέσα στον σωρό στην βέλτιστη περιοχή για την δραστηριότητα των βακτηρίων. Ο αέρας επίσης παρέχει το απαιτούμενο οξυγόνο για τις αντιδράσεις της οξειδωσης. Η εικόνα 4.3.1 επεξηγεί την μέθοδο της επικάλυψης.



Εικόνα 4.3.1: Μέθοδος επικάλυψης

(ΚΟΗΡ, 1997)

Τα μεγάλα κενά, συνδυασμένα με την λεπτή στρώση του συμπυκνώματος, δημιουργούν ιδανικές συνθήκες για την βιοοξείδωση. Οι κόκκοι των θειούχων ορυκτών είναι συνεχώς εκτεθειμένοι στην προς τα κάτω ροή του διαλύματος, και στην αντίθετου ρεύματος ροή του αέρα. Αυτό οδηγεί στην αποτελεσματική μεταφορά του οξυγόνου και στον υψηλό ρυθμό οξείδωσης. Τυπικά, η οξείδωση του συμπυκνώματος ολοκληρώνεται μεταξύ των 30 και 60 ημερών. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με ένα σωρό μεταλλεύματος όπου είναι κοινή μια διάρκεια οξείδωσης μεταξύ των 200 έως 300 ημερών.

Ιδανικά, το συμπύκνωμα των θειούχων επικαλύπτεται πάνω σε ένα φτωχό θειούχο υλικό το οποίο διαφορετικά θα έπρεπε να αποτίθεται ως απόρριμμα. Η δραστηριότητα των βακτηρίων στην επικάλυψη του συμπυκνώματος είναι επίσης αποτελεσματική στην οξείδωση των θειούχων ορυκτών μέσα στο υπόστρωμα, παράγοντας πρόσθετες μεταλλομονάδες προς ανάκτηση. Αυτό μπορεί να επιτρέψει τη μεταφορά υλικού φτωχότερου από την οικονομική περιεκτικότητα (cut off grade) στο οικονομικό απόθεμα. Μία εναλλακτική λύση είναι να χρησιμοποιηθεί ένα κοσκινισμένο και ταξινομημένο μέρος του μεταλλεύματος ως αδρανές μέσο. Το υπόλοιπο του μεταλλεύματος είναι λειοτριβημένο και επιπλεύσαν, παράγοντας έτσι το συμπύκνωμα το οποίο θα επικαλύψει το αδρανές κλάσμα. Εάν χρησιμοποιείται το στείρο πέτρωμα ως

αδρανές υλικό, μπορεί να είναι διαχωρισμένο από το οξειδωμένο συμπύκνωμα με πλύσιμο και κοσκίνισμα, και ανακυκλωμένο για επικάλυψη με φρέσκο συμπύκνωμα.

Οι ακόλουθες διεργασίες επεξεργασίας εξαρτώνται από τον σκοπό της διεργασίας βιοοξειδωσης.

Στην επεξεργασία των μεταλλευμάτων δυσκατέργαστου χρυσού, οι μεταλλικές αξίες παραμένουν στο στερεό υπόλειμμα, το οποίο απομακρύνεται από τη βάση του σωρού για περαιτέρω επεξεργασία. Στην επεξεργασία του χαλκού και άλλων βασικών θειούχων μεταλλευμάτων, το μέταλλο διαλυτοποιείται και ανακτάται από το διάλυμα της εκχύλισης, ενώ το υπόλειμμα παραμένει στο σωρό. Για μεταλλεύματα δυσκατέργαστου χρυσού χρησιμοποιείται επαναχρησιμοποιούμενη βάση σωρού με το οξειδωμένο υλικό να ξεφορτώνεται και τη βάση να ξαναχρησιμοποιείται. Αντίθετα, για τον χαλκό και άλλα βασικά μέταλλα, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μία μόνιμη βάση. (KOH, 1997)

4.4 Ανάπτυξη διαγράμματος ροής

Η προσαρμοστικότητα της μεθόδου επιτρέπει στον χρήστη να λαμβάνει υπ' όψιν του πολλές διαφοροποιήσεις σε συμβατικά διαγράμματα ροής για να βελτιστοποιήσει τη βιοοξείδωση ενός συγκεκριμένου μεταλλεύματος.

Η εκλογή του βέλτιστου διαγράμματος ροής μπορεί να εξαρτάται από πολλές συνιστώσες συμπεριλαμβανομένων των κατωτέρω:

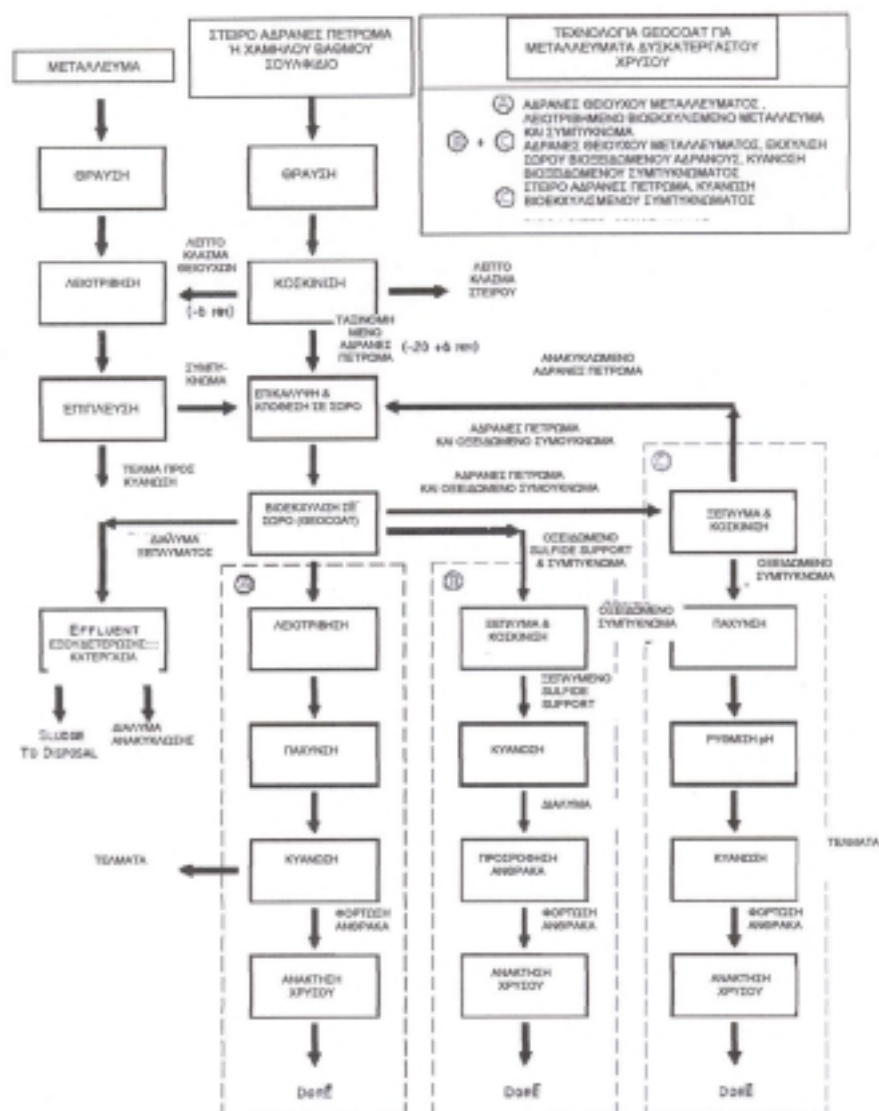
- Περιεκτικότητα του μεταλλεύματος
- Ορυκτολογία και χημικά χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος
- Εάν επιδέχεται εμπλουτισμό
- Βαθμός ανακτησιμότητας με απ' ευθείας κυάνωση
- Εάν επιδέχεται βιοοξείδωση
- Διαθεσιμότητα του στείρου υλικού για χρήση ως αδρανές πέτρωμα
- Διαθεσιμότητα νερού και ποιότητα αυτού
- Άλλες λεπτομέρειες όπως προϋπάρχουσες εγκαταστάσεις

Το σχήμα 4.4.1 δείχνει εμφανώς μερικές από τις επιλογές για την επεξεργασία των θειούχων μεταλλευμάτων δυσκατέργαστου χρυσού χρησιμοποιώντας την μέθοδο.

Το στείρο ή το αδρανές πέτρωμα λειοτριβείται και κοσκινίζεται σε ένα κοκκομετρικό μέγεθος για χρήση ως αδρανές μέσο. Το μετάλλευμα υπόκειται λειοτρίβηση και επίπλευση για την παραγωγή ενός συμπυκνώματος το οποίο επικαλύπτεται πάνω στο αδρανές. Το επικαλυμμένο αδρανές αποτίθεται στον σωρό και εκεί υπόκειται σε βιοοξειδωση. Όταν η βιοοξειδωση έχει προχωρήσει στην απαιτούμενη έκταση, ο σωρός εκφορτώνεται για περαιτέρω επεξεργασία. Στην επιλογή Α, το αδρανές πέτρωμα και η επικάλυψή του αλέθονται και εκχυλίζονται σε ένα συμβατικό κύκλωμα κυάνωσης (Carbon In Leach) για την ανάκτηση χρυσού και αργύρου. Σημαντικά οικονομικά πλεονεκτήματα μπορεί να έχει η χρήση ως αδρανούς μέσου ενός χαμηλής ποιότητας θειούχου υλικού το οποίο διαφορετικά θα απορριπτόταν. Μπορούν να ανακτηθούν επιπλέον μεταλλομονάδες απ' αυτό το υλικό με χαμηλό ή καθόλου επιπρόσθετο κόστος.

Στην επιλογή Β, η οξειδωμένη επικάλυψη ξεπλένεται από το επικαλυμμένο αδρανές πέτρωμα χρησιμοποιώντας ένα περιστροφικό κόσκινο ή ένα δονούμενο κόσκινο. Το οξειδωμένο συμπύκνωμα στη συνέχεια φορτώνεται σε νέο σωρό προς κυάνωση ή σε δοχεία για συμβατική κυάνωση, όπως φαίνεται στην περίπτωση C.

Η περίπτωση C αφορά στην ανακύκλωση του αδρανούς μέσου, απ' όπου το οξειδωμένο συμπύκνωμα απογυμνώνεται για κυάνωση. Το αδρανές πέτρωμα ανακυκλώνεται για επικάλυψη με φρέσκο συμπύκνωμα. Για να αντισταθμισθούν απώλειες οι οποίες έχουν προέλθει από διάβρωση, απαιτούνται μικρές ποσότητες νέου αδρανούς πετρώματος. (KOH, 1997)



Σχήμα 4.4.1: Μερικές από τις επιλογές για την επεξεργασία των θειούχων μεταλλευμάτων δυσκατέργαστου χρυσού χρησιμοποιώντας την μέθοδο. (KOHR, 1997)

4.4.1 Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας

Στην επεξεργασία των θειούχων μεταλλευμάτων δυσκατέργαστου χρυσού, η μέθοδος ξεπερνά πολλά από τα εμπόδια των ήδη υπάρχουσών διαδικασιών οξείδωσης, και προσφέρει ευδιάκριτα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με αυτές, όπως απλότητα, ευελιξία, και χαμηλά κόστη σε συνδυασμό με ανακτήσεις χρυσού συγκρίσιμες με εκείνες που έχουν επιτευχθεί από τις καθιερωμένες μεθόδους.

Χαμηλότερα κόσθη κεφαλαίου – λόγω της απουσίας πολύπλοκου εξοπλισμού και εξωτικών υλικών κατασκευής, μία εγκατάσταση μπορεί να κατασκευαστεί με σημαντικά χαμηλότερα κόσθη από όη τα εργοστάσια που είναι βασισμένα σε ανταγωνιστικές τεχνολογίες.

Χαμηλότερα κόσθη λειτουργίας – χαμηλές απαιτήσεις για λειτουργία και αμοιβές προσωπικού, χαμηλή απαίτηση ενέργειας, και απλή συντήρηση, συνδυασμένα μπορούν να κρατήσουν τα κόσθη λειτουργίας σημαντικά κάτω από εκείνα της φρύξης, της οξείδωσης υπό πίεση και της βιοοξείδωσης αναδευόμενων δοχείων. (KOHR, 1997)

- Ταχεία εφαρμογή του έργου – λόγω της απλότητας του εξοπλισμού που απαιτείται, ένα έργο μπορεί να τεθεί σε εφαρμογή σε πολύ λιγότερο χρόνο απ' όη θα απαιτηθεί για ένα έργο βασισμένο σε μία ανταγωνιστική μέθοδο.
- Ανεκτικότητα στις αλλαγές της τροφοδοσίας – μπορεί να ανεχθεί μεγάλες αποκλίσεις στις τιμές του θείου της τροφοδοσίας και του συμπυκνώματος, σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους όπου ο βαθμός του θείου πρέπει να ελεγχθεί σε περιορισμένα όρια.
- Εφαρμοσιμότητα και στα δύο χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας μεταλλεύματα – μπορεί να είναι η μοναδική επιλογή για τα φτωχά μεταλλεύματα.
- Απλότητα - χρησιμοποιεί καθιερωμένες διεργασίες και απλό, συμβατικό εξοπλισμό, λειτουργώντας σε ατμοσφαιρική πίεση και κοντά στην ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Η διαδικασία απαιτεί το ελάχιστο από ειδικευμένο εργαστηριακό εξοπλισμό και είναι ιδανική για απόμακρες τοποθεσίες με περιορισμένες υποδομές.
- Ασφάλεια – η διαδικασία δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες ή πιέσεις, κάνοντάς τη ασφαλέστερη από την φρύξη ή την οξείδωση υπό πίεση.
- Προσαρμοστικότητα – ανεκτές αλλαγές στην τροφοδοσία, δεν υφίσταται σοβαρές επιπτώσεις από διακοπές ηλεκτρικής ενέργειας, ανεπάρκεια εξοπλισμού, ή άλλες διακοπές.
- Επέκταση – μία εγκατάσταση μπορεί εύκολα να επεκταθεί, προσφέροντας την ευκαιρία να αναβληθούν έξοδα κεφαλαίου, έως ότου ξεκινήσει η ταμιακή ροή.

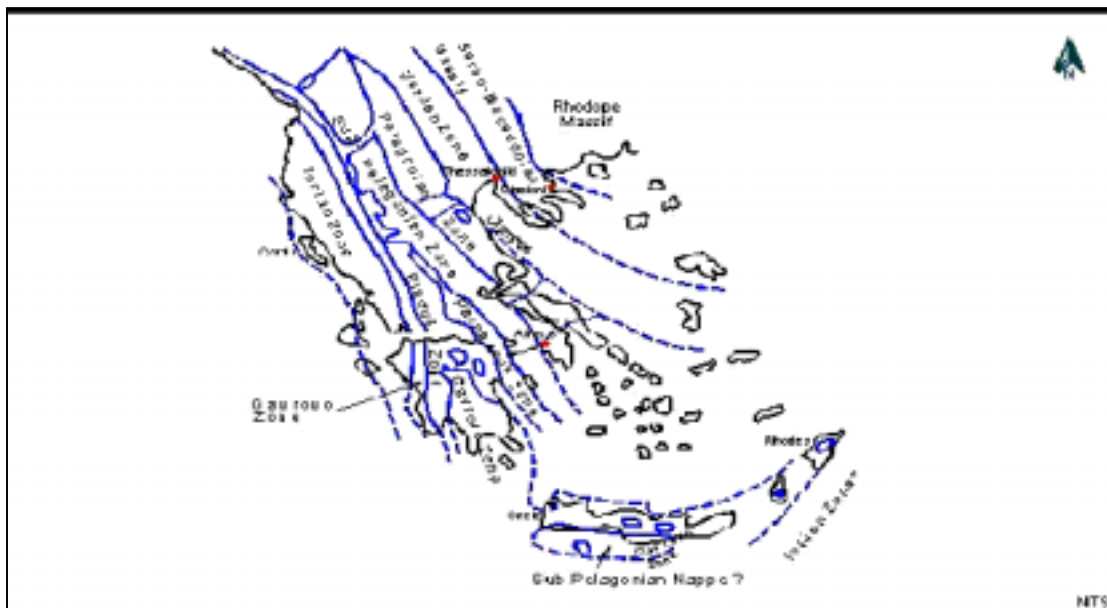
(KOHR, 1997)

ΜΕΡΟΣ 2^ο
ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΧΡΥΣΟΥ ΣΤΗ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

5.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ & ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

Η μεταλλοφορία που απαντάται στις ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΤΡΑΤΩΝΙΟΥ (ΜΕΣ) κατατάσσεται στην κατηγορία των συμπαγών κοιτασμάτων μολύβδου (Pb) ψευδαργύρου (Zn) αργύρου Ag υδροθερμικής αντικατάστασης. Και στα δύο κοιτάσματα του Μαντέμ Λάκκου και των Μαύρων Πετρών περιέχεται χρυσός, ο οποίος απαντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο κοίτασμα των Μαύρων Πετρών. Με βάση τα ιστορικά στοιχεία παραγωγής, η συνολική ποσότητα μεταλλεύματος που έχει εξορυχθεί από την περιοχή ανέρχεται σε περίπου 20 Mt, από τα οποία τα 4 Mt προήλθαν από το μεταλλείο των Μαύρων Πετρών ενώ τα υπόλοιπα από τον Μαντέμ Λάκκο και την περιοχή Σεβαλιέ. Ο χρυσός που περιέχεται στο μέταλλευμα δεν έχει ανακτηθεί ποτέ ωστόσο η αξία του σε συγκεντρώσεις έως και 1,5 g/t είναι πληρωτέα στο συμπύκνωμα Pb.

Η μεταλλογενετική περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής, στην οποία εντάσσεται η ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου, δομείται γεωλογικά κύρια από τα κρυσταλλοσχιστώδη Παλαιοζωικά πετρώματα της Σερβομακεδονικής Μάζας μέσα στην οποία εντοπίζονται και νεώτερες πυριγενείς διεισδύσεις του Τριτογενούς. Γειτονικές προς τη Σερβομακεδονική είναι η Μάζα της Ροδόπης προς Β και η Περιροδοπική προς Δ. (**ΣΧΗΜΑ 5.1**).



Σχήμα 5.1: Γεωλογική δομή της Ελλάδας

Η Σερβομακεδονική κρυσταλλοσχιστώδης μάζα στην περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής υποδιαιρείται στα Α στον σχηματισμό Κερδυλλίων, στον οποίο εντάσσεται η ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου και στον υπερκείμενο σχηματισμό Βερτίσκου στα Δ. Η επαφή μεταξύ των δύο παραπάνω σχηματισμών, αν και δύσκολα εντοπίζεται, εντούτοις κατά θέσεις διαπιστώνεται, ότι πρόκειται για μια μείζονα ρηγματογενή ζώνη (ρήγμα / επώθηση Στρατωνίου-Βαρβάρας).

Οι ΜΕΣ ανήκουν στο σχηματισμό των Κερδυλλίων. Όπως φαίνεται στο γεωλογικό χάρτη του **ΣΧΗΜΑΤΟΣ 5.1**. Οι ΜΕΣ βρίσκονται στη ζώνη επαφής του σχηματισμού Κερδυλλίων με το σχηματισμό Βερτίσκου, που καθορίζεται από το παραπάνω ρήγμα / επώθηση Στρατωνίου - Βαρβάρας. Συνεπώς η ευρύτερη περιοχή των ΜΕΣ γεωλογικά δομείται από τα πετρώματα και των δύο ανωτέρω σχηματισμών.

Ο σχηματισμός Κερδυλλίων συνίσταται από βιοτιτικό γνεύσιο με ενστρώσεις κεροστιλβικού γνεύσιου, αμφιβολιτών και μαρμάρου, ενώ ο υπερκείμενος σχηματισμός του Βερτίσκου αποτελείται κυρίως από διμαρμαρυγιακό γνεύσιο με παρεμβολές διμαρμαρυγιακών σχιστόλιθων και βιοτιτικών γνεύσιων. Στο σχηματισμό του Βερτίσκου συχνά συναντάται η ακολουθία των μεταβασικών (γάββροι, διαβάσες) και μεταϋπερβασικών (δουνίτες, χαρτζβουργίτες, πυρόξενοι) πετρωμάτων. Τα ανθρακικά πετρώματα Μεσοζωικής ηλικίας, που απαντώνται στο σχηματισμό του Βερτίσκου θεωρείται, ότι ανήκουν στην Περιοδοτική Ζώνη και έχουν τεκτονικά τοποθετηθεί στην

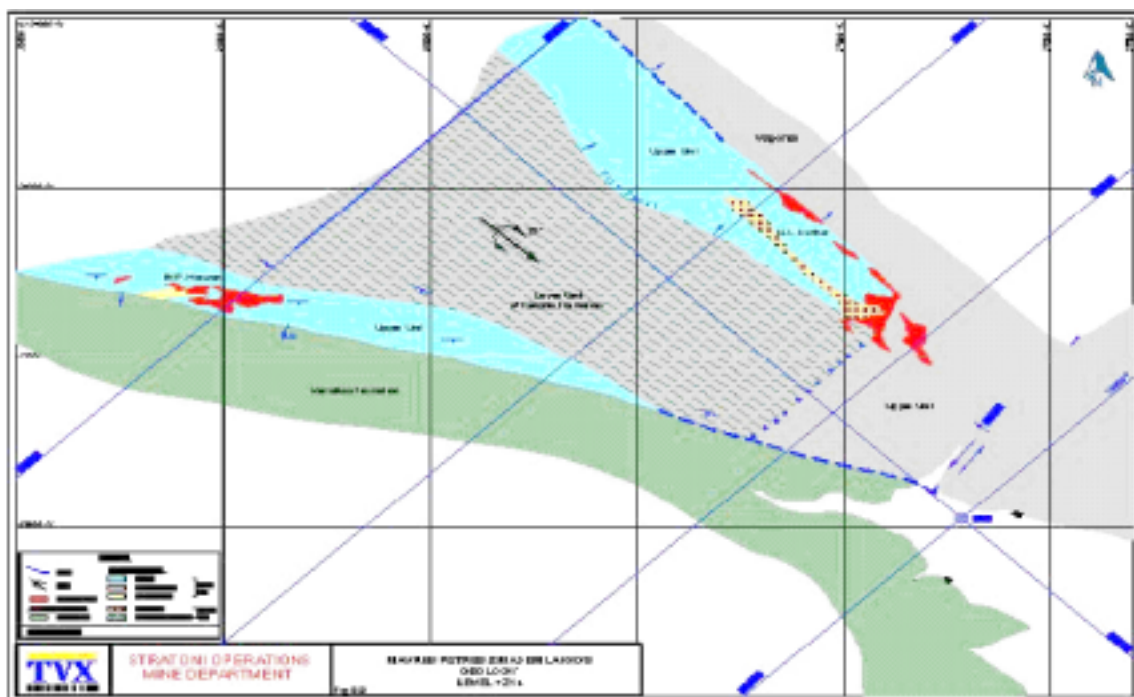
περιοχή μέσω της αλπικής ορογένεσης. Γενικά, τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Σερβομακεδονικής Μάζας λόγω των Αλπικών πτυχώσεων και της Νεοτεκτονικής δραστηριότητας είναι έντονα κατακερματισμένα από συστήματα επωθήσεων, ρηγμάτων και κατακλάσεων.

Οι νεότερες αποθέσεις στην ευρύτερη περιοχή μελέτης είναι Πλειστοκαινικής-Ολοκαινικής ηλικίας και εντοπίζονται κύρια στις πεδινές περιοχές Ολυμπιάδας, Στρατωνίου και Κοκκινόλακκα .

Το υπέδαφος της ΒΑ Χαλκιδικής φιλοξενεί σημαντικά κοιτάσματα: τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα στο Μαντέμ Λάκκο και τις Μαύρες Πέτρες, τα χρυσοφόρα θειούχα μεταλλεύματα Ολυμπιάδας και το κοιτάσμα πορφυρικού χαλκού - χρυσού στις Σκουριές Μεγάλης Παναγιάς. (Παπαντώνης, 2003)

5.1.1 Γεωλογική δομή κοιτασμάτων ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ – ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

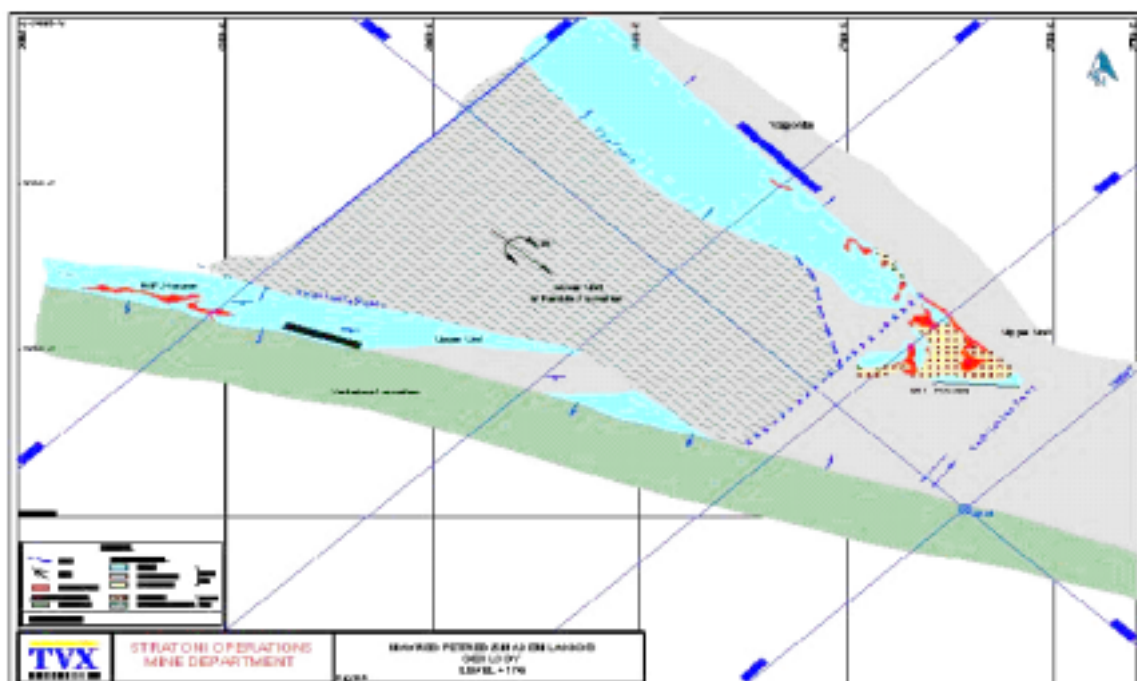
Η μεταλλοφορία μικτών θειούχων στην περιοχή Μαντέμ Λάκκου – Μαύρων Πετρών εντοπίζεται κατά μήκος αντικλίνου με άξονα ΒΔ-ΝΑ και ακολουθεί γενικά το ρήγμα-επώθηση Στρατωνίου-Βαρβάρας, που έχει παράταξη ΒΔ.Δ-ΝΑ.Α. Ανήκει στην κατηγορία των υδροθερμικών κοιτασμάτων αντικατάστασης, μέσης έως χαμηλής θερμοκρασίας (μεσο-υποθερμικού τύπου). Γενικά, τα μεταλλοφόρα σώματα είναι στρωματοειδή και φιλοξενούνται εντός των οριζόντων του μαρμάρου του ανώτερου σχηματισμού των Κερδυλλίων. Εκτιμάται ότι αυτή η ζώνη μεταλλοφορίας, η οποία αναφέρεται συχνά και ως ζώνη Στρατωνίου-Πιάβιτσας, είχε συνολικό δυναμικό σε μικτά θειούχα μεταλλεύματα, πριν από την εκμετάλλευση, της τάξεως των 25 Mt. Οι τύποι μικτής θειούχου μεταλλοφορίας που απαντώνται στην περιοχή είναι η συμπαγής, η διάσπαρτη και αυτή της μορφής πλήρωσης ανοιχτών εγκοίλων, τύπου breccia δηλ. λατύπες μεταλλεύματος θειούχων ορυκτών και εξαλλοιωμένου απλίτη ή μαρμάρου, προερχόμενη από ρηξιγενή τεκτονική δραστηριότητα ή/και φαινόμενα καρστικοποίησης. Τα πετρώματα του ανώτερου σχηματισμού των Κερδυλλίων έχουν πτυχωθεί εντός ενός αντικλίνου, το οποίο είναι γνωστό και ως αντίκλινο των Κερδυλλίων. Το αντίκλινο αυτό έχει άξονα διεύθυνσης ΑΝΑ-ΔΝΔ, με βύθιση προς τα ΝΑ (ίδε **ΣΧΗΜΑΤΑ 5.2** έως **5.4**).



ΣΧΗΜΑ 5.3: Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου-Μαύρων Πετρών.

Γεωλογικός χάρτης επιπέδου +214

(Παπαντώνης, 2003)



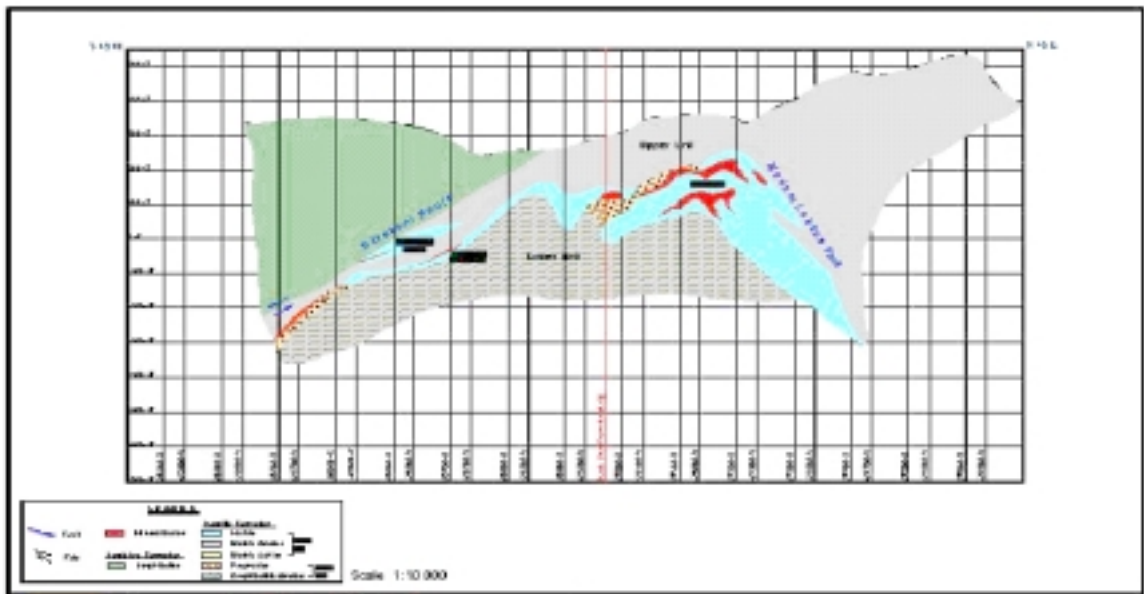
ΣΧΗΜΑ 5.4: Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου-Μαύρων Πετρών.

Γεωλογικός χάρτης επιπέδου +176

(Παπαντώνης, 2003)

Το αντίκλινο των Κερδυλλίων οριοθετείται στα βόρεια από τον αμφιβολιτικό γνεύσιο και στα νότια από το ρήγμα του Στρατωνίου. Το ρήγμα του Στρατωνίου αποτελεί το διαχωριστικό όριο μεταξύ του σχηματισμού των Κερδυλλίων (υποκείμενος) και του νεότερου σχηματισμού του Βερτίσκου (υπερκείμενου).

Τα μεταλλοφόρα σώματα του Μαντέμ Λάκκου (Madem Lakkos Horizon, MLH) βρίσκονται όλα στον ίδιο ορίζοντα μαρμάρου. Η μεταλλοφορία του Μαντέμ Λάκκου ακολουθεί την γεωμετρία του κυρίως αντικλίνου, με διεύθυνση ΑΝΑ-ΔΒΔ και βύθιση προς τα ΝΑ. Στο κεντρικό τμήμα του κοιτάσματος του Μαντέμ Λάκκου, κοντά στον άξονα του αντικλίνου, τα μεταλλοφόρα σώματα είναι υπο-οριζόντια, ενώ μακριά από την κεντρική περιοχή, τα μεταλλοφόρα σώματα βαθύνουν απότομα, προσεγγίζοντας τις άκρες του αντικλίνου (ίδε **ΣΧΗΜΑ 5.5**). Ο ορίζοντας του μαρμάρου εντός του οποίου φιλοξενείται η μεταλλοφορία του Μαντέμ Λάκκου θεωρείται ότι είναι ο στρωματογραφικά κατώτερος από τους δύο οριζόντες μαρμάρων. Στα κοιτάσματα του κεντρικού τμήματος συγκαταλέγονται οι τομείς III, IV, Ζεστά, VI, VIII και V, ενώ τα βαθύτερα κοιτάσματα όπως οι τομείς Vb και ο κατώτερος V, βρίσκονται στο νότιο άκρο του αντικλίνου. Οι ζώνες μεταλλοφορίας που φιλοξενούνται εντός του κατώτερου οριζοντα μαρμάρου συνίστανται από ακανόνιστους φακούς σιδηροπυρίτη, γαληνίτη και σφαλερίτη. Κάτω από τον ορίζοντα μεταλλοφορίας του Μαντέμ Λάκκου βρίσκεται ο αμφιβολιτικός γνεύσιος, ο οποίος αποτελεί και τον πυρήνα του αντικλίνου.

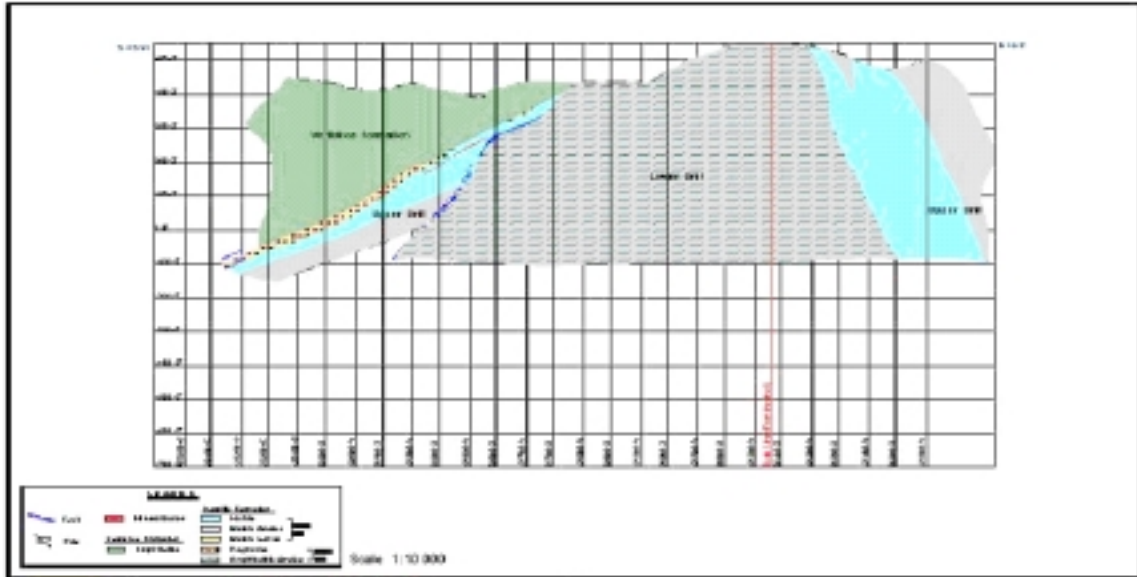


ΣΧΗΜΑ 5.5 Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου-Γεωλογική τομή 10440-T

Το νότιο άκρο αυτού του αντικλίνου βρίσκεται κάτω από το ρήγμα του Στρατωνίου και περιλαμβάνει την ανατολική και βαθιά επέκταση των τομέων V και VB. Αυτοί οι τομείς παρουσιάζουν μεγαλύτερη βύθιση, με βύθισμα 25° - 65° ΝΔ και διεύθυνση ΒΔ. Ο τομέας Vb εμφανίζεται να έχει την μεγαλύτερη συνέχεια, με μέσο πλάτος 8m και μήκος εμφάνισης 70-200m.

Η μεταλλοφορία στην περιοχή των Μαύρων Πετρών συνίσταται από φακούς Pb-Zn-Ag, εντοπίζεται κατά μήκος του ρήγματος Στρατωνίου – Βαρβάρας και εντός του ορίζοντα του μαρμάρου, που έχει διεύθυνση Ανατολή – Δύση και κλίση 35° προς Νότο. Όπως και στον τομέα Vb, ο ορίζοντας των Μαύρων Πετρών καταλαμβάνει το νοτιότερο άκρο του αντικλίνου. Το μεταλλοφόρο σώμα των Μαύρων Πετρών είναι ουσιαστικά ένα ενιαίο στρωματοειδές σώμα που φιλοξενείται εντός του στρωματογραφικά ανώτερου από τους δύο ορίζοντες μαρμάρου, κοντά στην επαφή του μαρμάρου με τον υπερκείμενο τεκτονικό αμφιβολίτη, ο οποίος στην επαφή του με την μεταλλοφορία παρουσιάζεται έντονα εξαλλοιωμένος, καολίνης (ίδε **ΣΧΗΜΑ 5.6**). Η θειούχος μεταλλοφορία συνδέεται γενετικά με τους απλίτες της περιοχής, που είναι έντονα σερικιτιωμένοι-καολινιτοποιημένοι λεπτόκοκκοι έως μεσόκοκκοι πηγματίτες. Το μάρμαρο μέσα στο οποίο αναπτύσσεται το κοίτασμα είναι παχυστρωματώδες, χονδρόκοκκο, γαλαζωπό ή λευκό, τοπικά δολομιτιωμένο και κατακερματισμένο, ενίοτε δε αποκαρστωμένο. Κάτω από τον ορίζοντα των μαρμάρων έχουμε τους γνευσίους της στρώσης, κυρίως αμφιβολιτικούς και τοπικά σχιστόλιθους. Απλιτικές και πηγματιτικές φλέβες ποικίλου μεγέθους

διασχίζουν τα παραπάνω μεταμορφωμένα πετρώματα. Τη μεταλλοφορία συνοδεύει η έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση των απλιτών, πηγματιτών, αμφιβολιτών και των τμημάτων των γειτονικών γνευσίων που έχουν εξαλλοιωθεί σε μορφή καολίνη.



ΣΧΗΜΑ 5.6 Μεταλλείο Μαύρων Πετρών-Γεωλογική τομή 11700-Τ

Ο τομέας «Μορφούλι» βρίσκεται υπό έρευνα. Ο τομέας αυτός βρίσκεται επίσης στο νότιο άκρο του αντικλίνου των Κερδυλλίων, πολύ κοντά στο ρήγμα του Στρατωνίου. Δεδομένου ότι οι μεταλλοφόροι ορίζοντες του Μαντέμ Λάκκου και των Μαύρων Πετρών θεωρούνται ότι ανήκουν σε διαφορετικούς ορίζοντες μαρμάρων, δεν είναι σαφές σε ποιόν ορίζοντα μαρμάρου ανήκει ο τομέας του «Μορφούλι». Με βάση τα τελευταία στοιχεία γεωτρητικής έρευνας στην περιοχή, έχουν προσδιοριστεί 5 παράλληλοι φακοί / λατύπες μεταλλεύματος θειούχων ορυκτών εντός εξαλλοιωμένου απλίτη και μαρμάρου. Οι συγκεντρώσεις του περιεχομένου χρυσού είναι παρόμοιες με αυτές των Μαύρων Πετρών. (Παπαντώνης, 2003)

5.1.2 Στρωματογραφία ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ – ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

Στρωματογραφικά στην περιοχή των ΜΕΣ διακρίνονται δύο (2) επιμέρους ορίζοντες. Ο ανώτερος και νεώτερος ορίζοντας των αμφιβολιτών, ο οποίος αποτελεί τμήμα της σειράς του Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής Ζώνης και ο κατώτερος ορίζοντας, ο οποίος αποτελείται από τα μάρμαρα, τους γνευσίους

και τους σχιστολίθους και ανήκουν στη σειρά των Κερδυλλίων της Σερβομακεδονικής Ζώνης. Η μεταξύ τους επαφή καθορίζεται από μία τεκτονική διαταραχή, το ρήγμα Στρατωνίου – Βαρβάρας, κατά μήκος του οποίου αναπτύσσεται η μεταλλοφορία μεικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Η ηλικία όλων των παραπάνω μεταμορφωμένων σχηματισμών είναι Παλαιοζωική, ενώ οι απλιτικές και πηγματιτικές φλέβες που διασχίζουν τα μεταμορφωμένα πετρώματα είναι πολύ νεώτερης ηλικίας, Τριτογενούς.

Τέλος, επί των αμφιβολιτών και αμφιβολιτικών σχιστολίθων αναπτύσσεται στην επιφάνεια του εδάφους στην περιοχή της Στρατονίκης εδαφικός μανδύας μικρού πάχους (λίγα μέτρα) που έχει σχηματισθεί από τη μηχανική, χημική και οργανική αποσάθρωσή τους. Η σύστασή του είναι αμμοαργιλλώδης έως αργιλοαμμώδης και κατατάσσεται στα ερυθρά-φαιά μεσογειακά εδάφη. (Παπαντώνης, 2003)

5.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ – ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

Η μεταλλοφορία στην περιοχή των Μεταλλείων Μάντεμ Λάκκου - Μαύρων Πετρών εξελίσσεται από τα ανώτερα προς τα κατώτερα επίπεδα από μεταλλοφορία μαγγανιούχων οξειδίων (ανώτερα επίπεδα περιοχής Μαύρων Πετρών), σε μεταλλοφορία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων B.P.G. (ενδιάμεσα επίπεδα περιοχής Μαύρων Πετρών και Μάντεμ Λάκκου) και τέλος σε μεταλλοφορία μεταμόρφωσης εξ επαφής μικτών θειούχων μεταλλευμάτων B.P.G. και ακολούθως σιδηροπυρίτη μέσα σε skarn πλούσιο σε ασβέστιο (κατώτερα επίπεδα περιοχής Μάντεμ Λάκκου).

Όπως προαναφέρθηκε, οι τύποι μικτής θειούχου μεταλλοφορίας, που απαντώνται στα Μεταλλεία των Μ.Ε.Σ. είναι η συμπαγής, η διάσπαρτη, της μορφής πλήρωσης ανοιχτών εγκοίλων, τύπου breccia (δηλ. λατύπες μεταλλεύματος θειούχων ορυκτών και εξαλλοιωμένου απλίτη ή μαρμάρου, προερχόμενη από ρηξιγενή τεκτονική δραστηριότητα ή/και φαινόμενα καρστικοποίησης) και μεταλλοφορία μεταμόρφωσης επαφής (τύπου skarn με γρανάτη και επίδοτο).

Η μικτή θειούχα μεταλλοφορία των Μεταλλείων Μαντέμ Λάκκου και Μαύρων Πετρών συνίσταται κυρίως από σιδηροπυρίτη, γαληνίτη και σφαλερίτη. Δευτερεύοντα ορυκτά είναι οι: αρσеноπυρίτης, τετραεδρίτης, χαλκοπυρίτης,

βουρνοτίτης, μπουλανζερίτης, μαρκασίτης, πυρροτίνης και εναργίτης. Μεταξύ των ορυκτών της στείρας παραγένεσης τα κυριότερα είναι ασβεστίτης, σερικίτης, χαλαζίας και ροδοχρωσίτης. Απαντάται επίσης χρυσός, γενικώς υπομικροσκοπικών διαστάσεων ($<1\mu\text{m}$).

Η διαφοροποίηση που διαπιστώνεται μεταξύ της μεταλλοφορίας που απαντάται στις Μαύρες Πέτρες σε σχέση με αυτή του Μαντέμ Λάκκου, είναι ότι η πρώτη έχει ιστό πιο λεπτοκρυσταλλικό. Η μέση σύσταση του κοιτάσματος του Μαντέμ Λάκκου είναι: *Ag 279 gr/t, Zn 12%, Pb 10,4%* ενώ των Μαύρων Πετρών είναι *Ag 179 gr/t, Zn 10,25%, Pb 7,62% και Au 5,8 gr/t*.

Τα κοιτάσματα των Μαύρων Πετρών και του Μαντέμ Λάκκου βρίσκονται εντός των διοικητικών ορίων του Δημοτικού Διαμερίσματος Στρατονίκης του Δήμου Σταγίων – Ακάνθου. Το υπόγειο μεταλλείο Μαύρων Πετρών βρίσκεται ανατολικά του οικισμού καθώς και κάτω από αυτόν ενώ του Μαντέμ Λάκκου βρίσκεται 2 km Δ των ορίων του οικισμού. Το σύνολο της περιοχής των ΜΕΣ αποτελεί μεταλλειοκτησία της TVX και ανήκει στις μεταλλευτικές παραχωρήσεις ΟΠ16 και ΟΠ25. (Παπαντώνης, 2003) .

5.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ

Η μέθοδος εκμετάλλευσης που εφαρμόζεται από τα τέλη της δεκαετίας του '80 μέχρι σήμερα στα υπόγεια μεταλλεία του Μ. Λάκκου και των Μ. Πετρών, είναι η «κατερχόμενη μέθοδος εναλλασσόμενων κοπών και λιθογομών υπό συνθήκες διευρυνόμενου μετώπου κατά την οπισθοχώρηση». Πρόσφατα άρχισαν να βρίσκουν εφαρμογή και ανερχόμενες μέθοδοι λιθογόμωσης.

Το εξορυσσόμενο μέταλλευμα και τα στείρα, μεταφέρονται από τις υπόγειες εγκαταστάσεις στην επιφάνεια με φορτωτές υπογείων και συνδυασμό διατάξεων ανέλκυσης και ηλεκτραμαξών. Από τις επιφανειακές εγκαταστάσεις φόρτωσης το μέταλλευμα με φορτηγά αυτοκίνητα μεταφέρεται στις εγκαταστάσεις Εμπλουτισμού του Στρατωνίου. Τα στείρα μεταφέρονται και αποτίθενται στον αντίστοιχο χώρο απόθεσης πλησίον του αναχώματος Καρακολίου. (Παπαντώνης, 2003)

5.4 ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΣΤΡΑΤΩΝΙΟΥ

Το συγκρότημα των Μεταλλείων βρίσκεται στην ΒΑ Χαλκιδική, περίπου 110 km Α της Θεσσαλονίκης. Η μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή ξεκινά από την αρχαιότητα και περιλαμβάνει την εκμετάλλευση κοιτασμάτων όπως έχει ήδη αναφερθεί θειούχων μεταλλευμάτων, ψευδαργύρου και αργυρούχου μολύβδου, σιδηρομεταλλευμάτων και μαγγανιούχων μεταλλευμάτων.

Οι Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Στρατωνίου (Μ.Ε.Σ.) αποτελούν την λειτουργούσα μονάδα για την εκμετάλλευση και κατεργασία των κοιτασμάτων μικτών θειούχων μεταλλευμάτων μολύβδου (Pb) και ψευδαργύρου (Zn) και περιλαμβάνουν:

Το *Υπόγειο Μεταλλείο Μαύρων Πετρών*, πλησίον του Δημοτικού Διαμερίσματος Στρατονίκης και το *Υπόγειο Μεταλλείο Μαδέμ Λάκκου* που βρίσκεται 2,0km Α-ΝΑ από τα όρια του Δημοτικού Διαμερίσματος Στρατονίκης και 2,0 km Δ των ορίων του Δημοτικού Διαμερίσματος Στρατωνίου. Στα Μεταλλεία αυτά πραγματοποιείται η εξόρυξη μικτών θειούχων μεταλλευμάτων.

Το *Εργοστάσιο Στρατωνίου* που βρίσκεται στα ΒΑ όρια του ομώνυμου Δημοτικού Διαμερίσματος και περιλαμβάνει δύο μονάδες εμπλουτισμού μεταλλεύματος για την παραγωγή των εμπορεύσιμων προϊόντων δηλ. συμπυκνωμάτων θειούχου μολύβδου (γαληνίτη) και θειούχου ψευδαργύρου (σφαλερίτη).

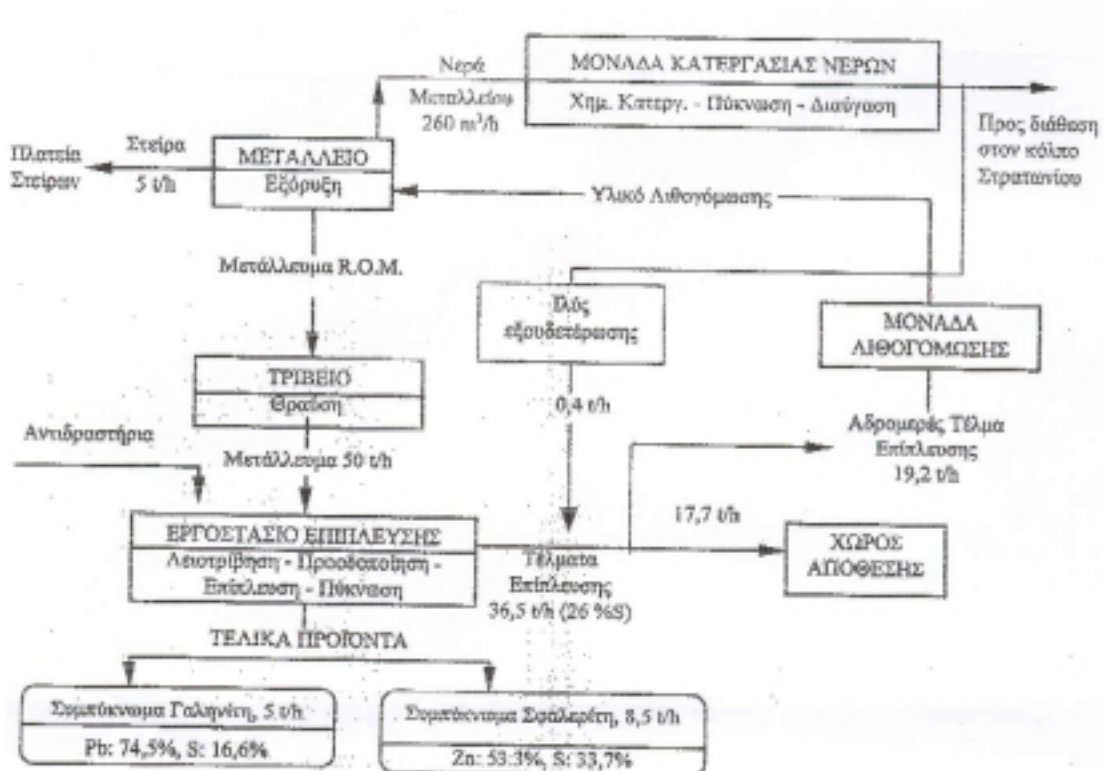
Τους Χώρους Απόθεσης στερεών αποβλήτων από την τρέχουσα παραγωγή των ΜΕΣ στους οποίους συμπεριλαμβάνονται τα αναχώματα Καρακόλι και Σεβαλιέ (χώροι απόθεσης στερεών τελμάτων), σωρός απόθεσης στείρων εξόρυξης στο Καρακόλι, και οι λίμνες Σεβαλιέ Νο. 1 και Νο. 2 (χώροι απόθεσης πολφού λεπτομερών τελμάτων και ιλύος εξουδετέρωσης). Στην ευρύτερη περιοχή των ΜΕΣ απαντούν και παλαιοί, εκτός λειτουργίας χώροι απόθεσης από την προγενέστερη μεταλλευτική δραστηριότητα (σωροί αποφρυγμάτων πυριτών, μαγγανιούχες σκωρίες κ.λ.π.)

Τις Βοηθητικές Εγκαταστάσεις στις οποίες συμπεριλαμβάνονται το Συγκρότημα Παραγωγής Πεπιεσμένου Αέρα, οι Μονάδες Λιθογόμωσης, τα

Ηλεκτροπαραγωγά Ζεύγη, τα Συνεργεία Συντήρησης, οι Αποθήκες, τα Γραφεία κ.λ.π.

Τις Εγκαταστάσεις Φόρτωσης Στρατωνίου στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οι πλατείες αποθήκευσης θειούχων συμπυκνωμάτων μολύβδου και ψευδαργύρου και οι εγκαταστάσεις φόρτωσής τους σε πλοία με σύστημα μεταφορικών ταινιών καθώς και αποβάθρα (σκάλα) φορτοεκφόρτωσης μικρών πλοίων. (TVX Hellas A.E., 2002).

Η ως άνω δραστηριότητα που αναπτύσσεται στις ΜΕΣ απεικονίζεται στο **Σχήμα 5.7.**



ΣΧΗΜΑ 5.7: Σχηματικό διάγραμμα κύριων φάσεων – εργασιών ΜΕΣ

(TVX Hellas A.E., 2002).

Η μονάδα του Στρατωνίου περιλαμβάνει το Τριβείο Μεταλλεύματος, τα Εργοστάσια Εμπλουτισμού Α΄ και Β΄ δυναμικότητας 50t/h το καθένα, το

σύστημα πύκνωσης – διήθησης προϊόντων συμπυκνωμάτων, το σύστημα διαχείρισης των τελμάτων και τη μονάδα κατεργασίας των νερών μεταλλείου. Από το 1996 βρίσκεται σε λειτουργία μόνον το Εργοστάσιο Εμπλουτισμού Α΄.

Στο κύκλωμα εμπλουτισμού το μετάλλευμα μετά από θραύση-λειοτρίβηση και προσθήκη αντιδραστηρίων, υφίσταται διαφορική επίπλευση. Έτσι διαχωρίζονται από το μετάλλευμα, ως συμπυκνώματα, τα περιεχόμενα ωφέλιμα μεταλλικά ορυκτά του γαληνίτη (PbS) και σφαλερίτη (ZnS).

Τα συμπυκνώματα του γαληνίτη (PbS) και σφαλερίτη (ZnS) μετά από πύκνωση και διήθηση, αποτίθενται σε ειδικά διαμορφωμένη, στεγασμένη πλατεία στην εγκατάσταση της Σκάλας Φόρτωσης, από την οποία φορτώνονται σε πλοία και εξάγονται σε μεταλλουργίες του εξωτερικού.

Από το τέλμα εμπλουτισμού αρχικά διαχωρίζεται το αδρομερές κλάσμα (+44 μm) που χρησιμοποιείται στα Μεταλλεία ως υλικό λιθογόμωσης, μετά από ανάμιξη με τσιμέντο και νερό. Η πλεονάζουσα ποσότητα αδρομερούς τέλματος, αξιοποιείται για την κατασκευή των χώρων απόθεσης τελμάτων ή / και αποτίθεται στο Καρακόλι.

Το λεπτομερές τέλμα αντλείται υπό μορφή πολφού και αποτίθεται εναλλακτικά στις δύο στεγανοποιημένες λίμνες τελμάτων Σεβαλιέ. Εκεί τα στερεά καθιζάνουν και το διαυγασμένο νερό ανακυκλώνεται στο Εργοστάσιο Εμπλουτισμού. Όταν οι λίμνες τελμάτων πληρωθούν, τα περιεχόμενα στερεά αφήνονται να συμπυκνωθούν και μεταφέρονται στο χώρο απόθεσης στερεών καταλοίπων, θέσεις Σεβαλιέ και Καρακόλι.

Τα υπόγεια νερά των Μεταλλείων οδηγούνται επί 24ώρου βάσης, με συνδυασμό άντλησης και βαρύτητας, στη μονάδα εξουδετέρωσης του Στρατωνίου. Εδώ, μετά από εξουδετέρωση με προσθήκη ασβεστολίθου και υδρασβέστου, τα νερά διέρχονται από διάταξη πυκνωτών και στη συνέχεια η διαυγής υπερροή, με ποιότητα που ικανοποιεί τα ισχύοντα όρια διάθεσης σε φυσικό αποδέκτη, διατίθεται στον όρμο του Στρατωνίου. Ο πολφός της εξουδετέρωσης αναμιγνύεται και συναποτίθεται με το λεπτομερές τέλμα του εμπλουτισμού στις λίμνες Σεβαλιέ. Νερά των Μεταλλείων που πληρούν τις προδιαγραφές ποιότητας βιομηχανικών αποβλήτων συλλέγονται με χωριστά δίκτυα και χρησιμοποιούνται για την κάλυψη αναγκών σε βιομηχανικό νερό των ΜΕΣ. (TVX Hellas A.E., 2002).

ΜΕΡΟΣ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Σκοπός της πιλοτικής στήλης βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη (FeS), αρσеноπυρίτη (FeAsS)

Το τεχνικό μέρος της παρούσης εργασίας περιλαμβάνει την εγκατάσταση και λειτουργία της πιλοτικής στήλης βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη σκοπός της οποίας ήταν η δοκιμή της μεθόδου **Βιοεκχύλισης σε σωρούς με επικάλυψη του συμπυκνώματος σε αδρανές υλικό (Geocoat)** σε ημιβιομηχανική κλίμακα μετά τα πρώτα επιτυχή εργαστηριακά τεστ βιοεκχύλισης του σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη. Αναλυτικότερα οι εργασίες που έγιναν αφορούσαν στα εξής:

- Στην επιβεβαίωση σε μία μεγαλύτερη κλίμακα των αποτελεσμάτων που αποκτήθηκαν στις εργαστηριακές δοκιμές.
- Παραγωγή μίας μεγαλύτερης ποσότητας συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (FeS₂), αρσеноπυρίτη (FeAsS) στο μέγεθος που απαιτείται για επικάλυψη
- Εγκατάσταση και συναρμολόγηση εξοπλισμού πιλοτικής μονάδας
- Δοκιμή επικάλυψης του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (FeS₂), αρσеноπυρίτη (FeAsS) πάνω στο αδρανές πέτρωμα.
- Μελέτη της πιλοτικής μονάδας βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη (FeS₂), αρσеноπυρίτη (FeAsS) και εξέταση της επίδρασης διαφορετικών παραγόντων. (Σταμπολιάδης, 1999)

6.2 Περιγραφή στήλης βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε περιγραφή της τεχνολογίας Βιοεκχύλιση σε σωρούς με επικάλυψη του συμπυκνώματος σε αδρανές υλικό (Geocoat). Στην παρούσα εργασία τα στάδια τα οποία ακολουθήθηκαν ήταν τα κάτωθι:

- Επικάλυψη του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη πάνω στο αδρανές πέτρωμα.

- Τοποθέτηση του επικαλυμμένου αδρανούς πετρώματος σε μία στήλη.
- Παροχή αέρα στη βάση της στήλης για να προσφέρει το απαιτούμενο οξυγόνο και CO_2 για την βακτηριακή καλλιέργεια, την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και την θερμική μεταφορά.
- Ψεκασμός διαλύματος νερού το οποίο καλείται διάλυμα τροφοδοσίας, στην κορυφή της στήλης το οποίο διοχετεύεται δια μέσου του επικαλυμμένου αδρανούς πετρώματος και παρέχει υγρασία και θρεπτικά στην καλλιέργεια βακτηρίων η οποία επιταγχύνει την οξείδωση των σιδηροπυρίτη, αρσενιοπυρίτη.
- Την στράγγιση του διαλύματος το οποίο καλείται διάλυμα απορροής και το οποίο μεταφέρει όλα τα παράγωγα της οξείδωσης, κυρίως δισθενή σίδηρο (Fe^{+2}) και τρισθενή σίδηρο (Fe^{+3}) , θειικό οξύ (H_2SO_4) και αρσενικό οξύ (H_3AsO_4).
- Την ανακύκλωση μέρους από το διάλυμα απορροής και την αποβολή του υπολοίπου μετά από εξουδετέρωση με υδροξείδιο του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] ή ανθρακικό ασβέστιο [CaCO_3]. (Σταμπολιάδης, 1999)

6.2.1 Συναρμολόγηση της πιλοτικής μονάδος

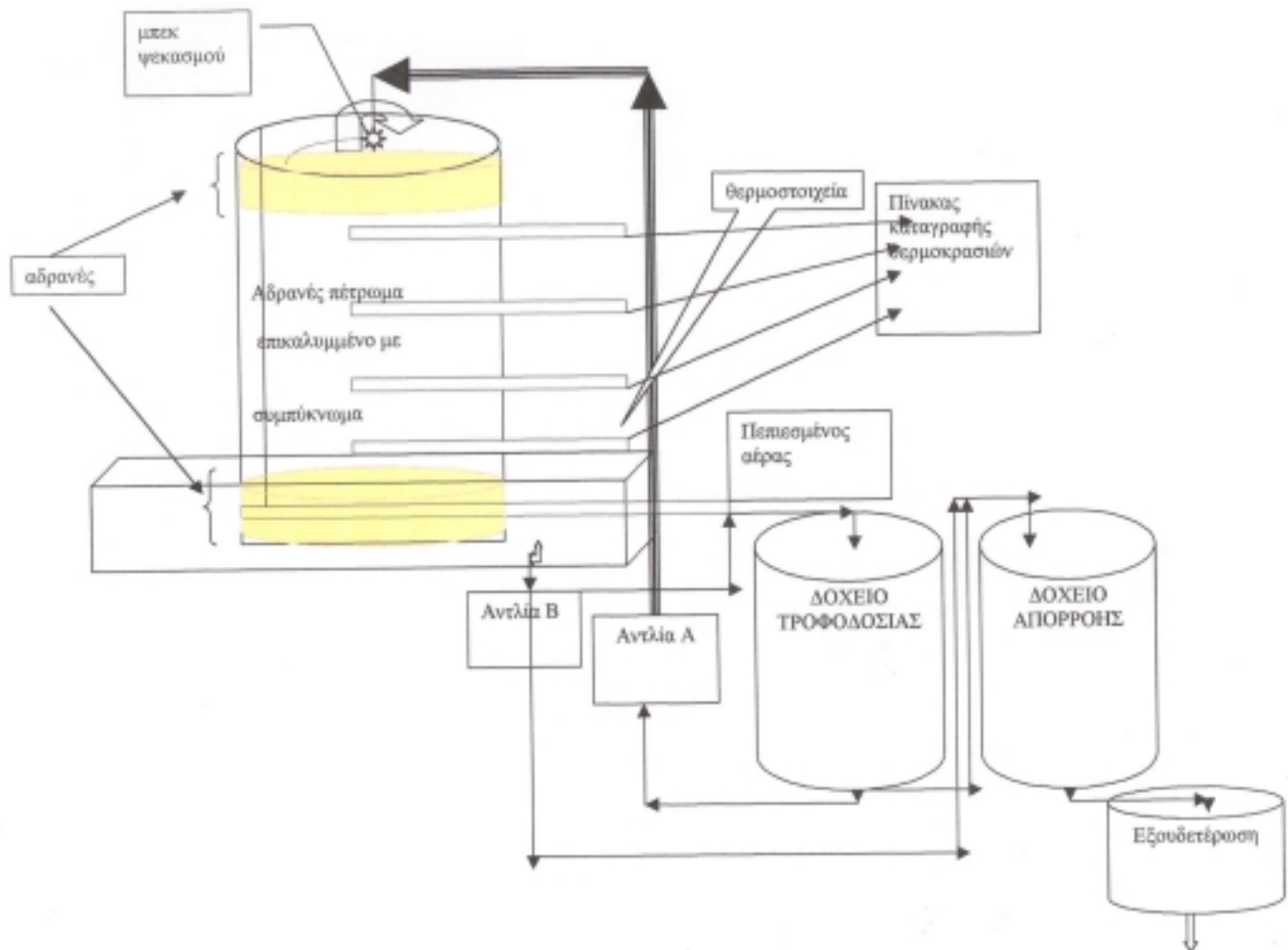
Ο εξοπλισμός της εγκατάστασης που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα δοκιμή παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2.1.

Τα κύρια τμήματα είναι:

- Στήλη διαμέτρου 1,2m με 4m ύψος με μία λεκάνη συλλογής - στράγγισης του διαλύματος απορροής 1,8 x 3,0m. Χρησιμοποιήθηκε για την στήλη και την λεκάνη μαλακός χάλυβας που παρέχει αντίσταση στο όξινο περιβάλλον. Αρχικά μονώθηκε εξωτερικά με υαλοβάμβακα και αργότερα με περλίτη.
- Δύο 1000 λίτρων πλαστικά δοχεία για το διάλυμα τροφοδοσίας και το διάλυμα απορροής.
- Ανεμιστήρας αρχικά ο οποίος αντικαταστάθηκε με αεροσυμπιεστή.
- Μία φυγοκεντρική αντλία με αντίσταση στα οξέα για τη μεταφορά του διαλύματος από το ένα δοχείο στο άλλο ή για αποβολή.
- Μία ελεγχόμενης παροχής αντλία για την εφαρμογή του διαλύματος τροφοδοσίας.

- Θερμαινόμενες συρμάτινες αντιστάσεις για το δοχείο τροφοδοσίας και το σωλήνα του διαλύματος τροφοδοσίας.
- Τέσσερα θερμοστοιχεία για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας. (Σταμπολιάδης, 1999)

ΣΧΗΜΑ 6.2.1: Στήλη βιοεκχύλισης σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη



6.3 Προετοιμασία και χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη

Το υλικό του χρυσοφόρου συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη – αρσеноπυρίτη ήταν ουσιαστικά το χονδρό κλάσμα των τελμάτων επίπλευσης σφαλερίτη (ZnS) από το εργοστάσιο του Στρατωνίου που παρήχθη κατά τη διεξαγωγή μιας δοκιμής επίπλευσης με πρώτη ύλη (μετάλλευμα Μαύρων Πετρών το 1998).

Το λεπτό κλάσμα των τελμάτων επίπλευσης του μεταλλεύματος του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου αντλείται στην λίμνη καθίζησης μαζί με την λάσπη μονάδας επεξεργασίας νερών και χάνεται.

Το χονδρό κλάσμα των τελμάτων περιέχει λιγότερο χρυσό από ότι το λεπτό. Έτσι η πραγματική περιεκτικότητα χρυσού του συνολικού τέλματος αναμενόταν πολύ καλύτερη στην πράξη.

Σύμφωνα με την τότε υπάρχουσα εγκατάσταση το τέλμα του σφαλερίτη (ZnS) τροφοδοτείτο στον ραβδόμυλο στα 500kg/h σε κλειστό κύκλωμα με ένα ελικοειδή ταξινομητή. Το επιπλεύσαν του ταξινομητή πήγαινε σε ένα δοχείο προοδοποίησης (conditioner) όπου προστίθετο ξανθογονικό άλας (ISPX) σαν συλλέκτης και ενεργοποιητής.

Η επίπλευση πραγματοποιείτο σε μία σειρά από οκτώ (8) κελιά χονδροειδούς επίπλευσης (rougher flotation). Το τέλμα αποβάλλετο και το χονδροειδές συμπύκνωμα πήγαινε στο στάδιο της καθαριστικής επίπλευσης (cleaner flotation) με 4 κελιά. Το συμπύκνωμα του καθαρισμού είναι το τελικό προϊόν της προβιοοξείδωσης ενώ συγχρόνως το τέλμα αποβάλλεται.

Η τελική περιεκτικότητα του συμπυκνώματος ήταν μόνο 5,69g/t σε Au. (Σταμπολιάδης, 1999)

6.3.1 Δειγματοληψία και προπαρασκευή του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη

Για να παραχθεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη έγινε δειγματοληψία από 6 τέλματα σφαλερίτη (ZnS) από ισάριθμες διαφορετικές δοκιμές επίπλευσης. Η μεταφορά των δειγμάτων έγινε σε Pig Pags (ειδικοί σάκκοι για την μεταφορά πολύ υγρών δειγμάτων).

Οι εργαστηριακές μετρήσεις οι οποίες έγιναν για να καθορισθεί η αναλογία των 6 δειγμάτων ώστε να προκύψει το αντιπροσωπευτικό δείγμα ήταν κοκκομετρικές αναλύσεις, χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

6.3.2. Κοκκομετρικές Αναλύσεις

Στον **ΠΙΝΑΚΑ 6.3.2.1** παρουσιάζονται οι κοκκομετρικές αναλύσεις των έξι δειγμάτων.

Από τα αποτελέσματα των κοκκομετρικών αναλύσεων των 6 δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι άνω του 80% βρισκόταν μεταξύ των 200 και 325 mesh, όπως παρουσιάζεται και στον **ΠΙΝΑΚΑ 6.3.2.2**.

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο εμπλουτισμού της TVX Hellas.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.2.1 : Κοκκομετρικές αναλύσεις των δειγμάτων σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη

Αριθ. Δείγμ.	200414			200415			200416			200417			200418			200419		
Διάμ. (mesh)	Βάρος	Βάρος %	Βάρος % αθροιστ. διερχόμ.	Βάρος	Βάρος %	Βάρος % αθροιστ. διερχόμ.	Βάρος	Βάρος %	Βάρος % αθροιστ. διερχόμ.	Βάρος	Βάρος %	Βάρος % αθροιστ. διερχόμ.	Βάρος	Βάρος %	Βάρος % αθροιστ. διερχόμ.	Βάρος	Βάρος %	Βάρος % αθροιστ. διερχόμ.
+65	0	0	100,00	0	0	100,00	1	0,5	100,00	1	0,5	100,00	0	0	100,00	0	0	100,00
+100	1	0,5	100,00	1	0,5	100,00	3	1,5	99,50	2	1	99,50	1	0,5	100,00	1	0,5	100,00
+150	3	1,5	99,50	3	1,5	99,50	10	5	98,00	6	3	98,50	5	2,5	99,50	2	1	99,50
+200	10	5	98,00	11	5,5	98,00	32	16	93,00	16	8	95,50	12	6	97,00	8	4	98,50
+325	19	9,5	93,00	28	14	92,50	37	18,5	77,00	31	15,5	87,50	26	13	91,00	19	9,5	94,50
-325	167	83,5	83,5	157	78,5	78,5	117	58,5	58,5	144	72	72	156	78	78	170	85	85
Total	200	100		200	100		200	100		200	100		200	100		200	100	

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.2.2 : Βάρη δειγμάτων σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη

Αρ. Δείγματος	200414	200415	200416	200417	200418	200419	ΣΥΝΟΛΟ
Βάρος Ξηρό(g)	78156	196713	140302	67939	78251	121219	682580
Βάρος ξηρό (%)	11,5	28,8	20,6	10,0	11,5	17,8	100,0
% -200 mesh	93,0	92,5	77,0	87,5	91,0	94,5	89,1
% -325 mesh	83,5	78,5	58,5	72	78	85	75,4

6.3.3 Χημική Ανάλυση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη

Στον Πίνακα 6.3.3 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των επιμέρους δειγμάτων του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη. Η περιεκτικότητα χρυσού βρισκόταν μεταξύ 5,32 g/tn και 5,82 g/tn.

Οι χημικές αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο εμπλουτισμού της TVX Hellas.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.3 : Χημική ανάλυση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη και βάρη Fe, As & S

Αριθμός δείγματος	200414	200415	200416	200417	200418	200419	ΣΥΝΟΛΟ
Χημική Ανάλυση							
Au gr/tn	5,32	5,46	5,5	5,78	5,82	5,54	5,540
Ag gr/tn	55,85	59,18	47,51	51,34	57,51	61,01	55,75
S %	38,9	39,8	40,4	40,6	40	38,5	39,7%
Fe %	33,36	33,12	34,68	33,84	32,8	32,48	33,4%
As %	3,56	3,6	3,74	3,7	3,61	3,67	3,6%
Βάρος							
Fe (grams)							227.909,75
As (grams)							24.898,66
S (grams)							270.984,26

6.3.4 Χαρακτηριστικά αντιπροσωπευτικού δείγματος

Βάσει των κοκκομετρικών αναλύσεων, της χημικής και της ορυκτολογικής ανάλυσης των 6 δειγμάτων, έγινε η επιλογή της ποσότητας που θα χρησιμοποιούταν από το κάθε δείγμα ώστε το τελικό δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό και η συνολική ποσότητα περίπου 700kg.

Συγκεκριμένα, το συμπύκνωμα το οποίο τελικά χρησιμοποιήθηκε για την φόρτωση της στήλης βιοεκχύλισης είχε ξηρό βάρος 682.580 gr, η κοκκομετρία του ήταν στα -200mesh κατά 89,1% και στα -325mesh κατά 85%, και περιείχε σε 227.909,75g Fe (33,4%), 24.898,659g As (3,6%), 270.984,26g S (38,9%), η δε περιεκτικότητά του σε Au ήταν 5,54 g/t και σε Ag 55,75 g/t (ΠΙΝΑΚΕΣ 6.3.2.2 & 6.3.3).

6.4 Αδρανές πέτρωμα

Για τη διεξαγωγή του πειράματος βιοοξειδωσης με τη μέθοδο βιοεκχύλισης σε σωρούς με επικάλυψη του συμπυκνώματος (GEOCOAT) απαιτήθηκαν περίπου 10 t αδρανούς πετρώματος. Το υλικό που επιλέχθηκε αρχικά ήταν στείρο του μεταλλείου του Μαντέμ Λάκκου από τις εργασίες ανάπτυξης της εκμετάλλευσης μέσα σε αμφιβολιτικό γνεύσιο.

Τα υλικά που δοκιμάστηκαν προηγουμένως ήταν δείγματα από απλίτη, βιοτικό γνεύσιο και μάρμαρο το οποίο αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του μητρικού πετρώματος της περιοχής του Στρατωνίου. Το μάρμαρο όμως είναι απολύτως ακατάλληλο για χρήση στην παρούσα μέθοδο καθώς αντιδρά με το θειικό οξύ και ως εκ τούτου δεν είναι αδρανές. Δυστυχώς, το δείγμα πετρώματος το οποίο παράχθηκε από το μεταλλείο μολύνθηκε με μάρμαρο κατά την μεταφορά και απορρίφθηκε.

Τελικά, αγοράσθηκε από την MEVIOR ένα εμπορικό χαλαζιακό αδρομερές αδρανές υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές πέτρωμα. Το ονομαστικό μέγεθος κόκκου του υλικού αυτού ήταν -30+10mm αλλά στην πραγματικότητα ήταν περίπου -25+8mm. (Σταμπολιάδης, 1999)

6.5 Επικάλυψη αδρανούς πετρώματος με σιδηροπυρίτη

Η επικάλυψη επιτεύχθηκε με ανάμιξη συμπυκνώματος και πετρώματος σε δόσεις (batches) σε μία μπετονιέρα των 250 λίτρων. Σε κάθε δόση αναμίχθηκαν 40kg αδρανούς πετρώματος με περίπου 5kg συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη και 250ml 75% H_2SO_4 και 500ml καλλιέργειας. Για να ληφθούν τα 5kg συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη σε κάθε δόση γινόταν ανάμειξη ίσης περίπου ποσότητας από υγρό και από ξηρό συμπύκνωμα διότι δεν είχαν ξηρανθεί όλες οι ποσότητες των δειγμάτων μέχρι την ημερομηνία που αποφασίστηκε η έναρξη λειτουργίας της στήλης. Ετοιμάστηκαν συνολικά 150 χαρμάνια και κάθε ένα φορτώθηκε μέσα στην στήλη (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β). Στους ΠΙΝΑΚΕΣ 6.5.1.1, 6.5.1.2 και 6.5.1.3, παρουσιάζονται οι υπολογισμοί των βαρών των επιμέρους δειγμάτων, βάσει των υγρασιών τους. Η τελική αναλογία βάρους αδρανούς πετρώματος προς βάρος συμπυκνώματος ήταν $5.597.156\gamma\rho/682.580\gamma\rho=8,2$

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5.1.1: Υποσύνολα υγρών βαρών

	<u>Χαρμάνι</u>	Αδρανές πέτρωμα (gr)	Υγρό συμπύκνωμα (gr)		Ξηρό συμπύκνωμα (gr)			H₂SO₄ (75%) ml	Σχόλια
	1-32			90.545		81.095			
	33-87			78.610		207.935			
	88-140			162.330		126.945			
	Σύνολο			331.485		415.975			
	Σύνολο	5.600		331.485		415.975	34.750	64.800	Το αδρανές πέτρωμα αποκλείει καθαρό την κορυφή και τον πάτο

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5.1.2: Υπολογισμοί υγρασίας

Δείγμα	Χαρμάνι	Υγρό Βάρος	Ξηρό Βάρος	% Υγρασία	Αριθμός Δείγματος	
Ξηρό συμπ.	1-32	1.490	1436	3,62%	200414	
Υγρό συμπ.	1-32	1.635	1413	13,58%	200418	
Ξηρό συμπ.	33-87	945	894	5,40%	200415	
Υγρό συμπ.	33-87	3.595	3107	13,57%	200417	
Ξηρό συμπ.	88-140			4,51%	200419	Τα στοιχεία της υγρασίας κατ'εκτίμηση - Τα Στοιχεία χάθηκαν
Υγρό συμπ.	88-140			13,57%	200416	Τα στοιχεία της υγρασίας κατ'εκτίμηση - Τα Στοιχεία χάθηκαν

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5.1.3: Υποσύνολα Ξηρών Βαρών					
Συμπύκνωμα	Χαρμάνι	Υγρό Βάρος (gr)	% Υγρασία	Ξηρό Βάρος (gr)	Αριθμός δείγματος
Ξηρό συμπ.	1-32	81.095	3,62%	78.156	200414
Υγρό συμπ.	1-32	90.545	13,58%	78.251	200418
Ξηρό συμπ.	33-87	207.935	5,40%	196.713	200415
Υγρό συμπ.	33-87	78.610	13,57%	67.939	200417
Ξηρό συμπ.	88-140	126.945	4,51%	121.219	200419
Υγρό συμπ.	88-140	162.330	13,57%	140.302	200416
ΣΥΝΟΛΟ				682580	
Αναλογία Βάρους Αδρανές Πετρώματος /Συμπύκνωμα		8,20			

6.5.1 Φόρτωση στήλης βιοεκχύλισης

Το χαμηλότερο τμήμα της στήλης μέχρι την πόρτα (ύψους περίπου 50cm) γεμίστηκε με αδρανές πέτρωμα για να καλυφθεί ο σωλήνας παροχής αέρα ο οποίος βρισκόταν πάνω από την στάθμη του νερού στην λεκάνη και να εξασφαλισθεί η ελεύθερη παροχή του αέρα. Τα επόμενα 3,2m του ύψους της στήλης γεμίστηκαν με σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη επικαλυμμένο πάνω στο αδρανές πέτρωμα (Σχήμα 6.2.1).

Η τοποθέτηση του επικαλυμμένου αδρανούς πετρώματος μέσα στη στήλη, έγινε με ένα σύνολο των 150 δόσεων που ετοιμάστηκαν όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο και κάθε ένα φορτώθηκε μέσα στην στήλη.

Περιοδικά το υλικό μέσα στην στήλη ανακατεύονταν και εξομαλυνόταν για να αποφευχθεί οποιαδήποτε κοκκομετρική ταξινόμηση. Τα τελευταία 30cm από την κορυφή της στήλης γεμίστηκαν με αδρανές πέτρωμα για να ενεργεί ως μόνωση και να φιλτράρει το διασπειρόμενο στην κορυφή διάλυμα τροφοδοσίας.

Στον ΠΙΝΑΚΑ 6.5.1 παρουσιάζονται τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της στήλης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5.1 : Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της στήλης

Είδος	Ποσότητα	Είδος	Ποσότητα
Καθαρό ενισχυτικό πέτρωμα (kg)	5600	Καθαρή στερεά επιφάνεια διατομής της στήλης (m ²)	1,13
Συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (kg)	683	Καθαρό ύψος στήλης (m)	3,2
Αναλογία (w/w)	8,2	Καθαρός όγκος στήλης (m ³)	3,6
Φαινόμενη πυκνότητα σιδηροπυρίτη (kg/m ³)	190	Φαινόμενη πυκνότητα ενισχυτικού πετρώματος (kg/m ³)	1555

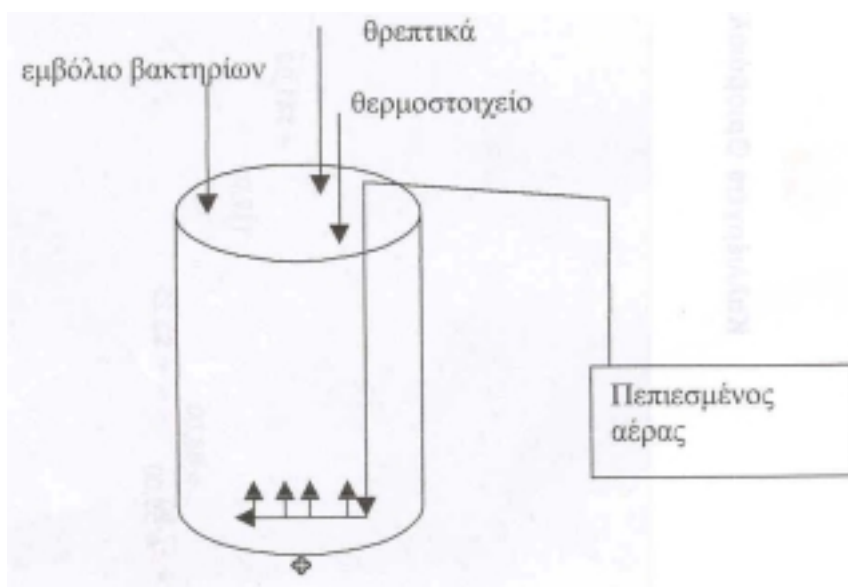
6.6 Καλλιέργεια βακτηρίων *THIOBACILLUS FERROXIDANS*

Για να ξεκινήσει η λειτουργία της στήλης απαιτήθηκε μία βακτηριακή καλλιέργεια όγκου περίπου 200 λίτρων. Μέρος αυτής χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της επικάλυψης και η υπόλοιπη στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Η απαιτούμενη ποσότητα καλλιέργειας παράχθηκε στο εργοστάσιο του Στρατωνίου, ξεκινώντας δύο εβδομάδες νωρίτερα από την ημέρα επικάλυψης, στις 8-11-1998, ως εξής:

Για να εμβολιασθεί το δοχείο καλλιέργειας όγκου 200 λίτρων, χρησιμοποιήθηκε μία μικρή ποσότητα (75ml) συμπυκνωμένης καλλιέργειας *Thiobacillus ferroxidans*. Αρχικά, η συμπυκνωμένη καλλιέργεια προστέθηκε σε περίπου 40 λίτρα θρεπτικό διάλυμα 0,9K μαζί με ποσότητα 500g στερεού συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (FeS), αρσеноπυρίτη (FeAsS) Μαύρων Πετρών έτσι ώστε τα βακτήρια να αρχίσουν να προσαρμόζονται στο περιβάλλον για το οποίο προορίζονταν, και στοιχειακό θείο (S).

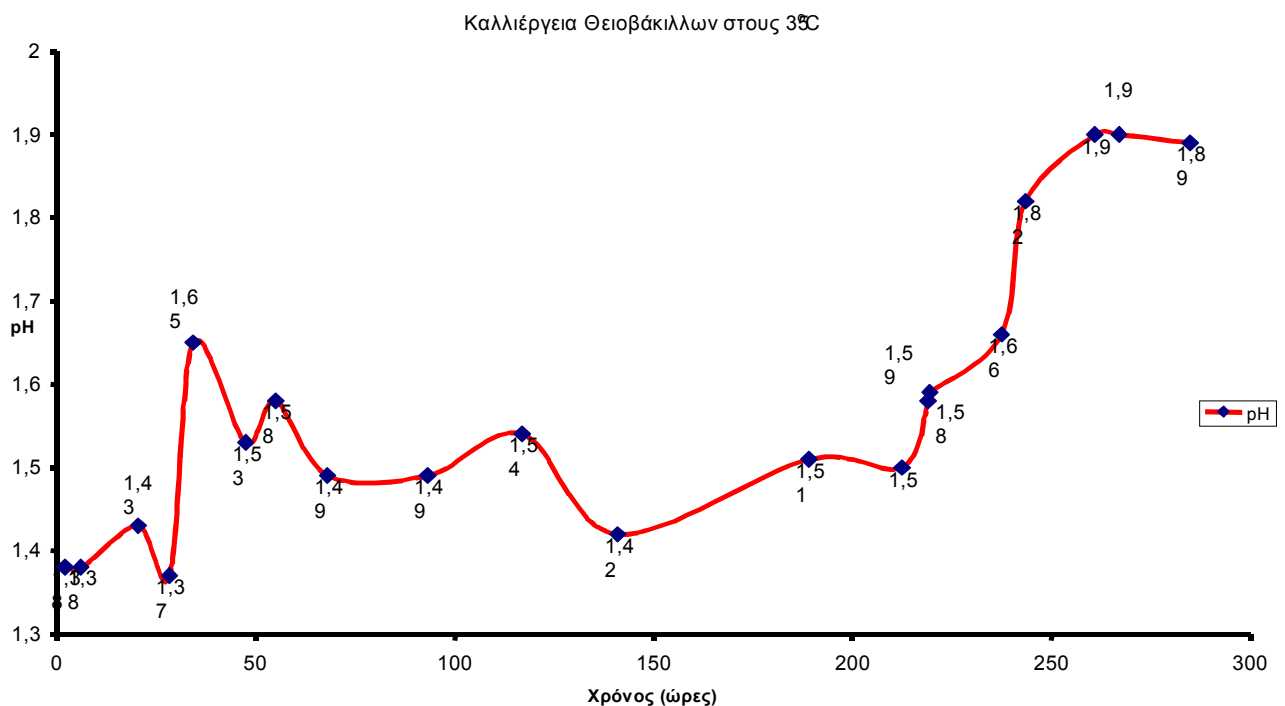
Το δοχείο της καλλιέργειας ήταν μονωμένο με υαλοβάμβακα και θερμαινόταν στους 35°C με μία εξωτερική αντίσταση ελεγχόμενη από θερμοστάτη. Για την παροχή αέρα στο δοχείο χρησιμοποιήθηκε αεροσυμπιεστής. Ο αέρας διοχετευόταν μέσα από ένα διάτρητο σωλήνα σε σχήμα L ο οποίος τοποθετήθηκε κατακόρυφα κοντά στον πυθμένα του δοχείου.



ΣΧΗΜΑ 6.6: Καλλιέργεια βακτηρίων

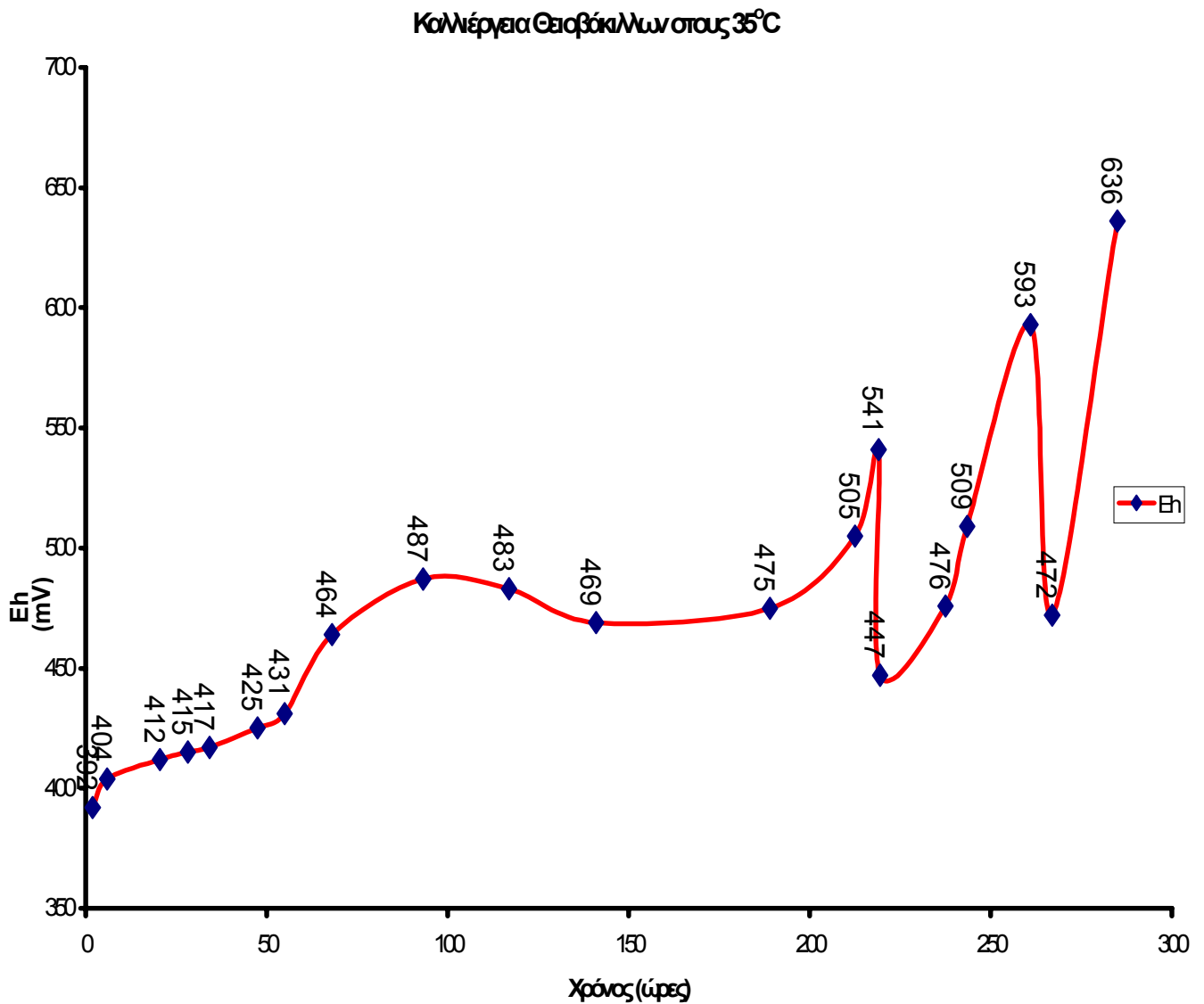
Το θρεπτικό διάλυμα 0,9Κ περιείχε 2,5g/l θειϊκό αμμώνιο $\{(NH_4)_2SO_4\}$, 0,08g/l χλωριούχο κάλιο $\{KCl, 0,04g/l\}$, όξινο φωσφορικό κάλιο $\{K_2HPO_4\}$, 0,42g/l ένυδρο θειϊκό μαγνήσιο $\{MgSO_4 \cdot 7H_2O\}$, και 5g/l ένυδρο θειϊκό σίδηρο $\{FeSO_4 \cdot 7H_2O\}$, τα οποία είναι τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για τα βακτήρια *Thiobacillus ferroxidans*.

Όπως παρατηρείται στον ΠΙΝΑΚΑ 6.6 (σελ. 64), καταγραφής των παραγόντων που επηρεάζουν την καλλιέργεια γίνονταν μετρήσεις των pH (διάγραμμα 6.6.1), Eh (διάγραμμα 6.6.2), κατανάλωσης O_2 , θερμοκρασίας, όγκου, μία φορά κάθε ημέρα, εκτός των περιπτώσεων όπου κάποια από τα ανωτέρω μεγέθη δεν βρισκόταν στις επιθυμητές τιμές οπότε γίνονταν οι απαραίτητες ενέργειες και επιπλέον μετρήσεις έως ότου επιτευχθούν οι τιμές που παρείχαν ικανοποιητικό περιβάλλον για την ανάπτυξη της καλλιέργειας. Επίσης, καθημερινά γινόταν δειγματοληψία, και το δείγμα δινόταν για χημική ανάλυση ολικού σιδήρου ($Fe_{ολ}$), δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}) και αρσενικού As, ώστε να ελέγχεται άμεσα ο βαθμός της οξειδωσης του συμπυκνώματος.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.1 : pH

Όπως προαναφέρθηκε, η καλλιέργεια ξεκίνησε με αρχικό όγκο 40lt. Ο όγκος της καλλιέργειας αυξανόταν σταδιακά με προσθήκη νερού. Επίσης, λόγω της θερμοκρασίας των 35°C, η οποία είναι και η βέλτιστη για την ανάπτυξη των βακτηρίων, υπήρχε και εξάτμιση του νερού όπως παρατηρείται και στον ΠΙΝΑΚΑ 6.6.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.2: Eh

Την 3η ημέρα προστέθηκε όξινο νερό από το υπόγειο μεταλλείου το οποίο είναι το φυσικό περιβάλλον όπου αναπτύσσονται τα αυτότροφα βακτήρια και το οποίο ενδέχεται μελλοντικά να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική εφαρμογή. Η προσθήκη αυτή, όπως παρατηρήθηκε την επόμενη μέρα από τα επίπεδα όλων των παραμέτρων της καλλιέργειας, βοήθησε στην ανάπτυξή της.

Την 5η ημέρα και την 10η ημέρα προστέθηκε σιδηροπυρίτης Μαύρων Πετρών, με σκοπό να αρχίσουν τα βακτήρια να προσαρμόζονται στο εν λόγω ορυκτό για την βιοεκχύλιση του οποίου επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν.

Προσθήκες θρεπτικού διαλύματος 0,9K, εκτός της 1ης ημέρας, έγιναν και τις 9η και 11η. Η πίεση – παροχή του αέρα αυξανόταν καθώς σταδιακά αυξανόταν και η κατανάλωση οξυγόνου (O_2), έτσι ώστε να είναι επαρκές για την ανάπτυξη της καλλιέργειας. Όπως θα αναφερθεί και σε επόμενο κεφάλαιο, η αναγκαία παροχή O_2 είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την ανάπτυξη των βακτηρίων. Η κατανάλωση του O_2 (ppm) μετριόταν καθημερινά και υπήρξε σταδιακή αύξηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6: Ημερολόγιο Καλλιέργειας Θειοβάκιλλων στους 35°C

[illegible]

Ημερομηνία	Ωρα	Παρερχόμενος Χρόνος Ωρες	Προσθήκες	Ποσότητα	pH	Eh mV	Θερμ. °C	Ύψος Cm	Οξυγόνο ppm	Αριθμός Δείγματος	Fe ολικός g/liter	Fe2+ gr/liter	Fe3+ gr/liter	Fe2+/Fe3+	As g/liter	Πίεση Αέρα bar
10/11	8:30	44,5	NEPO <	2												
	8:40				1,46	296*										
	11:30	47,5			1,53	425	42,6	28,5		200380	0,666	0,64	0,026	24,62	0,041	NORMAL
	19:00	55			1,58	431	43,3	28,5	6							
			NEPO στοάς 410							200381	0,64				0,042	
11/11	8:00	68	Air		1,49	464	37,6	28,5	6,25	200382	0,72	0,4	0,32	1,25	0,043	4,8
12/11	9:20	93,25			1,49	487	35	27,2	6,7	200393	0,658	0,32	0,338	0,95	0,049	2,2
	14:00	98	M.P. PYRITE	350												
13/11	9:00	117	AIR		1,54	483	35	27,5	6,05	200394	0,81	0,36	0,45	0,80	0,111	4
14/11	9:00	141			1,42	469	27,6	27,2	7,25	200399	0,892	0,4	0,492	0,81	0,134	-
16/11	9:00	189			1,51	475	33,1	27	6,71	200400	0,983	0,4	0,583	0,69	0,16	0,5
	11:30	191,5					34,8									0,3
17/11	8:30	212,5	AIR		1,5	505	35	25	5	200402	1,02	0,16	0,86	0,19	1,448	1
	12:00	216	Water					28,5					0			
	15:00	219			1,58	541	34,3	28,5	6,9				0			1,2
	15:30	219,5	Newtr. Med.	40lt	1,59	447	26,7	46	7,6	200404	1,349	0,8	0,549	1,46	0,088	1
			FeSO4*7H2O	179,2 gr												
			(NH4)2SO4	100 gr												
			KCl	3,2 gr												
			MgSO4*7H2O	16,8 gr												
			K2HPO4	1,6 gr												
			+FeSO4*7H2O	179,2 gr												
			+S	4 gr												
18/11	9:30	237,5			1,66	476	30,4	44,8	6,6	200405	1,224	0,44	0,784	0,56	0,091	0,2
	15:30	243,5	Py Mayr. Petres	554 gr	1,82	509	34,3	44,8	6							0,2

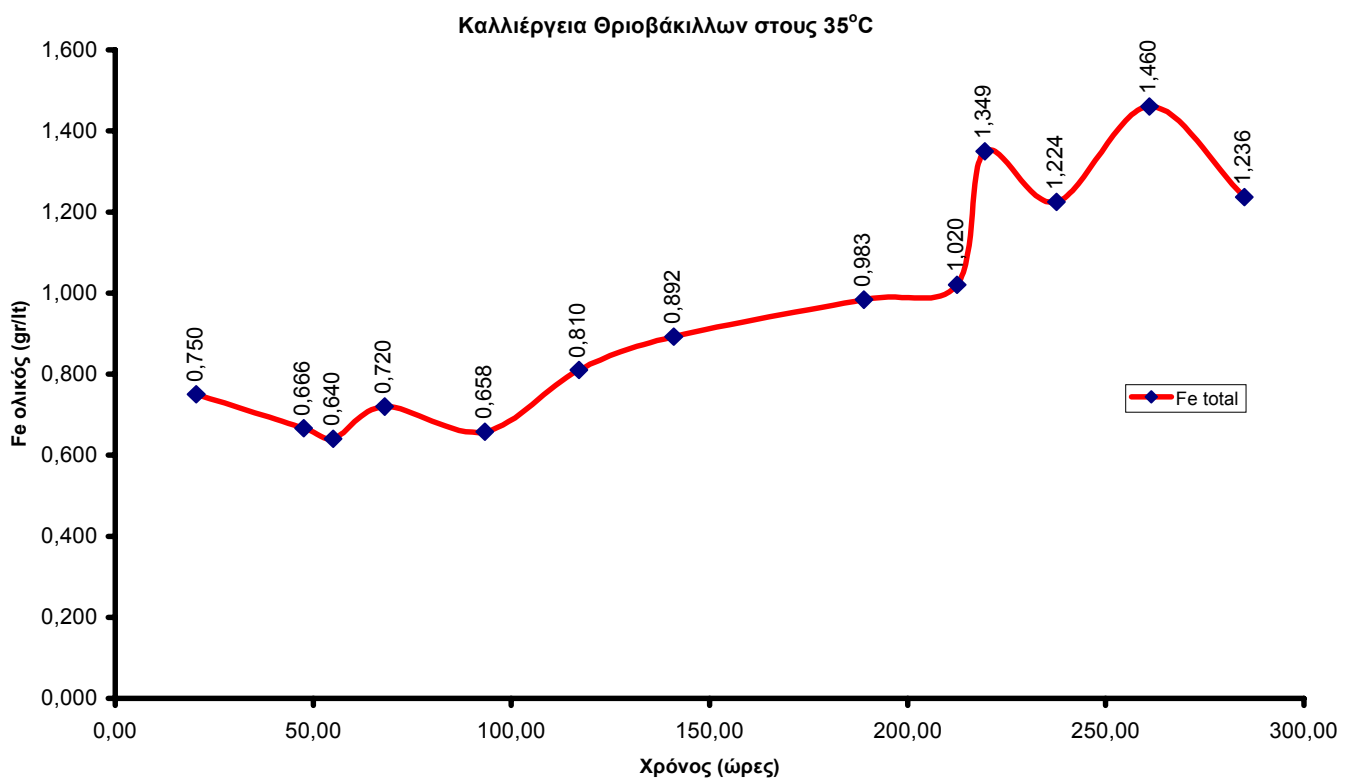
Ημερομηνία	Ωρα	Παρερχόμενος Χρόνος Ωρες	Προσθήκες	Ποσότητα	pH	Eh mV	Θερμ. °C	Ύψος Cm	Οξυγόνο ppm	Αριθμός Δείγματος	Fe ολικός g/liter	Fe2+ gr/liter	Fe3+ gr/liter	Fe2+/Fe3+	As g/liter	Πίεση Αέρα bar
19/11	9:00	261			1,9	593	35	43	5,65	200408	1,46	0,04	1,42	0,03	0,118	0,2
	13:30	265,5	Water	53,9 lt												
			FeSO4*7H2O	397 gr												
			(NH4)2SO4	100 gr												
			KCl	3,2 gr												
			MgSO4*7H2O	397 gr												
			K2HPO4	1,6 gr	2,11											
	15:00	267	H2SO4		1,9	472	24,5	80,1	7,2							0,2
20/11	9:00	285			1,89	636	33,5	80	5,8	200410	1,236	0,04	1,196	0,03	0,074	0,2

Το Eh (Διάγραμμα 6.6.2) αυξανόταν σταδιακά και είναι μέγεθος που δείχνει την θετική εξέλιξη της βιοεκχύλισης και αυτό επιβεβαιωνόταν με την ταυτόχρονη αύξηση του Fe^{3+} και αντίστοιχη μείωση του Fe^{2+} (ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6), όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6.6.4 όπου αναπαριστάται ο λόγος $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

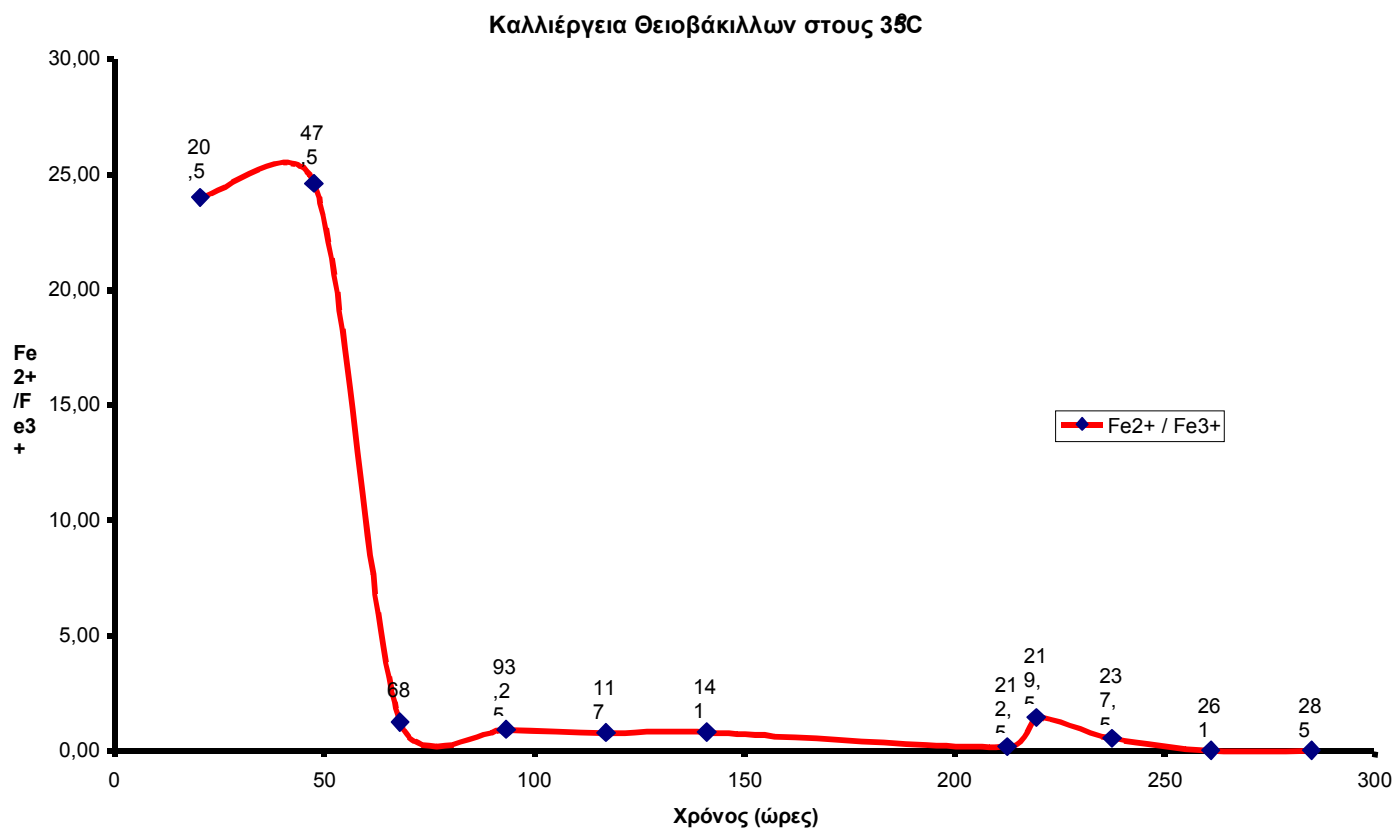
Όσον αφορά το As και τον ολικό Fe (διάγραμμα 6.6.3) παρατηρήθηκε αύξηση με την πάροδο των ημερών ως αναμενόταν.

Την 20η μέρα το Eh είχε την μέγιστη τιμή 636, που έδειχνε ότι η καλλιέργεια ήταν πλέον στην επιθυμητή κατάσταση για να χρησιμοποιηθεί για την στήλη βιοεκχύλισης.

Το pH ελεγχόταν με προσθήκη CaCO_3 στην περιοχή 1,4 - 1,8, (Διάγραμμα 6.6.1) η οποία είναι η βέλτιστη περιοχή του pH για την ανάπτυξη των οξύφιλων βακτηρίων. Η ανάπτυξη της καλλιέργειας ολοκληρώθηκε μετά από δύο εβδομάδες.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.3: $\text{Fe}_{\text{ολικός}}$



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.4: $\text{Fe}_{2+}/\text{Fe}_{3+}$

6.7 ΞΕΚΙΝΗΜΑ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗ, ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗ

Η ημερομηνία Έναρξης Λειτουργίας της στήλης βιοοξειδωσης ήταν η 25^η Νοεμβρίου 1998 και ώρα 17.00.

Αρχικά, η στήλη πλύθηκε για περίπου 4 ημέρες με αραιό διάλυμα θειϊκού οξέος pH 1,4 - 1,8 έως ότου το pH του διαλύματος απορροής ήταν κάτω από 2,0. Στη συνέχεια, το διάλυμα τροφοδοσίας συμπληρώθηκε με δισθενή σίδηρο περίπου 5g/l, pH 1,4 και θρεπτικά άλατα 0,9K.

Στο σχήμα 6.2.1 (σελ. 51) και παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας λειτουργίας της στήλης. Η πειραματική διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

Το διάλυμα τροφοδοσίας από το αντίστοιχο δοχείο τροφοδοσίας εισαγόταν μέσω της αντλίας τροφοδοσίας Α στην κορυφή της στήλης, όπου γινόταν ψεκασμός – διασπορά του διαλύματος με ένα μπεκ, ώστε να έχουμε ομοιόμορφη κατανομή του σε όλη τη διατομή της στήλης. Η σταθερή παροχή του διαλύματος ελεγχόταν από τις ρυθμίσεις της αντλίας Α. Το διάλυμα διοχετευόταν δια μέσου του επικαλυμμένου αδρανούς πετρώματος και γινόταν στράγγιση αυτού στην λεκάνη που βρισκόταν στη βάση της στήλης από όπου αρχικά το συλλεγόμενο διάλυμα μεταφερόταν μέσω της αντλίας Β μετάγγισης υγρών στο δοχείο απορροής. Ένα μέρος του διαλύματος αυτού ανακυκλωνόταν στο δοχείο τροφοδοσίας (τόσο ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση ολικού σιδήρου Fe ίση με 5g/l), και το υπόλοιπο μεταφερόταν στο δοχείο εξουδετέρωσης και κατόπιν απορριπτόταν. Στην συνέχεια, για να αποφευχθούν περιττές μεταφορές υγρών, γινόταν άμεσα η μεταφορά των όγκων των υγρών προς το δοχείο τροφοδοσίας και προς εξουδετέρωση.

Το διάλυμα τροφοδοσίας παρασκευαζόταν είτε καθημερινά, είτε ανά δύο ημέρες αναλόγως της ποσότητας που είχε τροφοδοτηθεί και της ποσότητας που είχε απομείνει, είτε ανά δύο ημέρες, όπου γεμιζόταν ώστε να έχει τουλάχιστον όγκο 500 lt, (μέσος όρος 750 lt), για να είναι επαρκής η τροφοδοσία για ένα 24ωρο (μέσος όρος 350 lt), μέχρι την μέτρηση της επόμενης ημέρας. Κατόπιν, ελεγχόταν το pH και στην περίπτωση που δεν ήταν μεταξύ του 1,4 και του 1,8 προστιθόταν ανάλογα αν έπρεπε να μειωθεί ή να αυξηθεί η απαιτούμενη ποσότητα πυκνού H₂SO₄ (μείωση) ή CaCO₃ (αύξηση) αντίστοιχα για τη

διόρθωσή του, και σε κάποιες χρονικές περιόδους ορισμένη ποσότητα καλλιέργειας βακτηρίων. Η καλλιέργεια βακτηρίων προστιθόταν και σε περιόδους όπου έπρεπε να ενισχυθεί η δράση των βακτηρίων μέσα στη στήλη όπως θα περιγραφεί και παρακάτω. Οι ποσότητες και το είδος των υγρών που χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή του διαλύματος τροφοδοσίας επιλέγονταν έτσι ώστε η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου $Fe_{ολ}$ να είναι πάντα περίπου 5g/lit, και όπως ήδη αναφέρθηκε, η τιμή του pH ικανοποιητική.

Καθημερινώς, εκτός από τις περιπτώσεις όπου παρουσιαζόταν κάποια δυσλειτουργία της στήλης και χρειαζόταν να γίνουν κάποιες ενέργειες και να ελεγχθούν οι παράμετροι που είναι σημαντικοί για την λειτουργία της έως ότου καταστούν ικανοποιητικές οι τιμές τους, γινόταν οι κάτωθι πειραματικές μετρήσεις:

1. Λήψη δειγμάτων από τα διαλύματα τροφοδοσίας και απορροής, στα οποία γινόταν χημική ανάλυση σε ολικό σίδηρο ($Fe_{ολ}$), αρσενικό (As), δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}) και θειικά (SO_4^{2-}) ώστε γνωρίζοντας την ανάλυση της τροφοδοσίας, από τη διαφορά να υπολογίζεται αντίστοιχα η ποσότητα η οποία έχει προκύψει από την οξείδωση των σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη της στήλης και συγχρόνως να υπολογίζεται ο όγκος που θα έπρεπε να ανακυκλωθεί, προς την τροφοδοσία.

2. Μέτρηση των όγκων του διαλύματος τροφοδοσίας και του διαλύματος απορροής.

3. Μέτρηση του pH στο διάλυμα απορροής, ώστε να ελέγχεται αν βρίσκεται μέσα στις αποδεκτές τιμές για την διαδικασία της βιοεκχύλισης και για την βιωσιμότητα και ανάπτυξη των βακτηρίων. Μέτρηση του pH στο διάλυμα τροφοδοσίας ώστε να είναι μεταξύ των αποδεκτών τιμών, ως έχει ήδη αναφερθεί.

4. Μέτρηση του Eh. Το Eh είναι δείκτης του βαθμού μετατροπής του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή, οπότε η τιμή του περιγράφει την πορεία της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Επομένως, η αύξηση της τιμής του αποδεικνύει αύξηση του ρυθμού της οξείδωσης.

5. Μέτρηση της θερμοκρασίας μέσω των τεσσάρων θερμοστοιχείων καθ' ύψος της στήλης ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία της καθώς και μέτρηση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας. Οι αντιδράσεις της οξείδωσης είναι

εξώθερμες, οπότε η διαφορά θερμοκρασίας από την ατμοσφαιρική δεικνύει την ύπαρξή τους.

6. Μέτρηση στο διάλυμα απορροής της κατανάλωσης του O_2 , ώστε να κριθεί αν είναι ικανοποιητικός ο αερισμός της στήλης.

Οι μετρήσεις όλων των παραπάνω παραγόντων ήταν ενδεικτικές για την πορεία της βιοεκχύλισης του σιδηροπυρίτη. Αναλυτικά εξηγείται και αποδεικνύεται από την όλη πειραματική διαδικασία ο βαθμός επηρεασμού τους και η σημαντικότητά τους στην επόμενη παράγραφο.

Η διαδικασία παρασκευής του διαλύματος τροφοδοσίας σε καθημερινή βάση ώστε η περιεκτικότητά του σε ολικό σίδηρο ($Fe_{ολ}$) να είναι γύρω στα 5gr/lt ήταν η κάτωθι:

Αρχικά γινόταν ογκομέτρηση του διαλύματος τροφοδοσίας και έστω ότι ο όγκος του ήταν A. Η περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο $Fe_{ολ}$ του όγκου A ήταν γνωστή, εφόσον είχε ήδη δοθεί για χημική ανάλυση δείγμα από την προηγούμενη μέρα. Για να υπολογισθεί ο όγκος B που έπρεπε να ανακυκλωθεί από το διάλυμα απορροής γινόταν ο εξής υπολογισμός:

Έστω α η ανάλυση σε $Fe_{ολ}$ του διαλύματος τροφοδοσίας, και β η ανάλυση του διαλύματος απορροής. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι επειδή δεν ήταν εφικτό να μετρηθεί η ανάλυση του διαλύματος απορροής της ίδιας ημέρας άμεσα, χρησιμοποιούταν η τιμή της μέτρησης της προηγούμενης ημέρας, θεωρώντας ότι δεν θα υπήρχε σημαντική διαφορά στις τιμές μεταξύ δύο διαδοχικών μετρήσεων (δεν ίσχυε όμως πάντα όπως θα περιγραφεί και κατωτέρω). Εάν χρειαζόταν γινόταν και προσθήκη νερού.

Έτσι είχαμε την κάτωθι σχέση:

$\alpha \cdot A + \beta \cdot B = 5\text{gr/lt} \cdot 800\text{lt}$ (γνωστά A, α, β) οπότε υπολογιζόταν ο όγκος B που χρειαζόταν να ανακυκλωθεί.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά οι παράγοντες που παρακολουθήθηκαν έως ότου ενεργοποιηθούν τα βακτήρια και μέχρι την στιγμή που οι πειραματικές μετρήσεις και οι υπολογισμοί οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η βιοεκχύλιση του σιδηροπυρίτη ήταν σχεδόν πλήρης, καθώς και οι παρατηρήσεις που έγιναν καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

6.8 Καταγραφή των συνθηκών λειτουργίας

Όπως περιγράφηκε επιγραμματικά και στην προηγούμενη παράγραφο οι παράμετροι που παρακολουθήθηκαν καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος ήταν:

- α. Παροχή Τροφοδοσίας Διαλύματος
- β. Θερμοκρασία
- γ. Ph
- δ. Eh
- ε. Συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου ($\text{Fe}_{\text{ολ}}$), δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}), τρισθενή σιδήρου (Fe^{3+}), αρσενικού (As), θειικά (SO_4^{2-})

Στις κατωτέρω παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά η συμπεριφορά των εν λόγω παραμέτρων καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

6.8.1 Παροχή τροφοδοσίας διαλύματος

Η παροχή τροφοδοσίας διαλύματος ήταν ένας από τους παράγοντες που παρακολουθήθηκαν καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Η τροφοδοσία γινόταν κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην υπάρξει περίπτωση υπερχείλισης της λεκάνης στράγγισης – συλλογής της απορροής ούτε συγχρόνως να αδειάσει το δοχείο τροφοδοσίας, και ήταν πάντα κάτω των 500lt, και για τις περιπτώσεις όπου θα υπήρχε πάροδος 2 ημερών για να ετοιμασθεί ξανά η τροφοδοσία. Ο μέσος όρος τροφοδοσίας ήταν 350lt / ανά ημέρα. Το επίπεδό της ρυθμιζόταν έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι εξής συνθήκες:

A) Να παρέχεται η κατάλληλη υγρασία και τα θρεπτικά στην καλλιέργεια των βακτηρίων,

B) Να υπάρχει μια ομοιόμορφη διαβροχή μέσω του πορώδους σε όλη την επιφάνεια του συμπυκνώματος,

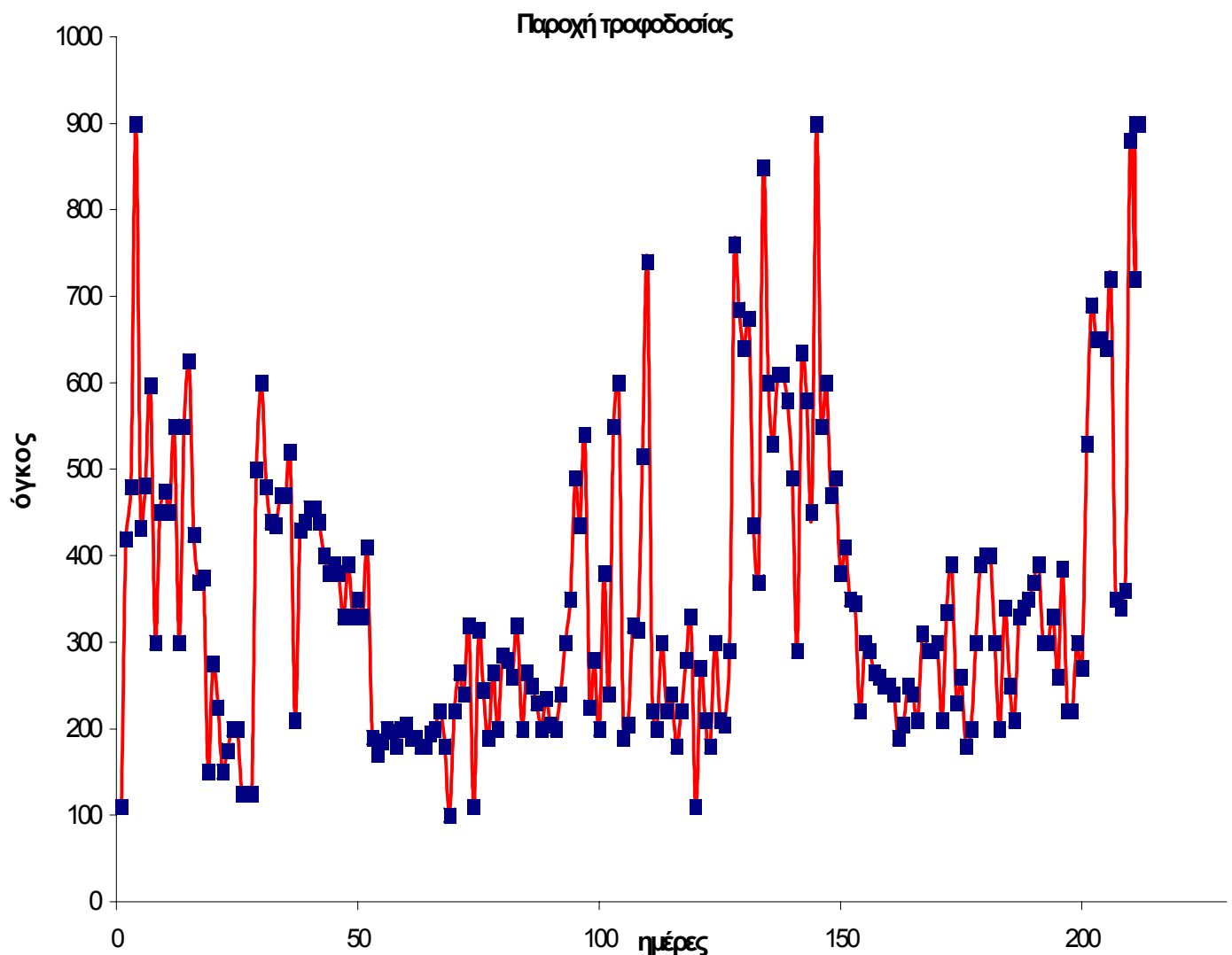
Γ) Να μην υπάρχει περίπτωση να παρασυρθεί συμπύκνωμα πάνω από το αδρανές πέτρωμα.

Δ) Να απάγεται επαρκώς η παραγόμενη από τις εξώθερμες οξειδωτικές αντιδράσεις θερμότητα, διότι το διάλυμα δρούσε και ως υγρό ψύξης της στήλης, γι' αυτό και αυξανόταν η παροχή του όπως θα δούμε και κατωτέρω στις περιπτώσεις που έχουμε ανεπιθύμητη αύξηση της θερμοκρασίας.

Η τροφοδοσία από το δοχείο τροφοδοσίας γινόταν μέσω, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μιας δοσομετρικής αντλίας ελεγχόμενης παροχής (αντλία Α σχήμα 6.2.1 σελ. 54). Ο ψεκασμός στην κορυφή της στήλης γινόταν με ένα μπεκ.

Η παροχή τροφοδοσίας αυξήθηκε, λόγω ανάγκης ψύξης της στήλης, όπως παρατηρείται και κατά την χρονική περίοδο μεταξύ των 130 και 150 ημερών όπου είχαμε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας. Συνήθως κυμαίνονταν μεταξύ των 200 και 400 l/ημέρα, και αντίστοιχα μειώθηκε στις προσπάθειες θέρμανσης της στήλης όπως για παράδειγμα μετά την 21η ημέρα.

Στο διάγραμμα 6.8.1 αναπαρίσταται η παροχή τροφοδοσίας συναρτήσει του χρόνου.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.1: Παροχή τροφοδοσίας συναρτήσει του χρόνου

6.8.2 Θερμοκρασία

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της διεργασίας ο οποίος παρακολουθήθηκε εκτενώς, όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους, ήταν η θερμοκρασία. Η παρακολούθησή της γινόταν καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος μέσω των τεσσάρων θερμοστοιχείων τα οποία είχαν τοποθετηθεί κάθετα καθ' ύψος της στήλης, και επίσης γινόταν μέτρηση και της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας, η οποία ήταν και η θερμοκρασία διαλύματος τροφοδοσίας, έτσι ώστε να μπορεί να ελεγχθεί εάν οι μεταβολές της θερμοκρασίας οφείλονταν στην αντίστοιχη μεταβολή της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας ή στην πρόοδο της βιοεκχύλισης του συμπυκνώματος.

Η τοποθέτηση των τεσσάρων θερμοστοιχείων, έγινε ως εξής: Το No 1 θερμοστοιχείο τοποθετήθηκε σε απόσταση ενός μέτρου από τη βάση της στήλης και τα υπόλοιπα No2, No3 και No4 σε απόσταση ενός μέτρου μεταξύ τους, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 6.2.1 σελ. 54.

Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος οι μεταβολές της θερμοκρασίας ήταν σχεδόν πάντα αναλογικές και στις 4 περιοχές της στήλης όπου είχαν τοποθετηθεί τα θερμοστοιχεία. Κατά μέσο όρο η θερμοκρασία στη στήλη ήταν περίπου στους 30⁰C και της ατμοσφαιρικής περίπου στους 15⁰C. Υπήρξαν κάποιες διαφορές μεταξύ των 4 περιοχών, σε κάποιες δεδομένες χρονικές στιγμές, οι οποίες, όπως θα συζητηθεί κατωτέρω, ήταν συνάρτηση και των υπολοίπων παραγόντων που επηρέαζαν την λειτουργία της στήλης και οδήγησαν σε πολύ σημαντικά συμπεράσματα.

Τις πρώτες 26 ημέρες η θερμοκρασία ήταν κοντά στην ατμοσφαιρική και κάτω των 20⁰C. Η μέγιστη θερμοκρασία παρατηρείτο στο υψηλότερο σημείο της στήλης και προς τα κάτω υπήρχε βαθμιαία μείωση. Αυτό ερμηνεύθηκε από το γεγονός ότι το υψηλότερο σημείο θερμαινόταν περισσότερο και από εξωτερικούς παράγοντες (ηλιοφάνεια) και από εσωτερικούς αφού ήταν το υψηλότερο τμήμα το οποίο διαβρεχόταν από το διάλυμα τροφοδοσίας, το οποίο ήδη θερμαινόταν μέσω της αντίστασης που είχε τοποθετηθεί στον σωλήνα παροχής της τροφοδοσίας έως και την κορυφή της στήλης. Ταυτόχρονα, λόγω του γεγονότος ότι ο αερισμός της στήλης γινόταν από τη βάση της, τα χαμηλότερα τμήματα ψύχονταν περισσότερο. Η χαμηλή ατμοσφαιρική θερμοκρασία κατά την περίοδο του ξεκινήματος της στήλης, κάτω από 10⁰C

κατά την διάρκεια της μέρας και μερικές φορές κάτω των 0° C κατά τη νύχτα, ήταν ένας πολύ αρνητικός παράγοντας για την έναρξη δράσης των βακτηρίων.

Μέσα σε αυτό το διάστημα των 20 πρώτων ημερών έγιναν διάφορες ενέργειες ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία. Δυστυχώς, όλες οι προσπάθειες να θερμανθεί το δοχείο τροφοδοσίας και ο σωλήνας τροφοδοσίας του διαλύματος τροφοδοσίας απέτυχαν.

Το αποτελεσματικότερο μέτρο επίτευξης της θέρμανσης της στήλης ήταν η τοποθέτηση μίας συρματένιας αντίστασης θέρμανσης 1,5Kw και μήκους 30m, όπως ήδη αναφέρθηκε, η οποία εμφυτεύτηκε μέσα στην στήλη στα σύνορα μεταξύ της κορυφής του επικαλυμμένου πετρώματος και του αδρανούς πετρώματος.

Επόμενο βήμα ήταν η θερμομόνωση της στήλης με διογκωμένο περλίτη. Μία ξύλινη κατασκευή χτίστηκε γύρω από την στήλη και το μεταξύ τους διάστημα περίπου 30cm πάχους γεμίστηκε με διασταλλόμενο περλίτη.

Την **27η ημέρα** σημειώθηκε μια σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας κυρίως στη περιοχή του 4ου θερμοστοιχείου. Η αύξηση της θερμοκρασίας από εκείνη τη χρονική στιγμή ήταν εμφανής, γεγονός που σε συνάρτηση με τους υπόλοιπους παράγοντες αποδείκνυε ότι είχε ξεκινήσει η δραστηριότητα των βακτηρίων. Στις επόμενες 20 ημέρες η θερμοκρασία αυξήθηκε πλέον των 20°C.

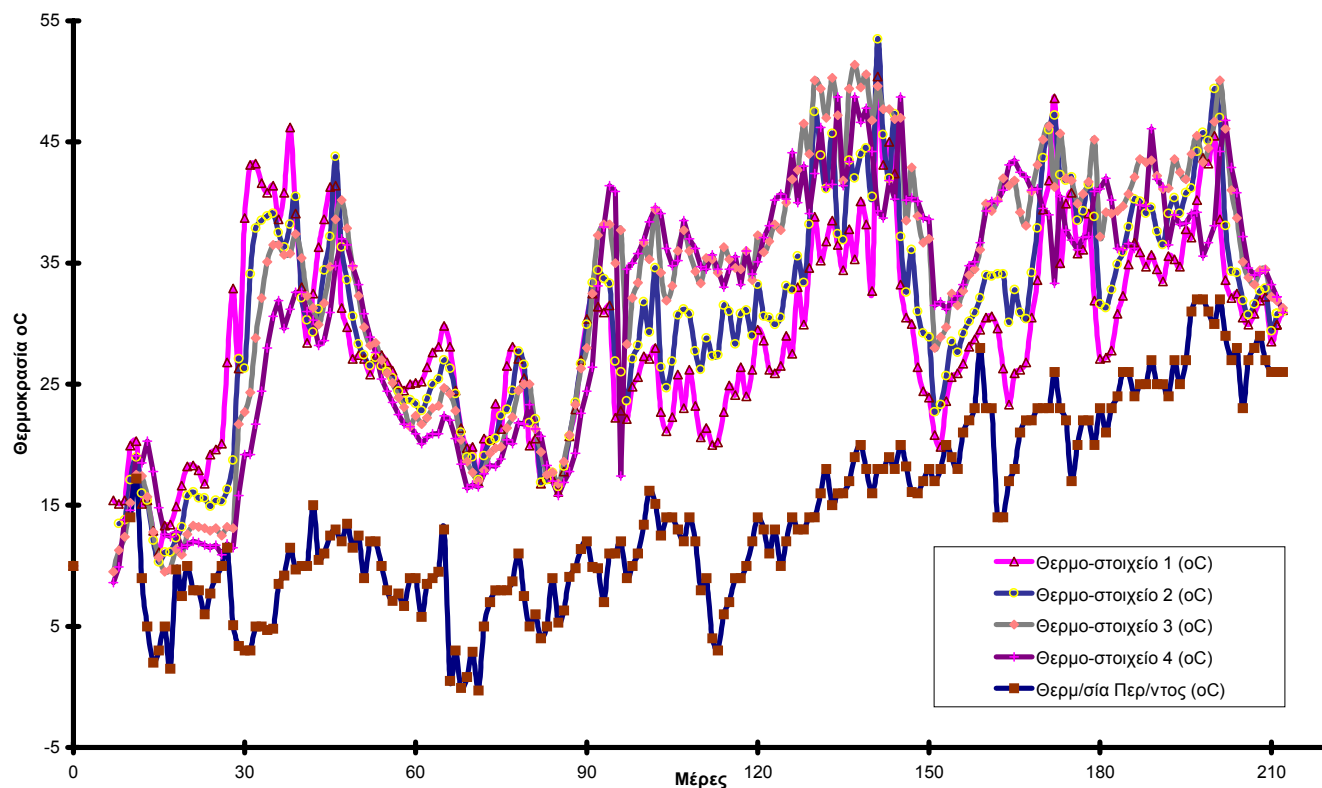
Η δράση των βακτηρίων ξεκίνησε μετά από 45 μέρες και συνέβη μόνο αφού η θερμοκρασία μέσα στη στήλη ήταν πάνω από 30 °C.

Την **47η ημέρα** σημειώθηκε μια απότομη αλλαγή της μέγιστης και ελάχιστης θερμοκρασίας της στήλης. Ενώ μέχρι εκείνη τη στιγμή η μέγιστη θερμοκρασία παρατηρούταν στο υψηλότερο σημείο της στήλης και η ελάχιστη στο χαμηλότερο, υπήρξε αντιστροφή αυτού μέσα σε μία ημέρα. Δηλαδή τη μέγιστη θερμοκρασία είχε η περιοχή του 1ου θερμοστοιχείου και την ελάχιστη η περιοχή του 4ου θερμοστοιχείου. Αυτό αποδόθηκε στον μη επαρκή αερισμό της στήλης. Δηλαδή η παροχή του αέρα δεν επαρκούσε πλέον για όλη τη στήλη και το O₂ καταναλωνόταν στα χαμηλότερα σημεία και δεν υπολειπόταν για τα υψηλότερα. Σε αυτή τη περίπτωση το πρόβλημα λύθηκε με την αύξηση της παροχής του O₂ μέσω αντικατάστασης του ανεμιστήρα για την παροχή του αέρα με πεπιεσμένο αέρα (κομπρεσέρ).

Την χρονική περίοδο μεταξύ **130 και 150 ημερών** παρατηρήθηκαν υψηλές θερμοκρασίες πάνω από 40 °C εξαιτίας της πολύ έντονης δράσης των βακτηριδίων. Όμως καθώς η θερμοκρασία αυξήθηκε πάνω από τους 50°C η δράση των βακτηρίων φάνηκε χαμηλή λόγω του ότι το συγκεκριμένο είδος βακτηρίων είναι μεσόφιλο και δεν είναι ανθεκτικό σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία. Ίσως με τη χρήση θερμόφιλων βακτηρίων να υπήρχε αποτελεσματική βιοοξείδωση και σε αυτή τη θερμοκρασία.

Ο αερισμός της στήλης δεν ήταν επαρκής έτσι ώστε να αντιμετωπίσει τους υψηλούς ρυθμούς οξείδωσης και σαν αποτέλεσμα η θερμοκρασία αυξήθηκε πάνω από τα όρια μειώνοντας το ρυθμό οξείδωσης σε χαμηλό επίπεδο. Ένα από τα μέτρα που πάρθηκαν την συγκεκριμένη χρονική περίοδο ήταν και η αύξηση της παροχής του διαλύματος τροφοδοσίας.

Στο ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της θερμοκρασίας της στήλης και στις τέσσερις περιοχές και της ατμοσφαιρικής.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.2: Θερμοκρασία στήλης - ατμοσφαιρικής

Με βάση όλες τις ανωτέρω αναφερόμενες παρατηρήσεις έγινε αντιληπτό ότι η θερμοκρασία είναι ένας κρίσιμος παράγοντας της διεργασίας. Στην εκκίνηση της βιοεκχύλισης η ατμοσφαιρική θερμοκρασία πρέπει να είναι πάνω από τους 20°C με σκοπό να υπάρξει βακτηριακή δράση η οποία να αυξήσει εσωτερικά την θερμοκρασία πάνω από τους 40°C. Η χρονική περίοδος έναρξης είναι προτιμότερο να συμπίπτει με εποχές του χρόνου όπου έχουμε υψηλή ατμοσφαιρική θερμοκρασία ώστε η περίοδος εκκόλαψης των βακτηρίων να είναι σύντομη. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της διεργασίας η θερμοκρασία δεν πρέπει να ανέβει πάνω από τους 50°C και πρέπει να παρέχεται ικανοποιητικός αερισμός και διάλυμα για ψύξη του σωρού. (Σταμπολιάδης, 1999)

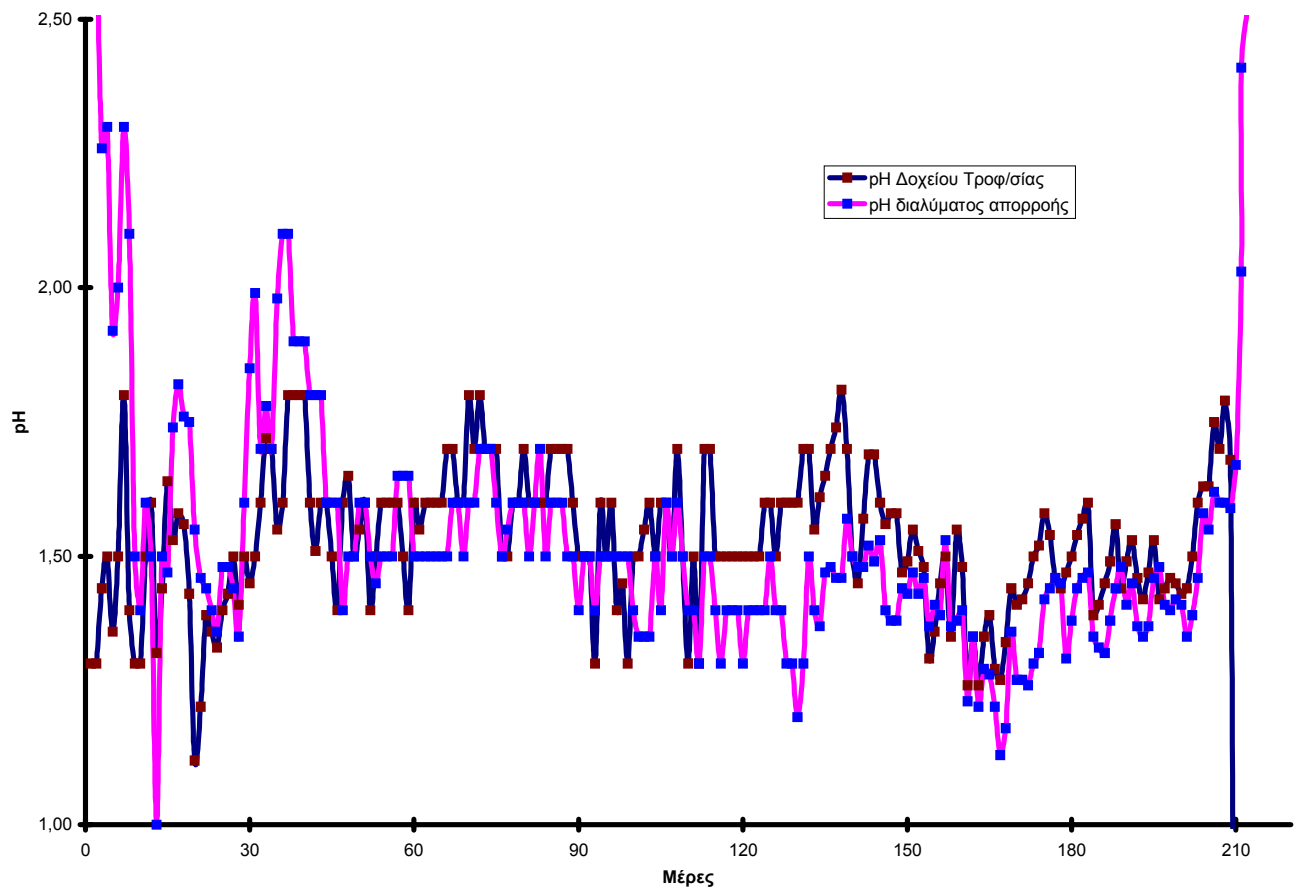
6.8.3 pH

Το pH είναι και αυτός ένας από τους παράγοντες ο οποίος παρακολουθήθηκε σε καθημερινή βάση για τους εξής λόγους:

- A) Διότι όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους θα πρέπει να βρίσκεται εντός συγκεκριμένης περιοχής, (όξινο περιβάλλον, όχι άνω του 1,8 και όχι κάτω του 1) για να υπάρχει το κατάλληλο περιβάλλον ανάπτυξης των οξύφιλων βακτηρίων και
- B) Διότι δεικνύει την ύπαρξη βακτηριακής οξειδωτικής δράσης επί του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη.

Κατά την διάρκεια του πειράματος μετριώνταν και το pH του διαλύματος της τροφοδοσίας ώστε να εξασφαλίζονται οι επιτρεπόμενες τιμές, και στις περιπτώσεις που δεν βρισκόταν σε αυτές ρυθμιζόταν με την προσθήκη H_2SO_4 , και του διαλύματος στράγγισης η τιμή του οποίου δείκνυε το pH της στήλης, και αντίστοιχα η διαφορά του pH μεταξύ τροφοδοσίας - απορροής διαλύματος ήταν ενδεικτική για την πορεία της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη.

Οι τιμές του διαλύματος τροφοδοσίας και του διαλύματος απορροής καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.8.3.

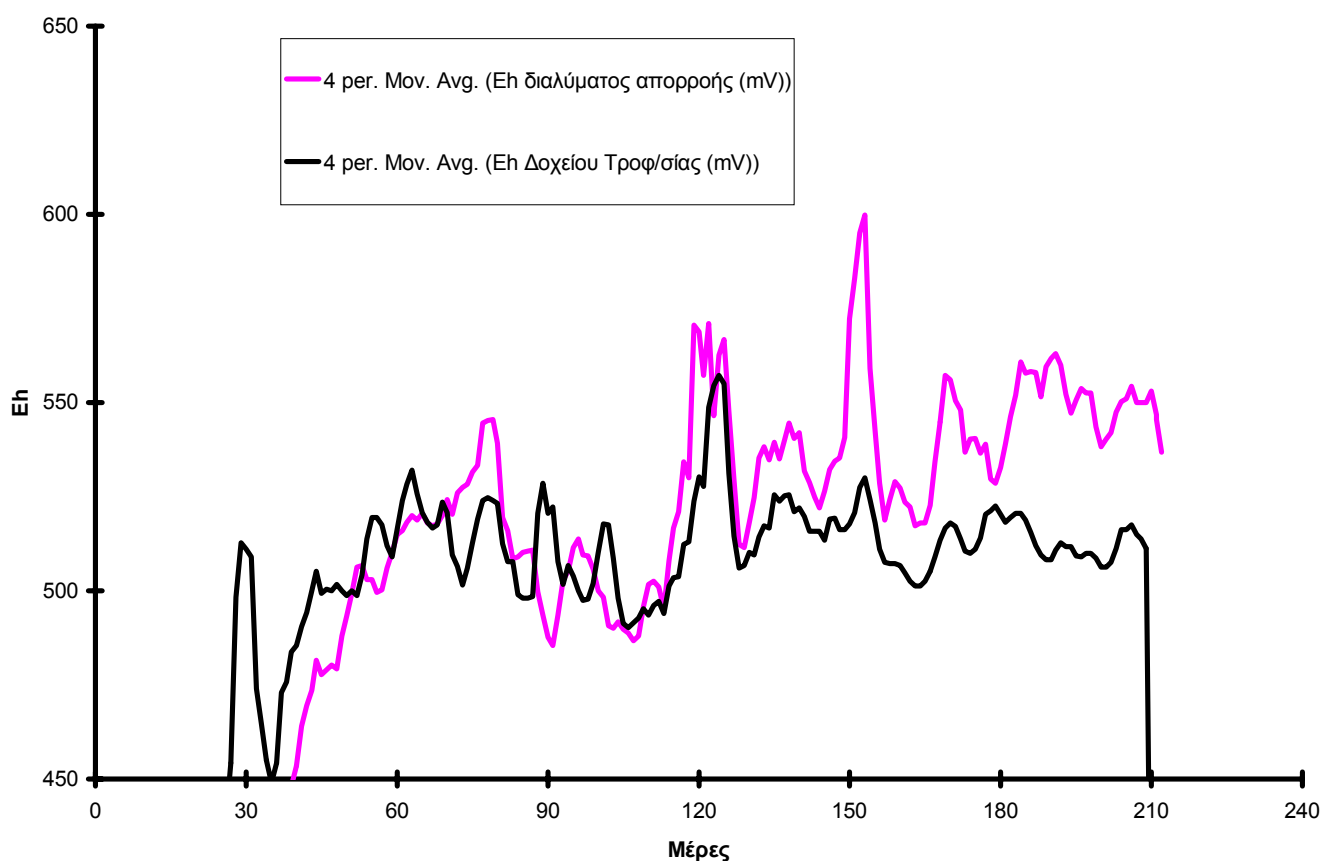


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.3: pH Διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής

Παρατηρήθηκε ότι η διαφορά pH μεταξύ των διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής ξεκίνησε να είναι θετική μετά τις πρώτες περίπου 45 ημέρες λειτουργίας της στήλης και η τιμή pH του διαλύματος απορροής έπεσε περίπου στο 1,5, γεγονός που αποδεικνύει ότι η βακτηριακή δράση είχε ξεκινήσει αφού, όπως θα αναφερθεί και κατωτέρω, υπήρξε ταυτόχρονη άνοδος του Eh, αύξηση του ολικού Fe και του As στο διάλυμα απορροής. Αυτό συνέβη μόνο αφού η θερμοκρασία μέσα στη στήλη ήταν πάνω από 30 °C.

6.8.4 Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh)

Η παρακολούθηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh) γινόταν και αυτή σε καθημερινή βάση. Η τιμή του Eh δείχνει τη μετατροπή του Fe^{2+} σε Fe^{3+} , οπότε η αύξησή του υποδήλωνε την ύπαρξη βακτηριακής δράσης και αντίστοιχης οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Οι τιμές του Eh μετρούνταν και στο διάλυμα τροφοδοσίας και στο διάλυμα απορροής. Οι τιμές του Eh παρουσιάζονται στον ΠΙΝΑΚΑ LOG SHEET ΑΡΧΕΙΟ COLUMN, και στο διάγραμμα 6.8.4. παρουσιάζεται το Eh των διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.4: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Στο διάλυμα απορροής παρατηρήθηκε αύξηση Eh μετά τις πρώτες 20 ημέρες, και κυρίως μετά την πάροδο 45 ημερών όπου πλέον οι τιμές του κυμαίνονταν άνω των 500mV, που συμπίπτει με την περίοδο έναρξης δράσης των βακτηρίων, και πλέον μεταξύ των 130-150 ημερών άγγιξε και τις ανώτατες τιμές, περίοδος όπου οι τιμές και των υπολοίπων παραμέτρων υποδήλωναν το

γεγονός της έντονης δράσης των βακτηρίων και του γρήγορου ρυθμού βιοεκχύλισης.

6.8.5 Χημική ανάλυση του διαλύματος βιοοξείδωσης

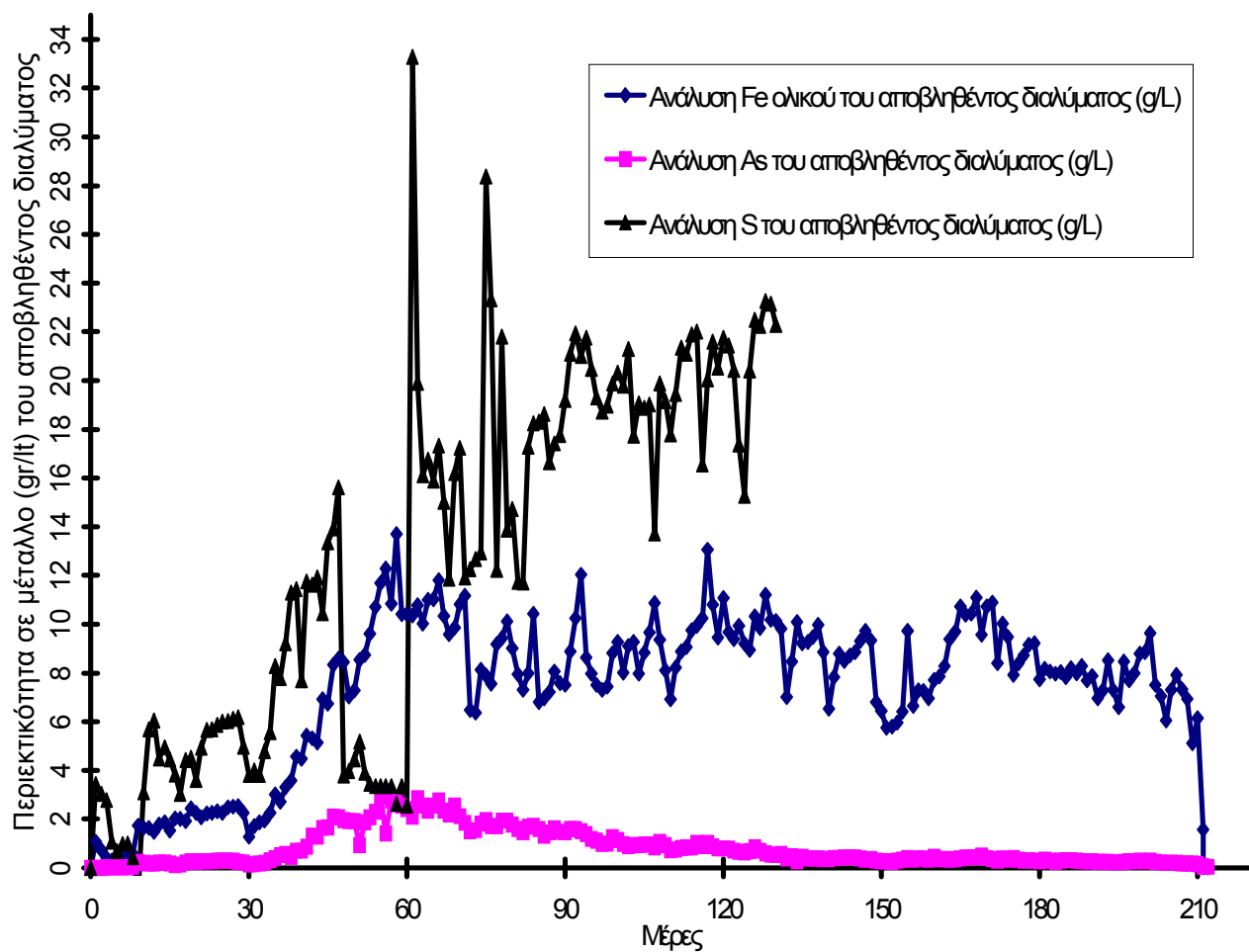
Οι σημαντικότερες αποκρίσεις της διεργασίας οι οποίες παρακολουθήθηκαν, καθώς αυτές περιέγραφαν άμεσα την πορεία της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη της στήλης, ήταν οι συγκεντρώσεις των ολικού σιδήρου ($\text{Fe}_{\text{ολ}}$), δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}), τρισθενή σιδήρου Fe^{3+} , αρσενικού **As**, θειικής ρίζας SO_4^{2-} στα διαλύματα τροφοδοσίας και απορροής.

Η αύξηση της διαφοράς του ολικού σιδήρου μεταξύ του διαλύματος απορροής και του διαλύματος τροφοδοσίας οφειλόταν στην ποσότητα του σιδήρου που είχε προκύψει από τη διαλυτοποίηση των σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη μέσα στη στήλη.

Η αύξηση του Fe^{3+} και η αντίστοιχη μείωση του Fe^{2+} οφειλόταν στη βακτηριακή οξείδωση του σιδήρου του διαλύματος που πραγματοποιούνταν μέσα στη στήλη, και είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh) του διαλύματος.

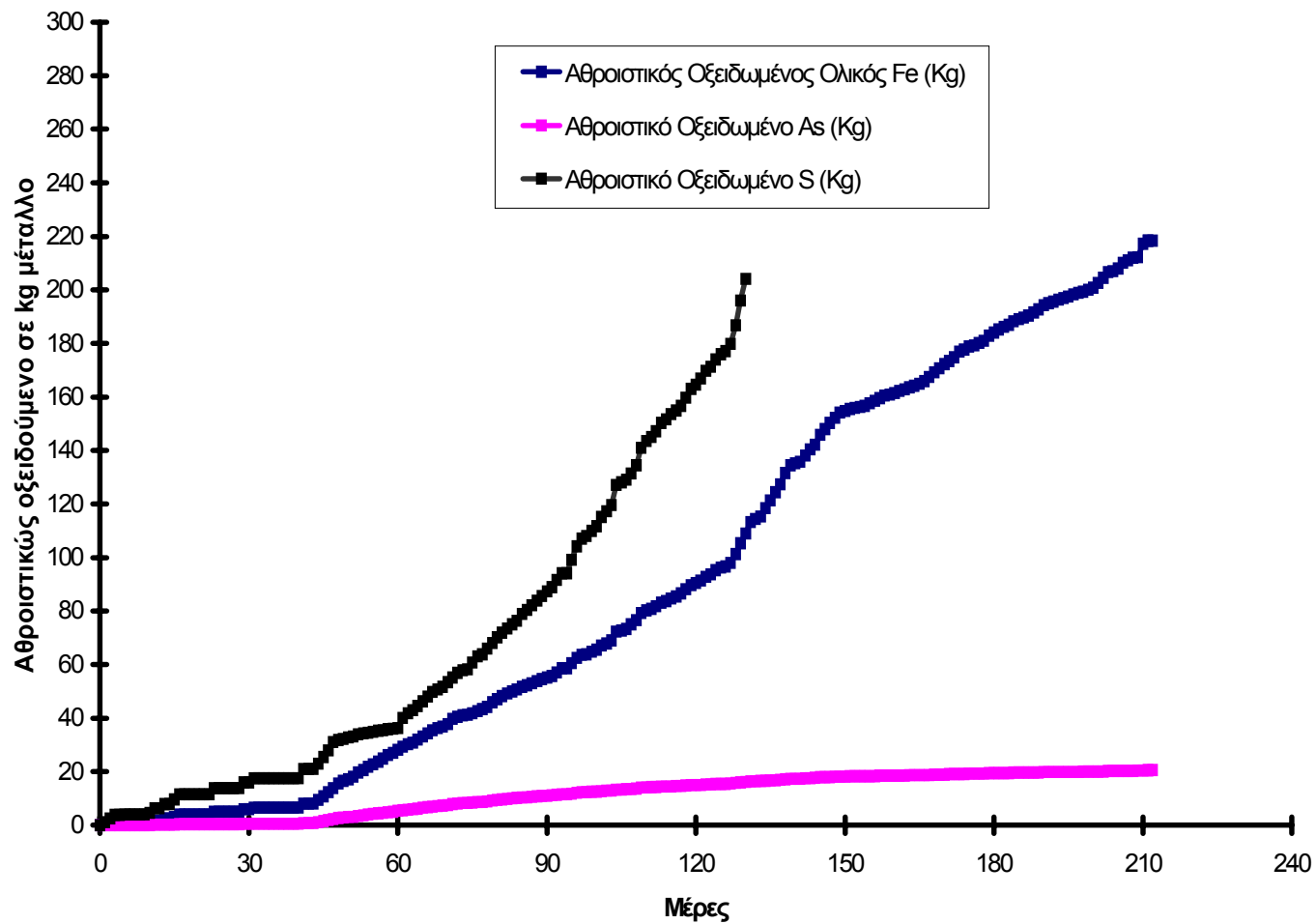
Αντιστοίχως, και η αύξηση του As και του S (το οποίο υπολογιζόταν μέσω της χημικής ανάλυσης του SO_4^{2-}) μεταξύ του διαλύματος τροφοδοσίας και του διαλύματος απορροής οφειλόταν στις αντίστοιχες ποσότητες αρσενικού και θείου που είχαν προκύψει από την διαλυτοποίηση του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη μέσα στη στήλη.

Στο διάγραμμα 6.8.5.1 βάσει των διαφορών των συγκεντρώσεων των ολικού σιδήρου ($\text{Fe}_{\text{ολ}}$), αρσενικού (As), θείου (S) μεταξύ των διαλυμάτων απορροής και τροφοδοσίας παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής σε καθημερινή βάση των $\text{Fe}_{\text{ολ}}$, As και S.



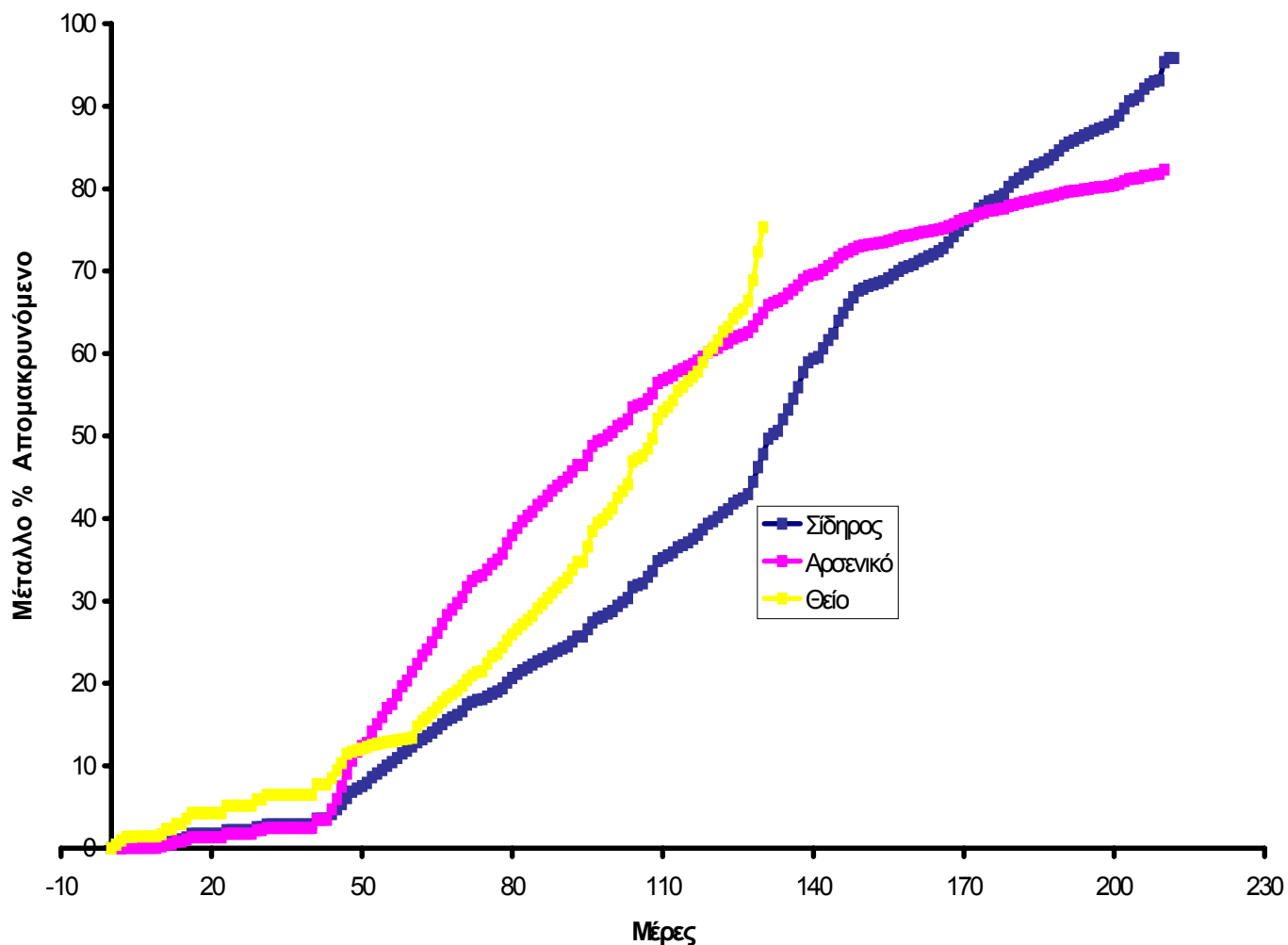
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.5.1: Περιεκτικότητα σε Fe, As, S (gr/lt) του διαλύματος απορροής

Στο διάγραμμα 6.8.5.2 παρουσιάζεται ο ρυθμός βιοοξείδωσης των σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη της στήλης αθροιστικά σε kg.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.5.2: Αθροιστικώς οξειδούμενο σε kg Fe, As, S

Στο διάγραμμα **6.8.5.3** αναπαριστάται αθροιστικά συναρτήσει του χρόνου το ποσοστό % των Fe, As και S το οποίο προέκυψε από την διαλυτοποίηση του συμπυκνώματος. Εδώ παρατηρείται ότι σημαντική αύξηση της ταχύτητας διαλυτοποίησης του συμπυκνώματος υπήρξε μόνο μετά την 45η ημέρα, όπου, όπως αποδεικνύεται και από τις τιμές όλων των υπολοίπων αποκρίσεων της διεργασίας (θερμοκρασία, pH, Eh), οι αντίστοιχες τιμές τους και μεταβολές τους εκείνη τη χρονική στιγμή υποδήλωναν την έναρξη της βακτηριακής δράσης και της βιοοξειδωσης του σιδηροπυρίτη-αρσеноπυρίτη.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.5.3: Μέταλλο (Fe, As, S) % Απομακρυνόμενο

Τα αποτελέσματα αυτά αναπαριστώνται γραφικά στα ανωτέρω διαγράμματα:

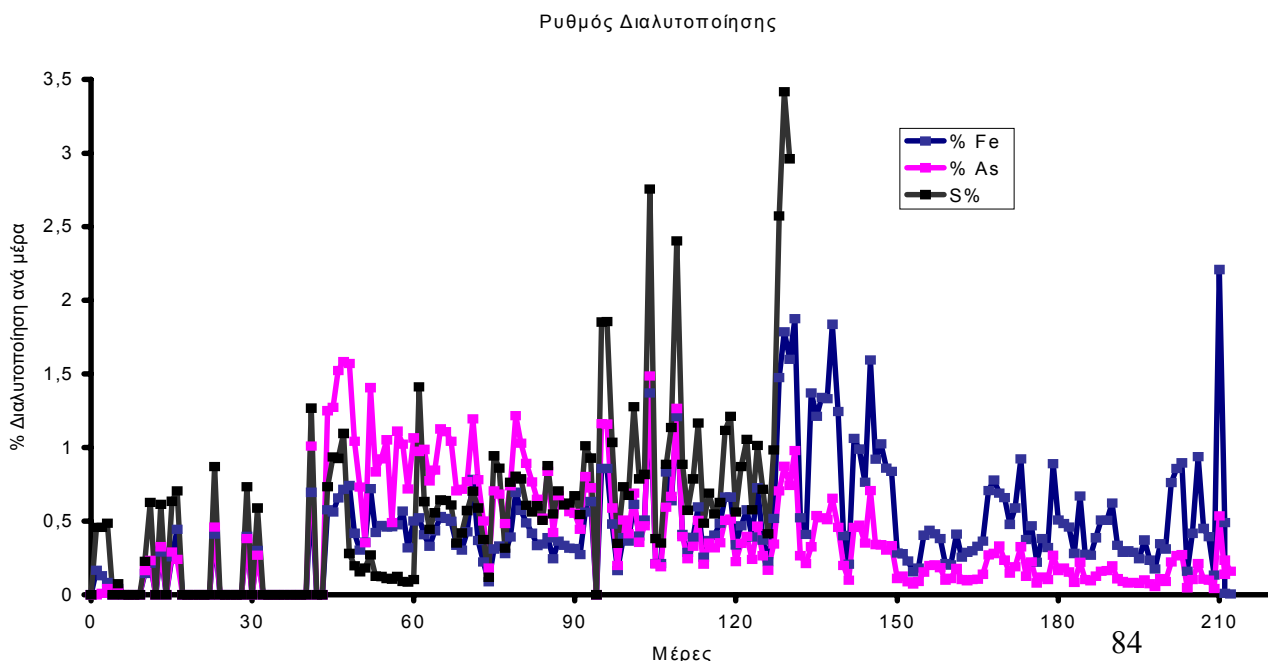
Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6.8.5.4, είναι προφανές ότι το αρσενικό διαλυτοποιείται γρηγορότερα από ότι το θείο και ο σίδηρος. Αυτό αποδόθηκε στο γαλβανικό φαινόμενο που παρατηρείται κατά τη διαλυτοποίηση διαφορετικών ως προς την ηλεκτροχημική σειρά θειούχων ορυκτών όταν βρίσκονται σε επαφή οι επιφανειές τους, το οποίο συνίσταται στην προκειμένη περίπτωση σε παθητικοποίηση του σιδηροπυρίτη και ταχεία διαλυτοποίηση του αρσеноπυρίτη.

Όσον αφορά την ανάλυση του S όπως φαίνεται και στα ανωτέρω διαγράμματα αυτή γινόταν μέχρι και την 131^η ημέρα λειτουργίας της στήλης, λόγω προβλημάτων που αντιμετωπίστηκαν στο Χημείο.

Στην περίοδο μεταξύ των 130 και 150 ημερών υπήρξε μία αύξηση στην κλίση και των δύο καμπυλών διαλυτοποίησης του As και κυρίως του Fe. Αντίστοιχα, οι θερμοκρασίες όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο, αυτή τη χρονική περίοδο ήταν υψηλές (πάνω από 40 °C) εξαιτίας της πολύ έντονης δράσης των βακτηρίων.

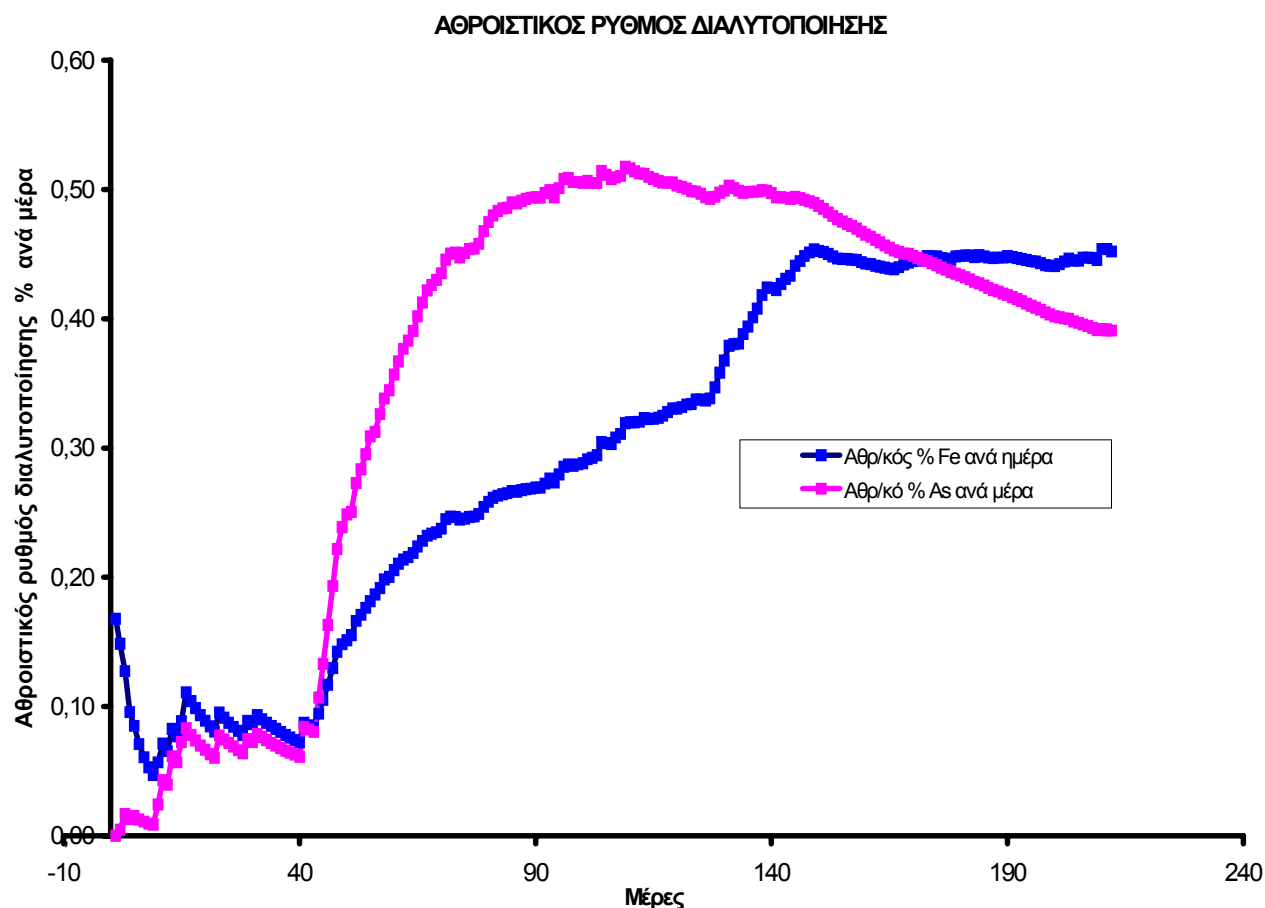
Επίσης έγιναν και υπολογισμοί όσον αφορά στο ρυθμό διαλυτοποίησης ανά ημέρα οι οποίοι αναπαριστώνται στα κάτωθι διαγράμματα:

- Διάγραμμα 6.8.5.4 όπου αναπαριστάται το % διαλυτοποιημένο (Fe, As, S) ανά ημέρα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.5.4: % διαλυτοποιημένο μέταλλο (Fe, As, S) ανά ημέρα

- Διάγραμμα 6.8.5.5 όπου αναπαριστάται αθροιστικά ο ρυθμός διαλυτοποίησης των Fe, As, S ανά ημέρα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.8.5.5: Αθροιστικός ρυθμός διαλυτοποίησης % των Fe, As, S ανά ημέρα.

Μετά την 208η ημέρα πλέον ο ρυθμός διαλυτοποίησης μειώθηκε απότομα καθώς πλέον είχαμε φτάσει στο 96% της διαλυτοποίησης του Fe και στο 83% της διαλυτοποίησης του As του σιδηροπυρίτη όπως προέκυπτε από τις χημικές αναλύσεις αποφασίστηκε η λήξη της λειτουργίας της στήλης.

6.9 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Στην προηγούμενη παράγραφο περιγράφηκαν οι παράμετροι που παρακολουθήθηκαν κατά την διάρκεια της λειτουργίας της στήλης.

Συνολικά παρατηρήθηκε ότι σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους από την συμπεριφορά των ανωτέρω παραμέτρων προέκυπταν τα ίδια συμπεράσματα για την βιοεκχύλιση του σιδηροπυρίτη

Η θερμοκρασία είναι ένας κρίσιμος παράγοντας.

Η δράση των βακτηρίων δεν ξεκίνησε ακόμα και μετά από περίοδο ενός μήνα. Η αιτία η οποία εξακριβώθηκε ήταν η χαμηλή ατμοσφαιρική θερμοκρασία, κάτω από 10°C κατά την διάρκεια της μέρας και μερικές φορές κάτω των 0°C την νύχτα, και η ελλιπής παροχή οξυγόνου.

Τρία είναι τα κυρίως μέτρα που πάρθηκαν τα οποία επέτρεψαν να ξεκινήσει η δράση των βακτηριδίων.

Το ένα και κυριότερο ήταν μία συρματένια αντίσταση θέρμανσης $1,5\text{Kw}$ και μήκους 30m η οποία εμφυτεύτηκε μέσα στην στήλη στα σύνορα μεταξύ την κορυφή του επικαλυμμένου πετρώματος και του στείρου πετρώματος το οποίο το καλύπτει όπως αναφέρθηκε νωρίτερα.

Το δεύτερο ήταν η μόνωση της στήλης με περλίτη. Μία ξύλινη κατασκευή χτίστηκε γύρω από την στήλη και το μεταξύ τους διάστημα περίπου 30cm πάχους γεμίστηκε με διασταλλόμενο περλίτη.

Το τρίτο ήταν η αύξηση της παροχής του O_2 με αντικατάστατη του ανεμιστήρα για την παροχή του αέρα με πεπιεσμένο αέρα (κομπρεσέρ).

Η δράση των βακτηρίων ξεκίνησε μετά από 45 μέρες. Αυτό αποδείχθηκε από την άνοδο του Eh, την αύξηση του ολικού Fe και του As στο διάλυμα απορροής και τη μείωση του pH. Συνέβη μόνο αφού η θερμοκρασία μέσα στη στήλη ήταν πάνω από 30°C .

Από το διάγραμμα διαλυτοποίησης για τον Fe, το As και το S είναι προφανές ότι το αρσενικό διαλυτοποιείται γρηγορότερα από ότι το θείο και τον σίδηρο.

Στην περίοδο μεταξύ των 130 και 150 ημερών υπάρχει μία αύξηση στην κλίση και των δύο καμπυλών διαλυτοποίησης του As και κυρίως του Fe. Αντίστοιχα οι θερμοκρασίες αυτής της περιόδου δείχνουν ότι αυτή τη

χρονική στιγμή είχαμε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από 40 °C εξαιτίας της πολύ υψηλής δράσης των βακτηριδίων.

Όμως καθώς η θερμοκρασία αυξήθηκε πάνω από τους 50 °C η δράση των βακτηρίων φάνηκε χαμηλή λόγω του ότι μερικά από αυτά πέθαναν σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία, για αυτό η θερμοκρασία δεν πρέπει να ανέβει πάνω από τους 50 °C.

Ο αερισμός της στήλης δεν ήταν επαρκής έτσι ώστε να αντιμετωπίσει τους υψηλούς ρυθμούς παραγωγής και σαν αποτέλεσμα η θερμοκρασία αυξήθηκε πάνω από τα όρια μειώνοντας κάτω το ρυθμό παραγωγής.

Ο αερισμός είναι ένας σημαντικός παράγοντας γιατί μπορεί να επιταγχύνει την οξείδωση του σιδηροπυρίτη παρέχοντας ότι η δράση των βακτηρίων έχει αρχίσει, και πρέπει να είναι ικανοποιητικός.

Το pH έπεσε περίπου στο 1,5 μόλις η βακτηριδιακή δράση ξεκίνησε όπου και το Eh ανέβηκε πάνω από τα 500mV.

Η χημική ανάλυση του Au και του Ag στο υπόλλειμα αυξάνει καθώς η οξείδωση προχωρά. Αυτό είναι ένα καθαρό σημάδι της μείωσης της μάζας του σιδηροπυρίτη λόγω της οξείδωσης του. Η ανάκτηση του Au αυξάνει συνεχώς καθώς η οξείδωση προχωράει.

Από την άλλη η ανάκτηση του Ag αυξάνει πολύ γρήγορα στην αρχή και μετά πέφτει.

Προφανώς ο Ag δεν συνδέεται τελείως με τον σιδηροπυρίτη και είναι διαθέσιμος πριν να οξειδωθεί ο σιδηροπυρίτης. Από την άλλη μεριά καθώς η οξείδωση προχωρεί η ανάκτηση του Ag πέφτει πιθανόν εξαιτίας του σχηματισμού από την καθίζηση αδιάλυτου κυανιούχου άλατος.

Η συνολική μάζα του σιδηροπυρίτη μέσα στην στήλη μειωνόταν καθώς η οξείδωση προχωρά. Ο ρυθμός αντίδρασης ο οποίος ήταν περίπου 0,5% ανά ημέρα σε μία κανονική λειτουργία και αυξήθηκε στο 1,5% ανά ημέρα όταν παρείχετο περισσότερος αέρας. Από την άλλη μεριά στην παρούσα υπόθεση ο αερισμός δεν ήταν αρκετός για να μεταφέρει την θερμότητα που παρήχθηκε από την βακτηριδιακή δράση και ο ρυθμός έπεσε ξανά στο 0,5% ανά μέρα.

Συνολικά η διαδικασία είναι απλή και δεν απαιτεί συνεχείς καταγραφές.

6.10 Θέματα προς συζήτηση

Κατά την διάρκεια της λειτουργίας της πιλοτικής στήλης βιοοξειδωσης αποκτήθηκε μεγάλο μέρος εμπειρίας και κάποιοι παράγοντες λειτουργίας και περιορισμοί συγκεκριμενοποιήθηκαν ενώ συγχρόνως πολλά προβλήματα λύθηκαν.

Από την συνολική εργασία προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η μεταφορά των σχεδιαστικών κριτηρίων από την πιλοτική μονάδα στήλης στη μονάδα βιομηχανικής κλίμακας ίσως απαιτεί ένα ενδιάμεσου μεγέθους σωρό για να αποδείξει την τεχνική ικανότητα της τεχνολογίας GEOCOAT.

Ο χρόνος που απαιτήθηκε για την οξείδωση του σιδηροπυρίτη καθορίζει την εδαφική περιοχή που απαιτείται για τη βάση και τον αριθμό των φορών η βάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε χρόνο. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα μπορούμε να έχουμε το λιγότερο 1.2 Σωρούς κάθε χρόνο και εάν ο κατάλληλος αερισμός παρέχεται μπορεί να αυξηθεί στους 2 σωρούς κάθε χρόνο.

Βιβλιογραφία

1. Αγατζίνη – Λεονάρδου Σ., Σταμπολιάδης Η., Ζαφειράτος Ι., Σπαθής Δ., «Τύποι Χρυσοφόρων Κοιτασμάτων και Μεταλλουργικές Μέθοδοι Εξαγωγής Πολυτίμων Μετάλλων από Αυτά», 2000.
2. Yannopoulos, J. C. : “The extractive Metallurgy of Gold, Van Nostrand Reinhold, New York”, 1990.
3. Komnitsas C., Pooley F.D., “Optimization of the bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece”, 1991.
4. Komnitsas C., Pooley F.D., “Bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece”, 1989.
5. Komnitsas C., Pooley F.D., “Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores”, 1989.
6. Ι. Γ. Ζαφειράτος, «Βιοϋδρομεταλλουργικές μέθοδος ανάκτησης μαγγανίου από μη εμπλουτίσιμα μεταλλεύματα μαγγανίου του Ελληνικού χώρου» Διδακτορική Διατριβή, Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Αθήνα, 2002.
7. Kohr, W.J., Geobiotics Inc. ”Method for recovering metal values from concentrates of sulfide minerals. US Patent No. 5676733 / October 14, 1997.
8. Παπαντώνης Α., Διευθυντής Εργοστασίου Στρατωνίου, Προσωπική Επικοινωνία, Ιούνιος 2003.
9. Σταμπολιάδης Ηλίας : TVX Hellas A.E. “Εκθεση αποτελεσμάτων λειτουργίας πιλοτικής στήλης βιοοξειδωσης συμπυκνώματος Μαύρων Πετρών” Στρατώνι, 1999.

- 10.** TVX Hellas A.E. “Τεχνική Μελέτη Αναβάθμισης Χώρων Απόθεσης Στερεών Καταλοίπων των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Στρατωνίου” Στρατώνι, Μάρτιος 2002.
- 11.** Ταξιάρχου Μαρία: «Η χρήση της βακτηριακής οξείδωσης στην επεξεργασία του χρυσοφόρου Μικτού Θειούχου Μεταλλεύματος Ολυμπιάδος Χαλκιδικής», Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π. 1991.
- 12.** Web, Gold Marketing, 2000.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Δεδομένα επικάλυψης

[illegible]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
21 Νοε	21	40		2820		2530	250	400	
21 Νοε	22	40		2820		2530	250	400	
21 Νοε	23	40		2820		2510	250	400	
21 Νοε	24	40		2800		2510	250	400	
21 Νοε	25	40		2810		2510	250	400	
21 Νοε	26	40		2820		2530	250	400	
21 Νοε	27	40		2820		2520	250	400	
21 Νοε	28	40		2800		2500	250	400	
21 Νοε	29	40		2810		2510	250	400	
21 Νοε	30	40		2820		2520	250	400	
21 Νοε	31	40		2810		2520	250	400	
21 Νοε	32	40		2810		2510	250	400	Υγρό Συμπύκνωμα Wt δεν αναφέρεται
21 Νοε	33	40		1420		3815	250	400	12:00
21 Νοε	34	40		1420		3825	250	400	
21 Νοε	35	40		1420		3825	250	300	
21 Νοε	36	40		1430		3825	250	300	
21 Νοε	37	40		1430		3820	250	300	
21 Νοε	38	40		1420		3805	250	300	
21 Νοε	39	40		1425		3875	250	300	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
21 Νοε	40	40		1425		3885	250	300	
21 Νοε	41	40		1430		3825	250	300	
21 Νοε	42	40		1425		3805	250	300	
21 Νοε	43	40		1420		3830	250	300	
21 Νοε	44	40		1425		3825	250	300	
21 Νοε	45	40		1420		3920	250	300	
21 Νοε	45	40		1540		3820	250	300	
21 Νοε	47	40		1430		3820	250	300	
21 Νοε	48	40		1425		3830	250	300	
21 Νοε	49	40		1430	BAG 1	3825	250	300	Κανένα Νούμερο Ξηρού συμπυκνώματος δεν αναφέρεται
21 Νοε	50	40		1425		3825	250	300	
21 Νοε	51	40		1425		3830	250	300	
21 Νοε	52	40		1435		3825	250	300	
21 Νοε	53	40		1425		3830	250	300	13:00
21 Νοε	54	40		1435		3830	250	500	14:54
21 Νοε	55	40		1425		3825	250	500	
21 Νοε	56	40		1430		3820	250	500	
21 Νοε	57	40		1430		3830	250	500	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
21 Νοε	58	40		1425		3820	250	500	
21 Νοε	59	40		1420		3825	250	500	
21 Νοε	60	40		1475		3830	250	400	
21 Νοε	61	40		1430		3820	250	300	
21 Νοε	62	40		1425		3825	250	300	
21 Νοε	63	40		1425		3825	250	300	
21 Νοε	64	40		1420		3815	250	500	
21 Νοε	65	40		1425		3820	250	700	
21 Νοε	66	40		1430		3820	250	300	15:37
21 Νοε	67	40		1425		3820	250	400	
21 Νοε	68	40		1425		3830	250	500	
21 Νοε	69	40		1420		3830	250	500	
21 Νοε	70	40		1420		3820	250	500	
21 Νοε	71	40		1425		3820	250	500	
21 Νοε	72	40		1430		3830	250	500	
21 Νοε	73	40		1420		3820	250	500	
21 Νοε	74	40		1425		3830	250	500	
21 Νοε	75	40		1430		3830	250	500	
21 Νοε	76	40		1420		3825	250	500	
21 Νοε	77	40		1435		3850	250	500	
21 Νοε	78	40		1435		3845	250	500	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
21 Νοε	79	40		1420		3840	250	500	
21 Νοε	80	40		1405		3990	250	500	
21 Νοε	81	40		1420		3850	250	500	
21 Νοε	82	40		1440		3845	250	500	
21 Νοε	83	40		1440		3865	250	500	
21 Νοε	84	40		1435		3970	250	500	
21 Νοε	85	40		1435		2815	250	500	
21 Νοε	86	40		1440		2815	250	500	
21 Νοε	87	40		1425		2805	250	500	
23 Νοε	88	40		1825		3360	250	900	
23 Νοε	89	40		1870		3280	250	500	
23 Νοε	90	40		1820		3225	250	700	
23 Νοε	91	40		1815		3290	250	700	
23 Νοε	92	40		2830		3835	250	500	
23 Νοε	93	40		2880		2590	250	500	
23 Νοε	94	40		2865		2570	250	500	
23 Νοε	95	40		2870		2575	250	700	
23 Νοε	96	40		2970		2530	250	500	
23 Νοε	97	40		2860		2525	250	500	
23 Νοε	98	40		2850		2585	250	500	
23 Νοε	99	40		2825		2545	250	500	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
23 Νοε	100	40		2820		2565	250	600	
23 Νοε	101	40		2870		2530	250	600	
23 Νοε	102	40		2870		2555	250	600	
23 Νοε	103	40		2875		2580	250	600	
23 Νοε	104	40		2870		2570	250	600	
23 Νοε	105	40		2840		2540	250	600	
23 Νοε	106	40		2890		2575	250	600	
23 Νοε	107	40		2825		2570	250	600	
23 Νοε	108	40		2840		2550	250	600	
23 Νοε	109	40		2825		2570	250	600	
23 Νοε	110	40		2820		2570	250	600	
23 Νοε	111	40		2820		2570	250	600	
23 Νοε	112	40		2840		2555	250	600	
23 Νοε	113	40		2855		2540	250	600	
23 Νοε	114	40		2890	ΣΑΚΟΣ 2	2550	250	600	
23 Νοε	115	40		2865		2600	250	600	
23 Νοε	116	40		2880		2530	250	600	
23 Νοε	117	40		2830		2580	250	600	
23 Νοε	118	40		2830		2540	250	600	
23 Νοε	119	40		2845		2565	250	600	
23 Νοε	120	40		2875		2600	250	600	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
23 Νοε	121	40		2890		2580	250	600	
23 Νοε	122	40		2845		2625	250	600	
23 Νοε	123	40		2855		2545	250	600	
23 Νοε	124	40		2860		2525	250	600	
23 Νοε	125	40		2825		2515	250	600	
23 Νοε	126	40		2870		2540	250	600	
23 Νοε	127	40		2895		2540	250	400	
23 Νοε	128	40		2840		2580	250	400	
23 Νοε	129	40		2880		2580	250	400	
23 Νοε	130	40		2890		2545	250	400	
23 Νοε	131	40		2900		2590	250	400	
23 Νοε	132	40		2905		2570	250	400	
23 Νοε	133	40		2870		2590	250	400	
23 Νοε	134	40		2885		2560	250	400	
23 Νοε	135	40		2955		2345	250	400	
23 Νοε	136	40		5770		0	250	100	
23 Νοε	137	40		5800		0	250	100	
23 Νοε	138	40		5860		0	250	100	
23 Νοε	139	40		5870		0	250	100	
23 Νοε	140	40		5710		0	0	100	
23 Νοε	141	40		0		0	0	0	Ξέπλυμα Στήλης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α									
Δεδομένα επικάλυψης									
Ημερομηνία	Χαρμάνι #	Αδρανές Πέτρωμα	Υγρό Συμπύκνωμα		Ξηρό Συμπύκνωμα		H2SO4	Εμβόλιο Βακτηριδίων	Σχόλια
			Πηγή	(g)	Πηγή	(g)	75%	(mL)	
		(kg)	g				(ml)		
23 Νοε	142	40		0		0	0	0	Ξέπλυμα Στήλης
23 Νοε	143	40		0		0	0	0	Ξέπλυμα Στήλης
23 Νοε	144	40		0		0	0	0	Συμπύκνωμα από την πρώτης μέρας πλυσίματος της μπετονιέρας
23 Νοε	145	40		0		0	0	0	Συμπύκνωμα από της πρώτης μέρας πλυσίματος της μπετονιέρας
23 Νοε	146	40		0		0	0	0	Συμπύκνωμα από της πρώτης μέρας πλυσίματος της μπετονιέρας
23 Νοε	147	40		0		0	0	0	Καθαρισμός
23 Νοε	148	40		0		0	0	0	Καθαρισμός
23 Νοε	149	40		0		0	0	0	Καθαρισμός
23 Νοε	150	40		0		0	0	0	Καθαρισμός