



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ**

**ΑΝΑΣΧΕΣΗ ΠΡΟΟΔΟΥ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΣΕ ΘΕΙΟΥΧΑ ΟΡΥΚΤΑ ΜΕ  
ΧΡΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΡ. ΚΟΛΛΙΑΣ**  
Πτυχιούχος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ, MSc

Αθήνα 2017





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**ΑΝΑΣΧΕΣΗ ΠΡΟΟΔΟΥ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΣΕ ΘΕΙΟΥΧΑ ΟΡΥΚΤΑ ΜΕ  
ΧΡΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΡ. ΚΟΛΛΙΑΣ**  
Πτυχιούχος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ, MSc

**Συμβουλευτική Επιτροπή:**

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)  
Αικατερίνη Αδάμ, Επ. Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Αθανάσιος Γκοντελίτσας, Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Αικατερίνη Αδάμ, Επ. Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Αθανάσιος Γκοντελίτσας, Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ  
Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής ΕΜΠ  
Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ  
Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης  
Γεώργιος Γκαϊντατζής, Αν. Καθηγητής ΔΠΘ

**Αθήνα 2017**



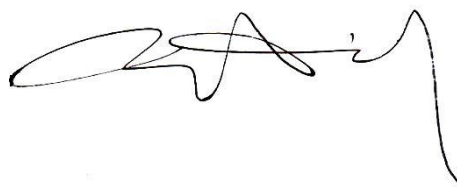


**Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή:**

Νυμφοδώρα Παπασιώπη  
Καθηγήτρια ΕΜΠ



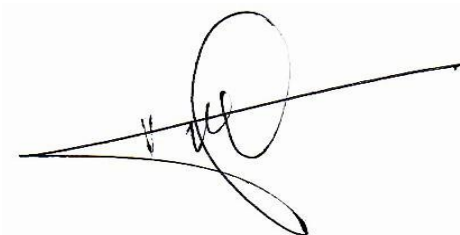
Αικατερίνη Αδάμ  
Επ. Καθηγήτρια ΕΜΠ



Αθανάσιος Γκοντελίτσας  
Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ



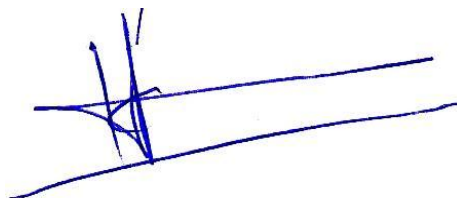
Ιωάννης Πασπαλιάρης  
Καθηγητής ΕΜΠ



Άνθιμος Ξενίδης  
Καθηγητής ΕΜΠ



Κωνσταντίνος Κομνίτσας  
Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης



Γεώργιος Γκαϊντατζής  
Αν. Καθηγητής ΔΠΘ





Copyright © 2016 Κόλλιας Κωνσταντίνος, 2016

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα»  
(Ν.5343/1932 άρθρο 202)*



“Τι τάχιστον; Νους. Δια παντός γαρ τρέχει.”

Θαλής ο Μιλήσιος (643-548 π.Χ.)













## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με θέμα: **“Ανάσχεση προόδου όξινης απορροής σε θειούχα ορυκτά με χρήση φωσφορικών και πυριτικών επικαλύψεων”** πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ.

Η αρνητική επίδραση της όξινης απορροής μεταλλείων προς τα υδατικά και χερσαία οικοσυστήματα, καθώς και στην υγεία των έμβιων όντων αποτέλεσε, προσωπικά, σημαντικό κίνητρο για τη μελέτη των συνθηκών ανάπτυξης τεχνητών, ανόργανων επικαλύψεων γύρω από θειούχους κόκκους με σκοπό τον περιορισμό ή/και ανάσχεση του φαινομένου. Έμφαση δόθηκε στο σιδηροπυρίτη λόγω της αφθονίας του και στον αρσеноπυρίτη λόγω της απελευθέρωσης του ιδιαίτερα τοξικότατου αρσενικού κατά την οξείδωση του ως άνω ορυκτού παρουσία υδατικής φάσης. Η προσέγγιση του προβλήματος υπήρξε δύσκολη, καθώς απαιτούσε τη διερεύνηση των συνθηκών που ευνοούν το σχηματισμό των επικαλύψεων (coatings), τη μελέτη των φάσεων που τις δομούν και τη μακροπρόθεσμη σταθερότητά τους.

Η υλοποίηση της διδακτορικής μου διατριβής δεν θα ήταν εφικτή, εάν δεν υπήρχε η άρτια τεχνική υποδομή του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ και οι άνθρωποι που το στελεχώνουν και επιθυμώ να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλαν ουσιαστικά, άμεσα ή έμμεσα, στην επιτυχή ολοκλήρωση της.

Κατ’ αρχήν, θα ήθελα να εκφράζω τις θερμότερες ευχαριστίες μου προς την Καθηγήτρια Νυμφοδώρα Παπασιώπη, η οποία ως επιβλέπουσα έδειξε υπέρμετρο ενδιαφέρον σε όλα τα στάδια της διδακτορικής μου διατριβής. Η συνεχής υποστήριξη και καθοδήγησή της, οι οξυδερκείς της παρατηρήσεις και οι μεθοδολογικές της υποδείξεις, καθώς και η επιστημονική γνώση που μου μετέδωσε συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επ. Καθηγήτρια Κατερίνα Αδάμ για τις εύστοχες παρατηρήσεις και συμβουλές της, το ενδιαφέρον της και την άψογη συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστίες οφείλω, επίσης, στον Αν. Καθηγητή Αθανάσιο Γκοντελίτσα για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του και τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις σε όλα τα στάδια της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ, επίσης, τον Καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη για την αμεσότητά του, τον ανεξάντλητο χρόνο του, τις επικοινωνιακές παρατηρήσεις, ιδέες και συμβουλές του, καθώς και τη γενικότερη συνεισφορά και το ουσιαστικό ενδιαφέρον του σε όλα τα στάδια εκπόνησης της διατριβής μου.

Οφείλω να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, τον Καθηγητή Ιωάννη Πασπαλιάρη, τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα και τον Αν. Καθηγητή Γεώργιο Γκαϊντατζή για το χρόνο που διέθεσαν κατά τη μελέτη της διδακτορικής διατριβής, τις εύστοχες παρατηρήσεις και διορθώσεις τους.

Ακολούθως, θερμές ευχαριστίες οφείλω στην κα. Μαρία Γρέγου, την κα. Αδαμαντία Χαροκόπου και την κα. Αλεξάνδρα Αλεξανδρή για τις αναλύσεις υδατικών δειγμάτων σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω προς την κα. Ευαγγελία Μυλωνά για το χρόνο που μου αφιέρωσε, για τις επικοινωνιακές της υποδείξεις και τη πρακτική της βοήθεια για την υλοποίηση των δοκιμών μου. Ευχαριστώ θερμά την κα. Αικατερίνη Βαξεβανίδου για την ανιδιοτελή εργαστηριακή της βοήθεια, την εκπαίδευση που μου παρείχε στη φθορισμομετρία ακτίνων-Χ (XRF), στη φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και για τις αναλύσεις δειγμάτων στη LECO. Ευχαριστώ θερμά την κα. Ειρήνη Χριστοδούλου για τη στήριξη της, καθώς και το Δρ. Απόστολο Κούρτη και Δρ. Παναγιώτη Αγγελόπουλο για τη βοήθειά τους κατά τις δοκιμές επίστρωσης στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Δρ. Αντώνη Πέππα και Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη για την εκπαίδευση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης και τη βοήθεια τους, όπου υπήρξε ανάγκη, καθώς και τον Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη για την εκπαίδευση στη περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD). Ευχαριστώ τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, καθώς και τον Ηλία Σαμμά για την παροχή εξοπλισμού από το Εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων ΕΜΠ για την προπαρασκευή των δειγμάτων μου και την εκτέλεση δοκιμών επίστρωσης μεγάλης κλίμακας. Οφείλω να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια Μαρία Χρυσόχου από το University of Connecticut (USA) για την ανάλυση δειγμάτων με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-Χ (XPS) και την επικοινωνιακή συνεργασία κατά το χαρακτηρισμό των επιστρώσεων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σε όλους τους Υ.Δ. του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ και ειδικότερα τους καλούς μου φίλους Δημήτριο Σπάρη, Αικατερίνη Τόλη, Λευκοθέα Σακελλαρίου, Αικατερίνη Μαλιαχώβα, Δρ. Κωνσταντίνο Καραλή, Δρ. Χριστιάνα Μυστριώτη και Δρ. Χρυσάνθη Παναγιωτοπούλου για τις ωραίες στιγμές που περάσαμε και τις επιστημονικές μας συζητήσεις για την επίλυση προβλημάτων.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Χρήστο και Δέσποινα, και την αδερφή μου Χρυσάνθη για την ενθάρρυνση και υποστήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, την εμπιστοσύνη που υπέδειξαν σε κάθε νέο μου βήμα, την κατανόησή τους, την υπομονή και την αγάπη που μου προσέφεραν απλόχερα.

Ευχαριστίες εκφράζονται προς το πρόγραμμα "ΘΑΛΗΣ", καθώς η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση" του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ)–Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ. Ενίσχυση της Διεπιστημονικής ή και Διδρυματικής έρευνας και καινοτομίας [grant number MIS 380038]. Οφείλω επιπλέον να ευχαριστήσω την εταιρεία "Ελληνικός Χρυσός ΑΕ" για την παροχή των θειούχων συμπυκνωμάτων.

# Περίληψη

## ***Ευρύτερο πλαίσιο και ερευνητικά ερωτήματα***

Η όξινη απορροή μεταλλείων είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η μεταλλευτική βιομηχανία διεθνώς. Η γένεση της όξινης απορροής οφείλεται στην οξείδωση των θειούχων ορυκτών, κυρίως του σιδηροπυρίτη  $FeS_2$ , υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και των νερών, τόσο στις υπόγειες εκμεταλλεύσεις, όσο και στους χώρους απόθεσης των μεταλλευτικών απορριμμάτων. Μια από τις τεχνολογίες που έχουν προταθεί για την ανάσχεση του φαινομένου της οξείδωσης στη δημιουργία προστατευτικού επιφανειακού στρώματος γύρω από τους κόκκους των θειούχων ορυκτών, με τη χρήση κατάλληλων χημικών προσθέτων, όπως τα άλατα φωσφορικών και πυριτικών οξυανιόντων.

Η διερεύνηση των ως άνω μεθόδων επιφανειακής επικάλυψης, γνωστές και ως τεχνολογίες μικροενθυλάκωσης (microencapsulation), ξεκίνησε από τα μέσα της δεκαετίας 1990. Εξακολουθούν να αποτελούν μέχρι σήμερα αντικείμενο έρευνας με πολλές εργαστηριακές μελέτες και δοκιμές πιλοτικής κλίμακας. Εντούτοις δεν υπάρχουν ακόμη εφαρμογές μεγάλης κλίμακας στη βιομηχανία και οι εκτιμήσεις ως προς την αποτελεσματικότητά τους είναι αντικρουόμενες με βάση την πρόσφατη διεθνή βιβλιογραφία.

Με βάση αυτό το ευρύτερο πλαίσιο τα ερευνητικά ερωτήματα τα οποία αποτέλεσαν την αφετηρία της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής μπορούν να κωδικοποιηθούν στα ακόλουθα:

(α) Μπορούν τα φωσφορικά και πυριτικά οξυανιόντα, που αποτελούν τους κύριους ενεργούς παράγοντες στις εξεταζόμενες τεχνικές επικάλυψης, να δημιουργήσουν αποτελεσματικό προστατευτικό κάλυμμα γύρω από τους κόκκους θειούχων ορυκτών; Ποιές είναι οι βέλτιστες συνθήκες κατεργασίας για την ανάπτυξη αυτού του επιφανειακού στρώματος;

(β) Ποια είναι η χημική και ορυκτολογική σύσταση, το πάχος και συνεκτικότητα αυτού του προστατευτικού στρώματος, καθώς και η μακροχρόνια επίδοσή του; Είναι πραγματικά

αδιαπέρατο στους κύριους οξειδωτικούς παράγοντες, δηλαδή το διαλελυμένο και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο;

(γ) Ποια είναι η επίπτωση των επιστρώσεων στην κινητικότητα άλλων περιεχόμενων ιχνοστοιχείων, όπως τα As, Cu, Ni, Zn κλπ;

(δ) Ποια είναι η πλέον δόκιμη μεθοδολογία, συνδυασμός ερευνητικών μεθόδων, για την μελέτη της σύστασης και δομής των επικαλύψεων και την αποτίμηση της μακροχρόνιας αποτελεσματικότητας τους;

### **Μεθοδολογία**

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε ο σχηματισμός τεχνητών επικαλύψεων ως μέθοδος ανάσχεσης της οξείδωσης των θειούχων ορυκτών, χρησιμοποιώντας ως κύριους παράγοντες ανάπτυξης του επιφανειακού προστατευτικού καλύμματος άλατα φωσφορικών ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) και πυριτικών ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ) οξυανιόντων, σε συνδυασμό με τη ταυτόχρονη οξείδωση παρουσία ισχυρού οξειδωτικού μέσου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) για τον σχηματισμό ιόντων τρισθενούς σιδήρου. Συγκεκριμένα, η ερευνητική αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε σε δύο θειούχα υλικά, ένα συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και ένα συμπύκνωμα αρσενοπυρίτη (AsPy), από την περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας της εταιρείας “Ελληνικός Χρυσός ΑΕ”. Η επιλογή καθαρών θειούχων υλικών κρίθηκε απαραίτητη, ώστε να είναι δυνατή η λεπτομερής κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης του προστατευτικού καλύμματος.

Η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τα ακόλουθα: 1) Διερεύνηση των συνθηκών που ευνοούν την ανάπτυξη προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη, 2) Προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης του επιφανειακού προστατευτικού στρώματος με χρήση χημικών, μικροσκοπικών και φασματοσκοπικών αναλυτικών μεθόδων, 3) Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των επιστρώσεων ως προς την παρεμπόδιση παραγωγής οξύτητας και απελευθέρωσης μετάλλων/μεταλλοειδών με δοκιμές επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας.

### **Κύρια αποτελέσματα**

#### *Αρχικές δοκιμές οξείδωσης με $\text{H}_2\text{O}_2$*

Οι τεχνικές επικάλυψης που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν ένα στάδιο μερικής οξείδωσης των θειούχων κόκκων με υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , που διεξάγεται ταυτόχρονα με την προσθήκη φωσφορικών ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) ή πυριτικών ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ) οξυανιόντων σε συνθήκες ρυθμιζόμενου pH που να ευνοεί την καταβύθιση στερεών φάσεων, Fe- $\text{PO}_4$  ή Fe-Si, γύρω από τους κόκκους. Για την κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, μελετήθηκε αρχικά η οξείδωση των συμπυκνωμάτων σιδηροπυρίτη (Py) και αρσενοπυρίτη (AsPy), με χρήση μόνον  $\text{H}_2\text{O}_2$  χωρίς την παρουσία των άλλων βοηθητικών ιόντων. Τα πειράματα οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν σε pH 5.5, το οποίο αντιστοιχεί σε pH ελάχιστης διαλυτότητας φωσφορικού σιδήρου. Και για τα δύο θειούχα υλικά επιλέχθηκαν τρία κοκκομετρικά κλάσματα, -250+125, -125+75 και -75+45  $\mu\text{m}$ , για να μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους των κόκκων.

Κατά την οξείδωση του Py, η εκτίμηση του βαθμού οξείδωσης του S με βάση την αποδέσμευση των θειικών ανιόντων στην υδατική φάση προσδιορίστηκε ίση με 1.6%, 1.8% και 2% για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα. Στο pH 5.5, το σύνολο σχεδόν

του Fe που αντιστοιχεί στον οξειδωμένο σιδηροπυρίτη καταβυθίζεται συμβάλλοντας καθοριστικά στο σχηματισμό του επιφανειακού στρώματος επίστρωσης.

Στο πλαίσιο διερεύνησης της σύστασης του καλύμματος επίστρωσης μετά την οξείδωση, εφαρμόζοντας μια διαδικασία προσβολής των κατεργασμένων κόκκων σε περιβάλλον 1 N HCl, επιτεύχθηκε η διαλυτοποίηση του καλύμματος επίστρωσης, στο οποίο διαπιστώθηκε ότι εγκλωβίζεται και σημαντική ποσότητα οξειδωμένου S. Με βάση και τα αποτελέσματα της όξινης προσβολής προσδιορίστηκε ότι ο βαθμός οξείδωσης μεσαίου κοκκομετρικού κλάσματος ανέρχεται σε 3.9%, δηλ. περίπου 53% μεγαλύτερος από τον προσδιορισθέντα βαθμό οξείδωσης με βάση μόνο τα υδατοδιαλυτά  $SO_4^{-2}$ .

Η ανάλυση κατεργασμένου δείγματος Py με FTIR επιβεβαίωσε την παρουσία οξειδίων και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, καθώς και υδροξυ-θειικών ενώσεων του Fe(III). Η ανάλυση με XPS σε βάθος έως 6 nm έδειξε ότι οι εξωτερικές στοιβάδες του προστατευτικού καλύμματος δομούνται από ενώσεις Fe(III) τύπου γκαιίτη ( $\alpha$ -FeOOH) σε μείξη με θειικές ενώσεις του Fe(III) (πιθανά σβερτμαννίτης,  $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O$ ) και ενώσεων τύπου γιαιοσίτη ( $KFe^{3+}_3(OH)_6(SO_4)_2$ ). Επίσης, συμμετέχουν και μεικτά οξείδια του Fe(III) και Fe(II) (τύπου μαγνητίτη,  $Fe_3O_4$ ) και οξείδια του Fe(III) (τύπου αιματίτη,  $Fe_2O_3$ ). Επιπλέον διαπιστώθηκε η παρουσία θείου στη στοιχειακή του μορφή, S(0).

Το συμπύκνωμα AsPy αποτελείται κατά 33% από FeAsS και 50%  $FeS_2$ . Οι δοκιμές οξείδωσης έδειξαν ότι διαλυτοποιείται κατά προτεραιότητα ο FeAsS σε ποσοστό 14.8%. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι το σύνολο σχεδόν του οξειδωμένου Fe και σημαντική ποσότητα του As και των  $SO_4^{-2}$  συγκεντρώνεται στο στρώμα επικάλυψης. Η ανάλυση των κατεργασμένων δειγμάτων AsPy με FTIR έδειξε την πιθανή παρουσία σκοροδίτη,  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  και συμπλεσίτη,  $Fe^{2+}_3(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ . Επίσης διαπιστώθηκε η παρουσία οξειδίων, υδροξειδίων του Fe, καθώς και υδροξυ-θειικών ενώσεων του Fe(III). Η ανάλυση με XPS έδειξε ότι το αρσενικό βρίσκεται στην πενταθενή και τρισθενή του βαθμίδα. Πιθανή είναι και η συμμετοχή στη δομή As(0) ή/και  $As_2S_3$ .

#### *Ανάπτυξη επιστρώσεων και αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας τους: Γενική μεθοδολογία*

Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των επιστρώσεων συναρτήσκει των συνθηκών κατεργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα στάδια. (i) Η ίδια η κατεργασία σχηματισμού του στρώματος επίστρωσης, με την συστηματική παρακολούθηση της ποιότητας της υδατικής φάσης που παρέχει ενδείξεις για τον βαθμό οξείδωσης των θειούχων (στάδιο *σχηματισμού επίστρωσης*), (ii) η παρατήρηση και ανάλυση των κατεργασμένων κόκκων με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές που δίνουν πληροφορίες για την έκταση, την ομοιογένεια και τα χαρακτηριστικά της επίστρωσης, (στάδιο *εξέτασης της επίστρωσης*) και (iii) η έκπλυση των κατεργασμένων κόκκων με ένα διάλυμα  $H_2O_2$ , ώστε να ελεγχθεί η σταθερότητά του υπό οξειδωτικές συνθήκες (στάδιο *οξειδωτικής έκπλυσης*).

#### *Δοκιμές φωσφορικών επικαλύψεων σε αιωρήματα*

Κατά τις δοκιμές φωσφορικής επικάλυψης σε δείγματα σιδηροπυρίτη (Py) μελετήθηκε η επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (1, 10, 100 mL/g) και της συγκέντρωσης  $PO_4^{-3}$  (0, 0.01, 0.1 M). Από τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι μόνο με υψηλούς λόγους κατεργασίας, 100 mL/g, επετεύχθη η μεγαλύτερη μείωση ως προς τη διαλυτοποίηση των  $SO_4^{-2}$

(~30%). Επίσης, αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{PO}_4$  από 0.1 σε 0.4 M δεν βελτίωσε τη σχηματισθείσα επίστρωση.

Η μελέτη των κατεργασμένων κόκκων με SEM/EDS έδειξε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 24 σε 48 ώρες με το διάλυμα 0.01 M  $\text{PO}_4^{3-}$  είχε θετικό αντίκτυπο ως προς την έκταση του σχηματισμού της επίστρωσης, καθώς ανιχνεύθηκε P σε όλα τα αναλυθέντα σημεία. Στην περίπτωση του διαλύματος 0.1 M  $\text{PO}_4^{3-}$ , η ανωτέρω αύξηση χρόνου είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός εκτενούς δικτύου από ρωγμές στην επιφάνεια της επίστρωσης. Οι εξωτερικές επιφανειακές στοιβάδες δομούνται κυρίως από ενώσεις  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  και  $\text{FeOOH}$ , όπως προέκυψε από τη μελέτη με XPS. Η παρουσία των φάσεων αυτών είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ανάλυσης όσον αφορά τις αναμενόμενες καταβυθίσεις με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδατικών διαλυμάτων.

Αντίστοιχες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα AsPy. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η κατεργασία με φωσφορικά ιόντα συγκέντρωσης 0.01 και 0.1 M περιόρισε τη διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  κατά 8.5% και 4.5% συγκριτικά με τη δοκιμή αναφοράς (0 M  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Στην υδατική φάση προσδιορίστηκε μικρή διαλυτοποιήσιμη ποσότητα As(III) (~10-20% του ολικού As), η οποία μειωνόταν κατά την εξέλιξη της δοκιμής. Η θερμοδυναμική ανάλυση δείχνει ότι σε  $\text{pH} > 5$  καταβυθίζεται σκοροδίτης και συμπλεσίτης, η καμπύλη των οποίων όμως μετατοπίζεται προς αλκαλικότερα pH με τη προσθήκη  $\text{PO}_4$ . Η ανάλυση με FTIR επιβεβαιώνει τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα. Από την ανάλυση με XPS διαπιστώθηκε ότι στα προϊόντα καταβύθισης το As βρίσκεται κατά κύριο λόγο στην πεντασθενή του μορφή, ωστόσο συμμετέχει το As(III) και το As(0).

Η αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων, συναρτήσει των συνθηκών κατά την διαδικασία επίστρωσης, αξιολογήθηκε με την εκτέλεση δοκιμών οξειδωτικής εκχύλισης στα επιστρωμένα δείγματα που διεξήχθη παρουσία 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  για 24 ώρες. Στο συμπύκνωμα Py η αποτελεσματικότερη επικάλυψη επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διάλυμα επίστρωσης με χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, 0.01 M  $\text{PO}_4^{3-}$ , και χρόνο κατεργασίας 48 ωρών. Η διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  από τα δείγματα Py με τη συγκεκριμένη επίστρωση ήταν μειωμένη κατά 65% συγκριτικά με το φρέσκο μη κατεργασμένο Py. Αντίθετα, η φωσφορική κατεργασία είχε αρνητική επίδραση στο συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy), καθώς φάνηκε ότι ενισχύεται η απελευθέρωση θειικών ιόντων, σιδήρου και αρσενικού.

#### *Δοκιμές πυριτικών επικαλύψεων σε αιωρήματα*

Στις δοκιμές πυριτικής επικάλυψης σε αιωρήματα, μελετήθηκε η επίδραση του pH (5, 6, 7 και 8), του λόγου υγρού-στερεού (5, 10, 20, 50 και 100 mL/g) και συγκέντρωσης Si (0.1, 1, 5, 10, 25 και 50 mM) στο συμπύκνωμα Py. Από τη μελέτη με SEM/EDS των κατεργασμένων κόκκων σιδηροπυρίτη σε pH 7 διαπιστώθηκε η παρουσία γωνιωδών συσσωματωμάτων πυριτικής σύστασης, ενώ το ατομικό ποσοστό του Si είχε σημαντικές διαφοροποιήσεις (από 1.3% έως 20%). Κατά την παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των κατεργασμένων κόκκων σε pH 6 διαπιστώθηκε ότι το προστατευτικό πυριτικό κάλυμμα ήταν απολύτως λείο χωρίς ίχνος ατελειών. Η αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό κατά την επίστρωση συνοδεύεται από αύξηση και του ατομικού ποσοστού Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των κόκκων  $\text{FeS}_2$ , όπως προέκυψε από την ανάλυση με EDS. Η ανάλυση με FTIR έδειξε την παρουσία κορυφής που αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού Fe-O-Si μόνο για τα κατεργασμένα δείγματα σε pH 6 και 7. Σε pH 7 διαπιστώθηκε και η παρουσία ενώσεων τύπου  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  και  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Επίσης,



προσδιορίστηκαν κορυφές που αποδίδονται σε οξείδια/υδροξείδια του Fe και σε δονήσεις του δεσμού S-O.

Από τις δοκιμές *οξειδωτικής έκπλυσης* που εφαρμόστηκαν στα κατεργασμένα δείγματα διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του λόγου υγρού-στερεού έως 100 mL/g είχε θετική επίδραση στην ανάπτυξη προστατευτικού πυριτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη. Σε λόγο L/S 100 mL/g η διαλυτοποίηση των θειικών ιόντων από το κατεργασμένο με πυριτικό διάλυμα δείγμα Py ήταν μειωμένη κατά 90% ως προς το μη κατεργασμένο Py και κατά 80% ως προς το δείγμα Py κατεργασμένο μόνο με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Επίσης, η πυριτική επίστρωση σε pH 6 φάνηκε να προστατεύει τους κόκκους FeS<sub>2</sub> αποτελεσματικότερα, παρά το γεγονός ότι κατά το στάδιο της επίστρωσης η ελάχιστη διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> προς την υδατική φάση διαπιστώθηκε σε pH 7.

Επίσης, στις δοκιμές *οξειδωτικής έκπλυσης* προέκυψε ότι για τα κατεργασμένα δείγματα σε pH 6, η αύξηση του χρόνου πυριτικής κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες είχε θετική επίδραση, καθώς η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> μειώθηκε από 56-69 mmol/kg σε 10-25 mmol/kg Py. Η επίστρωση σε pH 6 ήταν εξίσου αποτελεσματική και στις χαμηλές συγκεντρώσεις 0.1 mM και 1 mM Si.

Δοκιμές πυριτικής επίστρωσης με διαλύματα 0.1, 1 και 5 mM Si πραγματοποιήθηκαν και στο συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα του σιδηροπυρίτη. Η παρουσία του Si είχε θετική επίδραση ως προς τον περιορισμό της διαλυτοποίησης των θειικών ιόντων στο στάδιο της επίστρωσης. Ωστόσο, η πυριτική κατεργασία επίστρωσης είχε αρνητική επίδραση στη διαλυτοποίηση του As. Η συγκέντρωση του As στο διάλυμα κυμάνθηκε μεταξύ 0.0030 και 0.0077 mM συγκριτικά με τη δοκιμή αναφοράς (0 mM Si) όπου η συγκέντρωση As ήταν 0.0015 mM.

Τα κατεργασμένα δείγματα AsPy υπεβλήθησαν σε δοκιμές *οξειδωτικής έκπλυσης* και διαπιστώθηκε ότι η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και Fe ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με το φρέσκο μη κατεργασμένο δείγμα. Πιο έντονη ήταν η διαλυτοποίηση του As όπου στο μη κατεργασμένο δείγμα η ποσότητα που απελευθερώθηκε ήταν 8 mmol/kg AsPy, ενώ στα κατεργασμένα δείγματα αντιστοιχούσε σε εύρος 11-15 mmol/kg. Η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες δεν βελτίωσε την αποτελεσματικότητα του προστατευτικού καλύμματος σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το συμπύκνωμα Py.

#### *Δοκιμές πυριτικών επικαλύψεων σε στήλες*

Περαιτέρω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο συμπύκνωμα Py, ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα δημιουργίας αποτελεσματικής επικάλυψης πυριτικών με ροή και ανακυκλοφορία του διαλύματος επίστρωσης δια μέσου στήλης των στερεών. Κύριος στόχος των δοκιμών σε στήλες ήταν η δημιουργία της επίστρωσης σε χαμηλότερους λόγους υγρού-στερεού. Οι παράμετροι, που εξετάστηκαν, ήταν ο χρόνος κατεργασίας (έως 72 ώρες), ο λόγος υγρού-στερεού (5, 10 και 20 mL/g) και η συγκέντρωση Si στο διάλυμα επίστρωσης (0, 0.1, 1, 5 mM) Κατά την κατεργασία επίστρωσης με 0.1 mM Si σε L/S 10 mL/g, η διαλυτοποίηση των θειικών ιόντων σταμάτησε μετά από 6 ώρες, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Si (δηλ. 1 και 5 mM) η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> συνεχίστηκε μέχρι και τις 24 ώρες.

Από τις δοκιμές *οξειδωτικής έκπλυσης* για τα κατεργασμένα δείγματα σε στήλες προέκυψε ότι η αποτελεσματικότερη κάλυψη των κόκκων FeS<sub>2</sub> επιτυγχάνεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις Si στην υδατική φάση (0.1 mM Si). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Si, το διάλυμα επίστρωσης είναι υπόκορο

ως προς τις περισσότερες φάσεις του SiO<sub>2</sub> και επομένως ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η προσρόφηση των πυριτικών οξυανιόντων πάνω στο στρώμα των σιδηροξειδίων που καλύπτει την επιφάνεια των κόκκων.

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών στήλης διαμορφώθηκε ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής για το πώς θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η διαδικασία επίστρωσης στα θειούχα τέλματα που παράγονται από μια μονάδα επίπλευσης και έγινε προκαταρκτική εκτίμηση της κατανάλωσης και του κόστους της μεθόδου ανά τόνο θειούχου υλικού. Υπολογίστηκε ότι το κόστος κυμαίνεται μεταξύ 6 και 15 \$/t, με σημαντικότερη συμβολή αυτή του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε ποσοστό 97%.

#### *Δοκιμές επίστρωσης σιδηροπυρίτη με σύμπλοκα πυριτίου-κατεχόλης*

Μια συμπληρωματική σειρά δοκιμών σε αιωρήματα περιελάμβανε την κατεργασία συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διάλυμα επίστρωσης που περιείχε 50 mM Si και 150 mM κατεχόλη χωρίς την ταυτόχρονη παρουσία του ισχυρού οξειδωτικού μέσου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Μελετήθηκε η επίδραση του μεγέθους κόκκων (κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν -250+125, -125+75 και -75+45 μm) και του pH (3, 5, 6, 7 και 9) ως προς το σχηματισμό επικάλυψης. Κατά την εξέταση με SEM/EDS διαπιστώθηκε ότι εκτενέστερη πυριτική επικάλυψη σχηματίστηκε στα κατεργασμένα δείγματα σε pH 6 και 7 με ατομικά ποσοστά σε εύρος 0.11-0.95%. Ωστόσο κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η καλύτερη απόδοση διαπιστώθηκε όταν η κατεργασία έλαβε χώρα σε pH 6. Η πυριτική επικάλυψη που επιτεύχθηκε σε αυτές τις συνθήκες μείωσε την τάση οξείδωσης και διαλυτοποίησης του θείου κατά 34% συγκριτικά με το μη κατεργασμένο Py. Ωστόσο η αποτελεσματικότητα της μεθόδου επίστρωσης με χρήση συμπλόκων πυριτίου-κατεχόλης, στο εύρος των συνθηκών που εξετάστηκαν, ήταν πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με την τεχνική του συνδυασμού H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Si, με την οποία επιτεύχθηκε μείωση της οξείδωσης κατά 90%.

#### *Αξιολόγηση μακροπρόθεσμης αποτελεσματικότητας επικαλύψεων με κελιά υγρασίας*

Για να αξιολογηθεί η μακροπρόθεσμη αποτελεσματικότητα των φωσφορικών και πυριτικών επικαλύψεων σε συνθήκες που να προσομοιάζουν τις φυσικές διεργασίες σε υπαίθριους χώρους διάθεσης αποβλήτων πραγματοποιήθηκε η πρότυπη δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας συνολικής διάρκειας 41 εβδομάδων. Για τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα σιδηροπυρίτη (Py), ένα χωρίς καμία κατεργασία επίστρωσης (για λόγους αναφοράς), ένα δείγμα με φωσφορική επικάλυψη και ένα με πυριτική επικάλυψη. Η επιλογή των συνθηκών επίστρωσης για την προετοιμασία των κατεργασμένων δειγμάτων στα κελιά βασίστηκε στην συνολική αξιολόγηση των προηγούμενων κύκλων δοκιμών. Η πτώση του pH σε ~3 μετά από 41 εβδομάδες δοκιμών στα κελιά υγρασίας έδειξε ότι η κατεργασία επίστρωσης, τόσο με φωσφορικά όσο και με πυριτικά διαλύματα, δεν αποτρέπει πλήρως την οξείδωση του FeS<sub>2</sub> και τη γένεση της οξύτητας. Ωστόσο, η αποδέσμευση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, που αποτελούν τον κύριο δείκτη της οξείδωσης, ήταν σημαντικά χαμηλότερη στα επιστρωμένα δείγματα σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός αποδέσμευσης των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> μετά την 12<sup>η</sup> εβδομάδα ήταν 128, 98 και 78 mg/(kg-w), από το δείγμα αναφοράς και τα δείγματα με επίστρωση φωσφορικών και πυριτικών αντίστοιχα.

Η κατεργασία επίστρωσης διαπιστώθηκε ότι έχει αρνητική επίδραση ως προς τη κινητικότητα ιχνοστοιχείων που συνυπάρχουν στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη. Πιο συγκεκριμένα, η πυριτική κατεργασία έχει αρνητική επίδραση στην περίπτωση του Cu και σε μικρότερο βαθμό στο As και

τον Zn, σε σύγκριση με την δοκιμή αναφοράς, ενώ αναστέλλουν την κινητοποίηση του Pb. Η κατεργασία με φωσφορικό άλας αυξάνει τη διαλυτοποίηση του Zn, ενώ δεν είχε αρνητική επίδραση σε ότι αφορά τον Cu και το As και επίσης αναστέλλει την απελευθέρωση του Pb.

Αντίθετα από τη φωσφορική και πυριτική επίστρωση, το οξειδωμένο στρώμα που δημιουργήθηκε σταδιακά γύρω από τους κόκκους του μη κατεργασμένου Py (δείγμα αναφοράς) φαίνεται ότι έχει θετική επίδραση σε ότι αφορά την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων, καθώς κατά την εξέλιξη της δοκιμής και όσο αναπτύσσεται το στρώμα μειώνεται η διαλυτοποίηση των στοιχείων. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο για την περίπτωση των περιεχομένων Zn και Cu.

### **Κύρια συμβολή της διδακτορικής διατριβής**

Τα κύρια στοιχεία πρωτοτυπίας της παρούσας διατριβής εκτιμάται ότι αποτελούν τα παρακάτω:

(α) Για την κατανόηση της σύστασης, των χαρακτηριστικών και της λειτουργικότητας του σχηματιζόμενου επιφανειακού προστατευτικού στρώματος, που συνιστά και το μέσον ανάσχεσης της προόδου γένεσης OAM, αναπτύχθηκε πρωτότυπη μεθοδολογία, η οποία στηρίχθηκε σε συνδυασμό χημικών, μικροσκοπικών και φασματοσκοπικών τεχνικών, που παρέχουν πληροφορίες σε μακρο-, μικρο- και νανο- κλίμακα. Συγκεκριμένα εφαρμόζοντας στα κατεργασμένα δείγματα υπερλειοτρίβηση των κόκκων και όξινη κατεργασία, επιτεύχθηκε η πλήρης διαλυτοποίηση των στερεών φάσεων του στρώματος επικάλυψης και κατέστη δυνατή η ποσοτική χημική ανάλυση της σύστασης του. Η μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM/EDS επέτρεψε την παρατήρηση της μορφολογίας του επιφανειακού καλύμματος και τον εντοπισμό ατελειών (ρωγματώσεις, διαλυσιγενείς οπές, κλπ.), καθώς και τον έλεγχο της ομοιογένειας του ως προς την παρουσία των οξειδωμένων φάσεων και την ενσωμάτωση-πρόσδεση των χημικών προσθέτων P και Si στην οξειδωμένη επιφάνεια. Με τις φασματοσκοπικές μεθόδους FTIR και XPS προσδιορίστηκαν οι πιθανές ορυκτολογικές φάσεις στο συνολικό βάθος της επίστρωσης (FTIR) ή στο ανώτατο επιφανειακό στρώμα των ολίγων νανομέτρων (XPS). Επίσης η θερμοδυναμική ανάλυση των μελετώμενων συστημάτων, η οποία πραγματοποιήθηκε με βάση την χημική σύσταση της υδατικής φάσης κατά τη διαδικασία της επίστρωσης, υπέδειξε πιθανές, καταβυθισθείσες ορυκτολογικές φάσεις στο επιφανειακό στρώμα, οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα των φασματοσκοπικών μεθόδων.

(β) Η μελέτη της αποτελεσματικότητας των τεχνικών επίστρωσης πραγματοποιήθηκε όχι μόνον στο σιδηροπυρίτη αλλά και στον αρσενοπυρίτη, που αποτελεί θειούχο ορυκτό υψηλής επικινδυνότητας λόγω της παρουσίας του As.

(γ) Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αποτελεσματικότητας των τεχνικών επικάλυψης με μακράς διάρκειας κινητικές δοκιμές διάρκειας 41 εβδομάδων σε κελιά υγρασίας, που προσομοιάζουν τις συνθήκες στους χώρους απόθεσης των υλικών. Στις δοκιμές αυτές αναδείχθηκαν οι επιπτώσεις της εφαρμογής των επιστρώσεων με τα συγκεκριμένα πρόσθετα, P και Si, στην κινητικότητα άλλων επικίνδυνων ιχνοστοιχείων.

Τέλος σημειώνεται ότι η συνολική μεθοδολογία η οποία αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έχει δυνατότητα γενικότερης εφαρμογής στη βασική έρευνα μεθόδων και τεχνικών που αποσκοπούν στην πρόληψη και την ανάσχεση σχηματισμού της Όξινης Απορροής Μεταλλείων, τόσο με τον σχηματισμό επικαλύψεων γύρω από τους κόκκους θειούχων ορυκτών (microencapsulation), όσο και με τον σχηματισμό αδιαπέραστων στρωμάτων στην επιφάνεια απόθεσης των θειούχων ορυκτών (hardpan formation).



# Abstract

## ***General framework of the research***

Acid mine drainage is one of the major problems faced by the mining industry worldwide. The generation of acidity is related to the oxidation of the sulphides, mainly pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), under the effect of atmospheric oxygen and water, in both underground operations and mining waste disposal sites. One of the technologies proposed for the inhibition of oxidation is based on the formation of a protective surface layer around the sulphide particles, using appropriate chemical additives, such as phosphates and silicates.

The investigation of coating methods, known also as microencapsulation technologies, started in the mid-90s and constitutes a field of intense research activity until now, with many laboratory and pilot scale studies. However, there are no examples of full scale industrial applications and recently published results are in some cases contradictory regarding the effectiveness of this technique.

Within this framework, the present Ph.D. thesis has tried to address a number of research aspects which can be compiled to the following questions:

- (a) Can phosphate and silica oxyanions be the active factors for the development of an efficient protective layer around the sulphide grains, and which are the optimal treatment conditions favoring the formation of this layer?
- (b) Which is the chemical and mineralogical composition, the thickness and consistency of this protective layer, and the long-term performance? Is it actually impermeable to the main oxidizing agents, i.e. the dissolved and the atmospheric oxygen?
- (c) Which is the effect of the coatings to the mobility of other co-existing trace elements (As, Cu, Ni, Zn etc.)?
- (d) Which is the most appropriate methodology, combination of research methods, for studying the composition and structure of the coating layers and for evaluating their long-term effectiveness?

## **Methodology**

In the present Ph.D. thesis, the technology of microencapsulation was studied using  $\text{PO}_4^{-3}$  and  $\text{SiO}_4^{-2}$  oxyanions as the main factors for the development of a surface protective layer. Phosphate and silica anions were used simultaneously with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in order to obtain the partial surface oxidation of sulphide grains and the subsequent release of Fe(III) cations, whose presence is necessary for the development of coating layer.

The effectiveness of this technology was investigated for two sulphidic materials, namely a pyrite concentrate (Py) and an arsenopyrite concentrate (AsPy) from the Kassandra Mines located at Chalkidiki peninsula (Hellas Gold S.A.). These materials with high-S content were selected in order to elucidate the coating mechanisms without interference of impurities.

The research includes the followings: 1) Investigation of the conditions favoring the formation of a protective layer on the surfaces of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) grains, 2) Determination of the mineralogical and chemical composition of the surface capping layer by means of conventional and advanced analytical techniques, 3) Thermodynamic analysis of the systems related to the precipitation of solid phases on the surface of pyrite and arsenopyrite, 4) Evaluation of the effectiveness of the coatings in preventing acid generation and release of metals/metalloids using accelerated oxidation tests with humidity cells.

## **Main Results**

### *Initial oxidation tests with $\text{H}_2\text{O}_2$*

The coating procedure, which was studied, included an initial stage of partial oxidation of the sulphidic grains (pyrite and arsenopyrite) with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) under conditions of buffered pH favoring the precipitation of solid phases, Fe- $\text{PO}_4$  or Fe-Si on their surfaces. To understand the processes that take place, the oxidation of pyrite and arsenopyrite concentrate was investigated using only  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the absence of  $\text{PO}_4^{-3}$  and  $\text{SiO}_4^{-2}$  oxyanions. The oxidation experiments were performed at pH 5.5. Three particle size fractions were selected for both concentrates, i.e. -250+125, -125+75, -75+45  $\mu\text{m}$ , which were subjected to leaching with 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  up to 72 hours, under constant gentle agitation (10 rpm), in order to investigate the effect of particle size.

During the oxidation of Py, the degree of S oxidation (based on the release of  $\text{SO}_4^{-2}$  in the aqueous phase) was determined equal to 1.6%, 1.8% and 2% for the coarser, the intermediate and the finer size fraction, at 72 hours of leaching. At the operating pH of 5.5, approximately all the amount of Fe, corresponding to the oxidized  $\text{FeS}_2$  grains, precipitates in the form of iron oxyhydroxides and contributes in the formation of a surface capping layer.

In order to investigate the composition of the capping layer, the treated Py samples were subjected to acidic leaching with a solution of 1 N HCl to achieve the dissolution of the solid precipitates. This procedure indicated that a significant amount of  $\text{SO}_4^{-2}$  was retained in the layer of solid precipitates. Based on these results, the final degree of S oxidation for the medium-size fraction was found to be 3.9%, i.e. approximately 53% higher than S oxidation estimated only based on the analysis of aqueous  $\text{SO}_4^{-2}$ .

The analysis of treated Py sample with FTIR confirmed the presence of Fe(III) oxides and hydroxides, as well as Fe(III) hydroxy-sulphates. The analysis with XPS to a depth of 6 nm showed

that the outer layers of the coating consist of goethite-type phases mixed with Fe(III) sulphate phases (probably schwertmannite) and jarosite-type phases. Also, magnetite- and hematite- type phases were found to participate in the structure. The presence of elemental S, S(0), was also detected.

The AsPy concentrate consists of 33% FeAsS and 50% FeS<sub>2</sub>. Treatment with 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, without other additives, resulted in the preferential dissolution of FeAsS particles up to a percentage of 15%. Leaching of treated AsPy samples with 1 N HCl indicated that the capping layer is composed of Fe, As and SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. The analysis of treated AsPy with FTIR showed the possible presence of scorodite, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, and symplectite, Fe<sup>2+</sup><sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. The presence of Fe hydroxides and Fe hydroxyl-sulphates was also confirmed. The XPS analysis confirmed the presence of As in both trivalent and pentavalent oxidation state, whereas a small amount remains in the elemental state, As(0) and/or as As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### *Development of coatings and evaluation of their effectiveness: General methodology*

To evaluate the effectiveness of coatings as a function of the conditions used during their formation, the following information was used: (i) the systematic monitoring of the aqueous phase during the coating treatment (*coating stage*), (ii) the investigation of coated grains with microscopic and spectroscopic techniques that provide information about the extent, the uniformity and the characteristics of the capping layer, and (iii) the leaching of treated samples with a solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to investigate the stability under extreme oxidizing conditions (*oxidative leaching stage*).

#### *Phosphate coating tests carried out in suspensions*

Coating tests were conducted on Py samples using variable liquid to solid ratios (i.e. 1, 10, 100 mL/g) and PO<sub>4</sub> concentrations (0, 0.01, 0.1 and 0.4 M). The experimental results indicated that the lower dissolution of sulphates was obtained using a high liquid to solid (L/S) ratio (100 mL/g). Also, the increase of PO<sub>4</sub> concentration from 0.1 to 0.4 M did not improve the effectiveness of phosphate coating.

Examination of treated samples with SEM/EDS showed that the increase of treatment time from 24 to 48 hours with a solution consisting of 0.01 M PO<sub>4</sub> had a positive effect, since P was detected in all analyzed spots. In case of treatment with 0.1 M PO<sub>4</sub>, the increase of treatment time resulted in the development of an extended network of cracks. The outer layers of coating were mainly composed by Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and FeOOH.

During the phosphate treatment of AsPy samples, it was found that the presence of PO<sub>4</sub> at concentrations 0.01 and 0.1 M reduced the amount of dissolved SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> by 8.5% and 4.5%, compared to the control test (0 M PO<sub>4</sub>). A small amount of dissolved As(III) was also measured (~10-20% of total As), which decreased during the test. According to the thermodynamic analysis, scorodite, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, and symplectite, Fe<sup>2+</sup><sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, can precipitate at pH>5, whereas their solubility curve is shifted to more alkaline pH with addition of PO<sub>4</sub>. The thermodynamic results were confirmed by FTIR analysis. The XPS analysis indicated that As(V) is the dominant As state, whereas As(III) and As(0) also participate in the outer capping layers.

The effectiveness of phosphate coatings, as a function of treatment conditions, was evaluated by applying oxidative leaching tests on the coated samples. In the oxidative leaching tests, the treated samples were mixed with a solution containing 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 24 hours. Based on the

results of these tests, the formation of an effective coating, in the case of pyrite concentrate, required the treatment with a solution containing a low concentration of  $\text{PO}_4$ , i.e. 0.01 M  $\text{PO}_4$ , and duration of 48 hours. The dissolution of sulphates from the Py sample treated under the above conditions was reduced by 65% compared to the “fresh” non-treated Py sample. However, the phosphate treatment had a negative effect on the arsenopyrite concentrate, since the dissolved amounts of  $\text{SO}_4^{2-}$ , As and Fe seemed to increase in comparison with the “fresh” non-treated AsPy sample.

#### *Silica coating tests carried out in suspensions*

The effect of pH (5, 6, 7, and 8) and liquid to solid ratio (5, 10, 20, 50, 100 mL/g) was investigated maintaining constant the Si concentration (50 mM). The analysis with SEM/EDS indicated the presence of angular silica particles on pyrite surfaces treated at pH 7. The atomic % Si had significant differences (ranged between 1.3% and 20%). The grains treated at pH 5, 6 and 8 did not show significant variations in the surface structure. According to EDS analysis, the increase of liquid to solid ratio during the coating treatment was accompanied by increase of atomic % Si on the chemically modified surfaces. The FTIR analysis showed the presence of a peak attributed to Fe-O-Si bond only for the samples treated at pH 6 and 7.

The *oxidative leaching tests* conducted on the treated samples indicated that the high liquid to solid ratios, up to 100 mL/g, had the most positive effect on the development of effective capping layer around Py particles. At L/S 100 mL/g, the dissolution of  $\text{SO}_4^{2-}$  from the silica treated Py sample was reduced by 90% compared to the “fresh” non-treated sample. The silica coating formed at pH 6 was found to protect the pyrite particles more effectively, despite the fact that the lower dissolution of sulphates during the *coating stage* was observed at pH 7.

The *oxidative leaching tests* of the treated Py samples at pH 6 indicated that the increase of treatment time from 6 to 24 hours had positive effect, since the dissolved sulphates were decreased from 56-69 mmol/kg to 10-25 mmol/kg Py. It was also found that the capping layer was effective even at low Si concentrations, i.e. 0.1 and 1 mM Si.

Silica coating tests, with solutions containing 0, 0.1, 1 and 5 mM Si (pH 6), were also performed on the AsPy sample. The presence of Si had a positive effect in limiting the dissolution of sulphates during the coating stage. However, the silica treatment had a negative effect in the dissolution of As. The aqueous concentration of As ranged between 0.0030 and 0.0077 mM, compared to the control sample (0 mM Si), where the dissolved As was measured 0.0015 mM.

The treated AsPy samples were subjected to oxidative leaching tests and it was found that the dissolution of  $\text{SO}_4^{2-}$  and Fe was higher compared to the non-treated AsPy. As far as the As dissolution is concerned, the released As amount from the non-treated sample was 8 mmol/kg, whereas the dissolved As amount corresponded to a range of 11-15 mmol/kg for the coated AsPy samples. The increase of treatment time from 6 to 24 hours did not improve the effectiveness of coating layer, in contrast with the results obtained in Py samples.

#### *Silica coating tests carried out in columns*

Additional tests were conducted using columns to simulate a packed bed installation. During these experiments the solutions were continuously re-circulated through the pyrite bed. Main purpose of the column tests was the formation of silica coating using low liquid to solid ratios. The investigated parameters were: the treatment time (up to 72 hours), the amount of solution



circulated through the pyrite bed (L/S 5, 10 and 20 mL/g) and the Si concentration in the coating solution (0, 0.1, 1 and 5 mM). During the treatment with 0.1 mM Si at L/S 10 mL/g, the dissolution of sulphates stopped after 6 hours, whereas for higher operating Si concentrations (i.e. 1 and 5 mM), the release of  $\text{SO}_4^{2-}$  continued up to 24 hours.

The *oxidative leaching tests* indicated that the most effective coating was formed on the Py samples which were treated with the lowest Si concentration (0.1 mM Si). At this Si concentration, the solution was undersaturated with respect to almost all  $\text{SiO}_2$  phases and thus it was concluded that the dominant mechanism was the adsorption of  $\text{SiO}_4^{2-}$  oxyanions on the chemically modified surface of pyrite, consisting of Fe oxy-hydroxides.

Based on the experimental results of column tests, a conceptual flow chart was drawn indicating how the coating procedure could be applied on the pyritic tailings produced by a mineral processing plant. A preliminary estimation of reagents consumption and the corresponding cost per ton of sulphidic material was also calculated. The reagent cost was estimated to range from 6 to 15 \$/t, with significant contribution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  corresponding to a percentage of 97%.

#### *Coating tests on Py with Si-catechol complexes*

An additional series of tests included the treatment of Py with coating solutions containing 50 mM Si and 150 mM catechol in the absence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The effect of pH (3, 5, 6, 7, 9) and particle size fraction (-250+125, -125+75, -75+45  $\mu\text{m}$ ) was investigated as far as the formation of silica coating is concerned. Examination of the coated pyrite grains with SEM/EDS indicated that the most extensive coating was formed on the sample treated at pH 6 and 7. Based on the EDS analysis, the % atomic Si ranged between 0.11 and 0.95%. The capping layer formed at pH 6 reduced the S oxidation by 34%, compared to the non-treated Py sample. However, the effectiveness of this coating procedure, based on the application of Si-catechol complexes was lower compared to the application of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Si}$  solutions, which resulted in 90% decrease of S oxidation.

#### *Evaluation of long-term effectiveness of coatings using humidity cells*

In order to evaluate the long-term effectiveness of phosphate and silica coating, under conditions simulating natural processes prevailing in the disposal sites, a standard test of accelerated oxidation on humidity cells was conducted. The duration of this test was 41 weeks. Three Py samples were examined: a non-treated sample (for comparison reasons), a sample with phosphate coating and a sample with silica coating. The selection of coating conditions for the preparation of coated samples was based on the overall evaluation of previous tests, including both the coating stage and the short-term oxidative leaching tests. During the operation of the humidity cells, the pH of the leachates dropped to  $\sim 3$ , which indicates that the coating treatment with silica and phosphate solutions does not completely prevent the  $\text{FeS}_2$  oxidation and thus the acid generation. However, the dissolution of  $\text{SO}_4^{2-}$ , which is the main indicator of oxidation, was significantly lower in the coated samples compared to the control sample (non-treated Py). The dissolution rate of sulphates after 12 weeks of operation, was 1258, 98 and 79 mg/kg/w for the non-treated, the phosphate coated and the silica coated sample, respectively.

The coating treatment was found to have negative effect as far as the mobility of minor elements coexisting in the pyrite concentrate is concerned. Specifically, the silica treatment had a negative effect in the case of Cu and to lesser extent in the case of As and Zn, compared to the control test, whereas the mobility of Pb was inhibited. The treatment with phosphates increased the

dissolution of Zn, while it had no negative effect on the mobility of Cu, As and also inhibited the release of Pb.

Contrary to the silica and phosphate treated samples, the oxidized layer formed gradually on the FeS<sub>2</sub> grains of the non-treated Py sample (control test) seems to have positive effect on the mobility of minor elements. During the operation of the humidity cell, the protective layer formed gradually decreased the dissolution of minor elements. This phenomenon was more pronounced in the case of Zn and Cu.

### ***Main contribution of the Ph.D. thesis***

The main contribution of this thesis is estimated to include the following aspects:

- a) In order to understand the chemical composition, the morphological characteristics and the functionality of the surface protective layer, which inhibits the progress of AMD, a methodology was developed based on the combination of chemical, microscopic and spectroscopic techniques providing information in *macro-*, *micro-* and *nano-* scale. The pulverization of coated sulphide particles followed by acid leaching with 1 N HCl resulted in the dissolution of precipitated phases. Through this procedure, it was possible to quantitatively determine the chemical composition of surface capping layer. The examination of treated samples with SEM/EDS allowed the investigation of morphological characteristics and the detection of defects (cracks, etch pits) on the coating, as well as the chemical analysis in order to confirm the presence of oxidized phases and the incorporation-bonding of P and Si on the oxidized surface. With the FTIR and XPS techniques, it was possible to determine the main mineralogical phases contributing in the formation of coating layers, at the upper few nanometers (XPS) or in the whole depth of the capping layer (FTIR). The thermodynamic analysis of the studied systems, which was conducted based on the chemical analysis of the aqueous phase during the *coating stage*, indicated potential precipitated phases on the sulphide surfaces, and were found to be in agreement with the results of spectroscopic analysis.
- b) The effectiveness of coatings was investigated not only for pyrite, but also for arsenopyrite, which constitutes a high risk sulphide phase due to the potential release of As ions in the environment.
- c) The Py samples were subjected to long-term accelerated oxidation tests in humidity cells (41 weeks). This procedure simulates the environmental conditions on disposal sites. These tests revealed the impact of coating, especially when Si and P additives are used, as far as the mobility of traces elements is concerned.

The general methodology developed and presented in this Ph.D. thesis, could be applied in the investigation of other preventive methods, belonging either to the category of “microencapsulation” technologies or the techniques aiming at “hardpan” formation.

## Συντομογραφίες Αναλυτικών Τεχνικών

---

AAS	Atomic absorption spectrometry	φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματογράφο μάζας
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy	Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού
XRF	X-Ray Fluorescence	Φθορισμομετρία ακτίνων-Χ
P-XRD	Powder X-Ray Diffraction	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ κόνεως
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier
SEM/EDS	Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες – Χ

---



# Περιεχόμενα

Περίληψη .....	i
Abstract .....	ix
Συνοπτομογραφίες Αναλυτικών Τεχνικών.....	xv
Πίνακας Περιεχομένων .....	xvii
Κατάλογος Πινάκων .....	xxiii
Κατάλογος Σχημάτων.....	xxv
Κατάλογος Εικόνων.....	xxxiii
Εισαγωγή .....	1
Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής.....	3
Δομή και περιεχόμενο της Διδακτορικής Διατριβής.....	4
1.    Θειούχα ορυκτά και όξινη απορροή μεταλλείων.....	7
1.1    Δομή του σιδηροπυρίτη (FeS <sub>2</sub> ) .....	7
1.2    Δομή του αρσеноπυρίτη (FeAsS) .....	9
1.3    Οξείδωση του σιδηροπυρίτη (FeS <sub>2</sub> ).....	10
1.4    Οξείδωση λοιπών θειούχων ορυκτών .....	11
1.5    Αντιδράσεις εξουδετέρωσης .....	13
1.6    Στάδια εξέλιξης όξινης απορροής μεταλλείων.....	15
1.7    Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό οξείδωσης.....	17
1.7.1    Χημικοί και φυσικοί παράγοντες.....	17
1.7.2    Βιολογικοί παράγοντες.....	19

1.8	Μηχανισμοί αβιοτικής οξείδωσης σιδηροπυρίτη.....	21
1.8.1	Μηχανισμοί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες .....	21
1.8.2	Μηχανισμοί σε υδατικά περιβάλλοντα .....	25
2.	Τεχνικές πρόληψης γένεσης όξινης απορροής.....	31
2.1	Γενικά περί διαχείρισης θειούχων μεταλλευτικών αποβλήτων .....	31
2.2	Ειδικές μέθοδοι διαχείρισης των θειούχων αποβλήτων .....	32
2.3	Αλκαλικά πρόσθετα.....	33
2.4	Βακτηριοκτόνα .....	33
2.5	Υδατικό κάλυμμα .....	34
2.6	Ξηρό κάλυμμα .....	35
2.7	Οργανικό κάλυμμα.....	36
2.8	Επικάλυψη των κόκκων θειούχων ορυκτών .....	36
2.9	Φωσφορικές επικαλύψεις σε κόκκους σιδηροπυρίτη (pyrite, FeS <sub>2</sub> ) .....	37
2.9.1	Σχηματισμός φωσφορικών επικαλύψεων σε κόκκους σιδηροπυρίτη .....	37
2.9.2	Ρόφηση φωσφορικών ιόντων σε σιδηροξειδία.....	46
2.10	Πυριτική επικάλυψη σε κόκκους σιδηροπυρίτη (pyrite, FeS <sub>2</sub> ) .....	49
2.10.1	Ανάπτυξη επίστρωσης με διαλύματα Si υπό την παρουσία ή μη οξειδωτικού μέσου .....	49
2.10.2	Ανάπτυξη πυριτικής επίστρωσης με σύμπλοκα κατεχόλης-Si.....	56
3.	Υλικά και Μέθοδοι .....	59
3.1	Υλικά πειραματικής εργασίας .....	59
3.2	Αντιδραστήρια.....	60
3.3	Απομάκρυνση οξειδωμένων φάσεων από τα θειούχα.....	60
3.4	Χαρακτηρισμός διαλυμάτων .....	60
3.5	Χαρακτηρισμός στερεών με υγρές μεθόδους .....	61
3.6	Χαρακτηρισμός στερεών με μεθόδους ενόργανης ανάλυσης .....	62
3.6.1	Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος με κόσκινα σε παλλόμενη τράπεζα και με ακτίνες Laser .....	62
3.6.2	Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF) .....	62
3.6.3	Συσκευή μέτρησης ολικού άνθρακα και θείου (LECO).....	63
3.6.4	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ κόνεως (P-XRD).....	63
3.6.5	Φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) .....	63

3.6.6	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με σύστημα διασποράς ενέργειας (SEM/EDS)	63
3.6.7	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X (XPS)	63
3.7	Πειραματική μεθοδολογία επίστρωσης	64
3.7.1	Πειράματα φωσφορικής επίστρωσης (δοκιμές σε αιωρήματα)	64
3.7.2	Πειράματα πυριτικής επίστρωσης (δοκιμές σε αιωρήματα)	66
3.7.3	Πειράματα πυριτικής επικάλυψης σιδηροπυρίτη (Py) σε στήλες	67
3.7.4	Πειράματα πυριτικής επίστρωσης σιδηροπυρίτη με σύμπλοκα κατεχόλης	69
3.8	Έλεγχος αποτελεσματικότητας επίστρωσης	69
3.8.1	Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης	69
3.8.2	Δοκιμές επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας	70
4.	Χαρακτηρισμός θειούχων συμπυκνωμάτων	73
4.1	Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py)	73
4.1.1	Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος	73
4.1.2	Ειδικό βάρος και ειδική επιφάνεια	74
4.1.3	Χημική ανάλυση	74
4.1.4	Ορυκτολογική ανάλυση	75
4.1.5	Ανάλυση με SEM/EDS	76
4.2	Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος αρσενοπυρίτη (AsPy)	77
4.2.1	Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος	77
4.2.2	Χημική ανάλυση	77
4.2.3	Ορυκτολογική ανάλυση	78
4.2.4	Ανάλυση με SEM/EDS	79
5.	Φωσφορικές επικαλύψεις	81
5.1	Σκοπός των δοκιμών	81
5.2	Οξείδωση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε pH 5.5 (απουσία PO <sub>4</sub> )	82
5.2.1	Χημισμός υδατικής φάσης και οξειδωμένων στερεών επικαθίσεων	82
5.2.2	Προσεγγιστική εκτίμηση του πάχους επίστρωσης	87
5.2.3	Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με SEM/EDS	88
5.2.4	Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με FTIR	90
5.2.5	Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με XPS	92
5.3	Οξείδωση συμπυκνώματος αρσενοπυρίτη (AsPy) με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε pH 5.5 (απουσία PO <sub>4</sub> )	103
5.3.1	Χημισμός υδατικής φάσης και οξειδωμένων στερεών επικαθίσεων	103

5.3.2	Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με SEM/EDS .....	106
5.3.3	Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με FTIR .....	107
5.3.4	Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με XPS .....	109
5.4	Αρχικές δοκιμές φωσφορικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη. Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (L/S) και συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων .....	114
5.5	Λεπτομερής διερεύνηση φωσφορικής επίστρωσης σιδηροπυρίτη (Py) .....	115
5.5.1	Χημισμός υδατικής φάσης κατά την κατεργασία επίστρωσης.....	115
5.5.2	Θερμοδυναμική ανάλυση .....	119
5.5.3	Αναλύσεις με SEM/EDS .....	122
5.5.4	Αναλύσεις FTIR.....	126
5.5.5	Αναλύσεις XPS.....	128
5.6	Λεπτομερής διερεύνηση φωσφορικής επίστρωσης σε αρσеноπυρίτη (AsPy).....	133
5.6.1	Χημισμός υδατικής φάσης κατά την κατεργασία επίστρωσης.....	133
5.6.2	Θερμοδυναμική ανάλυση .....	136
5.6.3	Αναλύσεις με SEM/EDS .....	138
5.6.4	Αναλύσεις με FTIR.....	139
5.6.5	Αναλύσεις με XPS.....	141
5.7	Έλεγχος αποτελεσματικότητας φωσφορικών επιστρώσεων.....	146
5.7.1	Επιστρωμένα δείγματα Py .....	146
5.7.2	Επιστρωμένα δείγματα AsPy .....	147
5.7.3	Αναλύσεις με SEM/EDS δειγμάτων μετά τον έλεγχο αποτελεσματικότητας .....	148
6.	Πυριτικές επικαλύψεις.....	153
6.1	Σκοπός των δοκιμών .....	153
6.2	Αρχικές δοκιμές πυριτικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη (Py) .....	153
6.2.1	Επίδραση του pH.....	153
6.2.2	Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (L/S).....	159
6.2.3	Αναλύσεις με SEM/EDS .....	161
6.2.4	Αναλύσεις με FTIR.....	167
6.2.5	Έλεγχος αποτελεσματικότητας των πυριτικών επιστρώσεων .....	169
6.3	Λεπτομερής διερεύνηση πυριτικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη (Py)-Δοκιμές σε αιωρήματα .....	171
6.3.1	Επίδραση της συγκέντρωσης του Si σε pH 7 .....	171
6.3.2	Επίδραση της συγκέντρωσης του Si σε pH 6 .....	173



6.3.3	Δοκιμή πυριτικής επίστρωσης σε pH 6 χωρίς H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	175
6.3.4	Θερμοδυναμική ανάλυση διαλυμάτων πυριτικής σύστασης και δεδομένα κινητικής των καταβυθίσεων.....	176
6.3.5	Αναλύσεις με SEM/EDS.....	180
6.3.6	Έλεγχος αποτελεσματικότητας των πυριτικών επιστρώσεων.....	186
6.4	Διερεύνηση πυριτικών επιστρώσεων σε αρσеноπυρίτη (AsPy).....	188
6.4.1	Επίδραση της συγκέντρωσης του SiO <sub>2</sub> σε pH 6 .....	188
6.4.2	Αναλύσεις με SEM/EDS.....	191
6.4.3	Έλεγχος αποτελεσματικότητας πυριτικής επίστρωσης σε AsPy .....	193
6.5	Δοκιμές πυριτικών επικαλύψεων επικάλυψης σιδηροπυρίτη (Py) σε στήλες.....	194
6.5.1	Επίδραση του χρόνου κατεργασίας.....	195
6.5.2	Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό.....	197
6.5.3	Επίδραση της συγκέντρωσης Si στο διάλυμα επίστρωσης .....	199
6.5.4	Αναλύσεις με SEM/EDS.....	203
6.5.5	Έλεγχος αποτελεσματικότητας επίστρωσης.....	207
6.6	Ενδεικτικό διάγραμμα ροής και στοιχεία κόστους για την κατεργασία πυριτικής επίστρωσης.....	209
7.	Κατεργασία συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη με συμπλόκα Si – κατεχόλης .....	213
7.1	Σκοπός των δοκιμών .....	213
7.2	Αποτελέσματα δοκιμών επίστρωσης .....	213
7.2.1	Μεταβολές στη σύσταση της υδατικής φάσης .....	213
7.2.2	Αναλύσεις στερεών με SEM/EDS.....	215
7.3	Έλεγχος αποτελεσματικότητας επιστρώσεων .....	217
8.	Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσματικότητας επιστρώσεων .....	219
9.	Δοκιμές επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας.....	223
9.1	Σκοπός.....	223
9.2	Επίστρωση δειγμάτων σιδηροπυρίτη (Py) για τις δοκιμές στα κελιά υγρασίας.....	224
9.3	Ποιότητα διαλυμάτων απορροής.....	224
9.4	Χαρακτηρισμός των στερεών υπολειμμάτων.....	231
9.4.1	Ανάλυση με XRD .....	231
9.4.2	Ανάλυση με SEM/EDS .....	232
10.	Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	235
10.1	Συμπεράσματα.....	235

10.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	246
	Βιβλιογραφία .....	247

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 1.</b> Θειούχα ορυκτά που συμβάλλουν στη γένεση όξινης απορροής μεταλλείων (Plumlee, 1999). .....	11
<b>Πίνακας 2.</b> Τυπικές τιμές του δυναμικού εξουδετέρωσης και του pH ορυκτών που συνυπάρχουν με τα θειούχα ορυκτά (INAP, 2014).....	14
<b>Πίνακας 3.</b> Είδη των βακτηρίων <i>Thiobacillus</i> , <i>Leptospirillum</i> , <i>Sulfobacillus</i> και τέσσερα είδη του γένους <i>Archaea spp.</i> που έχουν παρατηρηθεί σε όξινες απορροές μεταλλείων και συνδέονται με την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (Blowes et al., 2003). .....	20
<b>Πίνακας 4.</b> Δημοσιευμένες εργασίες σχετικές με την τεχνολογία φωσφορικών επικαλύψεων σε θειούχα υλικά. ....	40
<b>Πίνακας 5.</b> Δημοσιευμένες εργασίες σχετικές με την τεχνολογία πυριτικών επικαλύψεων σε θειούχα υλικά. ....	50
<b>Πίνακας 6.</b> Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών φωσφορικής επίστρωσης.....	65
<b>Πίνακας 7.</b> Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών με διαλύματα Si-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	67
<b>Πίνακας 8.</b> Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών σε στήλες με διαλύματα Si-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .	67
<b>Πίνακας 9.</b> Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών με διαλύματα Si-κατεχόλης για το σχηματισμό πυριτικής επίστρωσης. ....	69
<b>Πίνακας 10.</b> Προσδιορισμός ειδικού βάρους και ειδικής επιφάνειας (SSA) στα κοκκομετρικά κλάσματα του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py).....	74
<b>Πίνακας 11.</b> Χημική ανάλυση των δειγμάτων σιδηροπυρίτη (Py) σε σύγκριση με το μέγεθος κόκκων (μέσες τιμές διπλών μετρήσεων, %). ....	75
<b>Πίνακας 12.</b> Χημική σύσταση των δειγμάτων αρσеноπυρίτη (AsPy) σε σύγκριση με το μέγεθος κόκκων (μέσες τιμές διπλών μετρήσεων, %). ....	78

<b>Πίνακας 13.</b> Εκτίμηση πάχους οξειδωμένου στρώματος για πιθανές δευτερογενείς φάσεις. ....	88
<b>Πίνακας 14.</b> Ενέργεια σύνδεσης (eV) της κορυφής Fe 2p <sub>3/2</sub> για ενώσεις του σιδήρου (δισθενούς και τρισθενούς). .....	95
<b>Πίνακας 15.</b> Δείκτες κορεσμού πιθανών στερεών φάσεων κατά την οξειδωτική κατεργασία σιδηροπυρίτη (Py) απουσία φωσφορικών. Υπολογισμοί με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1. ..	119
<b>Πίνακας 16.</b> Δείκτες κορεσμού πιθανών στερεών φάσεων κατά την οξειδωτική κατεργασία πυρίτη (Py) παρουσία φωσφορικών. Υπολογισμοί με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1.....	120
<b>Πίνακας 17.</b> Ενέργεια σύνδεσης, B.E., της κορυφής Fe 2p <sub>3/2</sub> για ενώσεις φωσφορικού σιδήρου (δισθενούς και τρισθενούς). .....	129
<b>Πίνακας 18.</b> Ισορροπίες σχηματισμού πολυμερών Si στην υδατική φάση (Sjöberg, 1996). .....	177
<b>Πίνακας 19.</b> Χαρακτηριστικά λειτουργίας των στηλών.....	195
<b>Πίνακας 20.</b> Σύνοψη αποτελεσμάτων από τα πειράματα επίστρωσης σε στήλες με βάση τη σύσταση του διαλύματος.....	202
<b>Πίνακας 21.</b> Ατομικά ποσοστά (atomic %) του O και του Si που προσδιορίστηκαν από την ανάλυση με EDS των κόκκων FeS <sub>2</sub> κατεργασμένων με πυριτικά διαλύματα σε στήλες. ....	205
<b>Πίνακας 22.</b> Κατανάλωση χημικών και υπολογιζόμενο κόστος ανα τόνο θειούχων τελμάτων. ..	211
<b>Πίνακας 23.</b> Εκτιμώμενο κόστος ανά τόνο θειούχου υλικού με διάφορες μεθόδους κατεργασίας. ....	212
<b>Πίνακας 24.</b> Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης συναρτήσει των συνθηκών κατεργασίας για το σχηματισμό επίστρωσης. ....	221

## Κατάλογος Σχημάτων

- Σχήμα 1.** Επίδραση του pH στην οξείδωση του σιδηροπυρίτη κατά τη κατεργασία του με φωσφορικό διάλυμα (Evangelou, 1995b). ..... 41
- Σχήμα 2.** Επίδραση της συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων ως προς την αποτελεσματικότητα της σχηματισθείσας επίστρωσης στην επιφάνεια σιδηροπυρίτη (Evangelou, 1996a). ..... 41
- Σχήμα 3.** α) Οξείδωση του σιδηροπυρίτη με χρήση  $H_2O_2$  0.3 και 0.6 M πριν και μετά τη φωσφορική κατεργασία σε δοκιμές, β) Οξείδωση σε αυτόκλειστο σύστημα μη κατεργασμένου και κατεργασμένου σιδηροπυρίτη,  $T=60^\circ C$  και  $P_{O_2}=200$  psi (Nyavor and Egiebor, 1995). ..... 45
- Σχήμα 4.** Φάσματα Fe  $2p_{3/2}$  και P 2p για την επιφάνεια {100}  $FeS_2$  α) μετά την αντίδραση με μη οξυγονωμένα και οξυγονωμένα φωσφορικά διαλύματα ( $H_2O/H_2PO_4^-$  και  $O_2/H_2O/H_2PO_4^-$  αντίστοιχα) σε pH 5, β) για αντίδραση με οξυγονωμένα φωσφορικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (Elsetinow et al., 2001). ..... 46
- Σχήμα 5.** Γραφική απεικόνιση των συμπλόκων που αναπτύσσονται μεταξύ φωσφορικών ανιόντων και  $FeOOH$  συναρτήσει του pH, σύμφωνα με το λογισμικό CD-MUSIC (Ενιαία γραμμή: 0.1 M  $KNO_3$ , διακεκομμένη γραμμή: 0.01 M  $KNO_3$ ), για συγκέντρωση φωσφορικών ανιόντων ίση με 0.4 M (Antelo et al., 2005). ..... 48
- Σχήμα 6.** α) Κινητική της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη μετά τη κατεργασία με πυριτικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου και σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου, β) Απεικόνιση της επίδρασης του pH στο διάλυμα επίστρωσης (Zhang and Evangelou, 1998). ..... 51
- Σχήμα 7.** Ποσοστά παραμένουστος σιδηροπυρίτη κατά τη μελέτη της σταθερότητας πυριτικής επικάλυψης (Evangelou, 2001; Zhang and Evangelou, 1998). ..... 52
- Σχήμα 8.** Συγκεντρώσεις Fe και S εκφρασμένες σε ppm στο υδατικό διάλυμα κατόπιν αντίδρασης με  $5 \text{ mol/m}^3 \text{ Si}(\text{cat})_3^{2-}$  σε σύγκριση με τη δοκιμή αναφοράς σε συνθήκες pH από 0.5 έως 6.0 (Jha et al., 2012). ..... 57
- Σχήμα 9.** Κοκκομετρική καμπύλη του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py). ..... 74

<b>Σχήμα 10.</b> Ακτινογράφημα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py).....	75
<b>Σχήμα 11.</b> Κοκκομετρική καμπύλη του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy).....	77
<b>Σχήμα 12.</b> Ακτινογράφημα συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy).....	78
<b>Σχήμα 13.</b> Συγκέντρωση (α) $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe και (γ) παραμένουτος $\text{H}_2\text{O}_2$ στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου στα πειράματα οξειδωσης του σιδηροπυρίτη (Py) υπό την απουσία φωσφορικών ιόντων (pH 5.5).....	83
<b>Σχήμα 14.</b> Συγκέντρωση (α) $\text{SO}_4^{-2}$ και (β) Fe στο όξινο διάλυμα (1 N HCl), εκφρασμένη σε mM, συναρτήσει του χρόνου και του μεγέθους κόκκων από τα πειράματα οξειδωσης του συμπυκνώματος Py χωρίς λειοτρίβηση των στερεών. ....	84
<b>Σχήμα 15.</b> Ποσότητα (α) οξειδωμένου S και (β) διαλυτού Fe στερεών, συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας στην υδατική φάση και σε όξινο διάλυμα (1 N HCl) με και χωρίς λειοτρίβηση των οξειδωμένων κόκκων (σε mmol/kg Py).....	86
<b>Σχήμα 16.</b> Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά την κατεργασία με διάλυμα 0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ (pH 5.5). ....	91
<b>Σχήμα 17.</b> Συνολικό φάσμα XPS του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	92
<b>Σχήμα 18.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή του Fe 2p για το κατεργασμένο σιδηροπυρίτη (Py) με 0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ απουσία $\text{PO}_4$ (pH 5.5). ....	93
<b>Σχήμα 19.</b> Προσέγγιση υποβάθρου για τη φασματική περιοχή Fe 2p <sub>3/2</sub> , (α) γραμμική (Linear) και (β) κατά Shirley με το λογισμικό XPSpeak v4.1.....	94
<b>Σχήμα 20.</b> Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p <sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία μαγνητίτη και αιματίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1. ....	96
<b>Σχήμα 21.</b> Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p <sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία γκαϊτίτη και λεπιδοκροκίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1. ....	97
<b>Σχήμα 22.</b> Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p <sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία γκαϊτίτη, μαγνητίτη και αιματίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.....	98
<b>Σχήμα 23.</b> Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p <sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία $\text{FeSO}_4$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και γιαιοσίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.....	99
<b>Σχήμα 24.</b> Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p <sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία γκαϊτίτη και γιαιοσίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.....	100
<b>Σχήμα 25.</b> Τελική προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p <sub>3/2</sub> από την κατεργασμένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη υπό την απουσία $\text{PO}_4$ με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1. ....	101
<b>Σχήμα 26.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή O 1s από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ (pH 5.5).....	102

<b>Σχήμα 27.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή S 2p από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 5.5).....	102
<b>Σχήμα 28.</b> Συγκέντρωση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe και (γ) παραμένουσα ποσότητα H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου από τα πειράματα οξειδωσης του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy) σε pH 5.5. ....	104
<b>Σχήμα 29.</b> Συγκέντρωση (α) διαλυτών SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) διαλυτού Fe και (γ) διαλυτού As στο όξινο διάλυμα (1 N HCl) από τα πειράματα οξειδωσης του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy)....	105
<b>Σχήμα 30.</b> Ποσότητες διαλυτών (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe και (γ) As συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας, στην υδατική φάση και σε όξινο διάλυμα (1 N HCl) με και χωρίς λειοτριβήση των οξειδωμένων κόκκων συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (σε mmol/kg AsPy).....	106
<b>Σχήμα 31.</b> Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) πριν και μετά την κατεργασία με διάλυμα 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 5.5).....	108
<b>Σχήμα 32.</b> Συνολικό φάσμα XPS του κατεργασμένου συμπυκνώματος AsPy με 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> απουσία PO <sub>4</sub> (pH 5.5).....	109
<b>Σχήμα 33.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή του Fe 2p για το κατεργασμένο σιδηροπυρίτη (Py) με 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> απουσία PO <sub>4</sub> (pH 5.5).....	110
<b>Σχήμα 34.</b> Προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p <sub>3/2</sub> για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1. ....	111
<b>Σχήμα 35.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή As 3d για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.....	112
<b>Σχήμα 36.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή O 1s για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.....	113
<b>Σχήμα 37.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή S 2p για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.....	113
<b>Σχήμα 38.</b> Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (mL/g) και συγκέντρωσης KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ως προς τη διαλυτοποίηση των SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> στην υδατική φάση ανά kg κατεργασμένου Py. ....	114
<b>Σχήμα 39.</b> Συγκέντρωση (α) διαλυτών SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) διαλυτού ολικού Fe, (γ) διαλυτού δισθενούς σιδήρου, Fe(II) και (γ) υπολειμματικού H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης του δείγματος Py.....	116
<b>Σχήμα 40.</b> Καμπύλες διαλυτότητας πιθανών στερεών φάσεων Fe(II)-Fe(III) συναρτήσει του pH. (α) Οξυ-υδροξείδια και οξυ-υδροξυθειικές φάσεις. (β) Φωσφορικές ενώσεις (Visual Minteq v.3.1). ....	121
<b>Σχήμα 41.</b> Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά την κατεργασία με φωσφορικά διαλύματα επίστρωσης (0.00, 0.01, 0.10 M PO <sub>4</sub> ) για 48 ώρες.....	127
<b>Σχήμα 42.</b> Συνολική επισκόπηση του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και 0.10 PO <sub>4</sub> (pH 5.5).....	128
<b>Σχήμα 43.</b> Φασματική περιοχή του Fe 2p για το κατεργασμένο FeS <sub>2</sub> με 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.10 M PO <sub>4</sub> (pH 5.5).....	129

<b>Σχήμα 44.</b> Τελική προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p <sub>3/2</sub> για την κατεργασμένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Py) υπό την παρουσία 0.10 M PO <sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak 4.1...	130
<b>Σχήμα 45.</b> Φασματική περιοχή O 1s από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.10 M PO <sub>4</sub> (pH 5.5).	131
<b>Σχήμα 46.</b> Φασματική περιοχή S 2p από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.10 M PO <sub>4</sub> (pH 5.5).	131
<b>Σχήμα 47.</b> Φασματική περιοχή P 2s και P 2p από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.10 M PO <sub>4</sub> συγκριτικά με την αντίστοιχη περιοχή του Py κατεργασμένου χωρίς PO <sub>4</sub> .	132
<b>Σχήμα 48.</b> Συγκέντρωση διαλελυμένων (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) ολικού σιδήρου, Fe(T), (γ) δισθενούς σιδήρου, Fe(II), (δ) ολικού αρσενικού, As(T), (ε) τρισθενούς αρσενικού, As(III) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης δείγματος αρσеноπυρίτη (AsPy).	134
<b>Σχήμα 49.</b> (α) Καμπύλες διαλυτότητας συναρτήσει του pH για άμορφο FeAsO <sub>4</sub> (1), κρυσταλλικό σκοροδίτη (2) και σκοροδίτη + συμπλεσίτη (3) σε σύγκριση με το As, που μετρήθηκε στις δοκιμές αναφοράς. (β) Επίδραση των φωσφορικών ιόντων στις καμπύλες διαλυτότητας σκοροδίτη-συμπλεσίτη.	137
<b>Σχήμα 50.</b> Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) πριν και μετά την κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης 0.01 και 0.1 M PO <sub>4</sub> (pH 5.5).	140
<b>Σχήμα 51.</b> Συνολική επισκόπηση του κατεργασμένου συμπυκνώματος AsPy με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης (0.10 PO <sub>4</sub> ) σε pH 5.5.	141
<b>Σχήμα 52.</b> Προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p <sub>3/2</sub> για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO <sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.	142
<b>Σχήμα 53.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή As 3d για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO <sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.	143
<b>Σχήμα 54.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή O 1s για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO <sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.	143
<b>Σχήμα 55.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή S 2p για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO <sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.	144
<b>Σχήμα 56.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή P 2s για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy από την φωσφορική κατεργασία (0.10 M PO <sub>4</sub> ) σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου (0.00 M PO <sub>4</sub> ).	145
<b>Σχήμα 57.</b> Φάσμα XPS στην περιοχή P 2p για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy από την φωσφορική κατεργασία (0.10 M PO <sub>4</sub> ) σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου (0.00 M PO <sub>4</sub> ).	145
<b>Σχήμα 58.</b> Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης στο συμπύκνωμα Py για την αξιολόγηση της επίδρασης της συγκέντρωσης PO <sub>4</sub> στο σχηματισμό σταθερού προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους FeS <sub>2</sub> . Διαλυτοποίηση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> και (β) Fe (μέσες τιμές δοκιμών εις διπλούν).	147
<b>Σχήμα 59.</b> Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης στο συμπύκνωμα AsPy για την αξιολόγηση της επίδρασης της συγκέντρωσης PO <sub>4</sub> στο σχηματισμό σταθερού προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους θειούχους κόκκους. Διαλυτοποίηση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe και (γ) As (μέσες τιμές εις διπλούν δοκιμών).	148



<b>Σχήμα 60.</b> Συγκέντρωση διαλελυμένων θειικών ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.....	154
<b>Σχήμα 61.</b> Συγκέντρωση διαλελυμένου Fe συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία (3) κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.....	155
<b>Σχήμα 62.</b> Συγκέντρωση διαλελυμένου πυριτίου (Si) συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.....	157
<b>Σχήμα 63.</b> Συγκέντρωση παραμένουτος $\text{H}_2\text{O}_2$ στην υδατική φάση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πυριτικής επίστρωσης για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.....	158
<b>Σχήμα 64.</b> Συγκέντρωση α) διαλυτών $\text{SO}_4^{-2}$ , β) διαλυτού σιδήρου και γ) διαλυτού πυριτίου συναρτήσει του λόγου υγρού προς στερεό (mL/g) κατά τις δοκιμές επίστρωσης στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py).....	160
<b>Σχήμα 65.</b> Φάσματα FTIR του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) μετά την κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης αποτελούμενα από 0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50 mM $\text{SiO}_2$ σε pH 5, 6, 7 και 8 σε σύγκριση με το αρχικό, μη κατεργασμένο Py.....	168
<b>Σχήμα 66.</b> Ποσότητα διαλυτών (α) $\text{SO}_4^{-2}$ και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py αρχικά κατεργασμένα σε διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό (L/S) με διαλύματα 0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0 και 5 mM Si για pH 6 σε σύγκριση με το μη κατεργασμένο Py.....	170
<b>Σχήμα 67.</b> Ποσότητα διαλυτών (α) $\text{SO}_4^{-2}$ και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py κατεργασμένα με πυριτικό διάλυμα (0.1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50 mM Si) σε διαφορετικές τιμές pH.....	171
<b>Σχήμα 68.</b> Συγκέντρωση (α) $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe, (γ) Si και δ) υπολειμματικού $\text{H}_2\text{O}_2$ στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα επίστρωσης διαφορετικών συγκεντρώσεων Si σε pH 7.....	172
<b>Σχήμα 69.</b> Συγκέντρωση (α) $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe, (γ) Si και δ) υπολειμματικού $\text{H}_2\text{O}_2$ στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα επίστρωσης διαφορετικών συγκεντρώσεων Si σε pH 6.....	174
<b>Σχήμα 70.</b> Συγκέντρωση (α) $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe και (γ) Si στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα επίστρωσης 1 mM Si σε pH 6 υπό την παρουσία και απουσία $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	176
<b>Σχήμα 71.</b> Χημική κατ' είδος κατανομή του Si στην υδατική φάση σε συνάρτηση με το pH για $T=22^\circ\text{C}$ , εκφρασμένη σε % ποσοστά (Visual Minteq v.3.1). .....	177
<b>Σχήμα 72.</b> Διαλυτότητα στερεών φάσεων $\text{SiO}_2$ συναρτήσει του pH σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις Si που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών επίστρωσης. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν σε $T=22^\circ\text{C}$ (Visual Minteq v.3.1). .....	178

<b>Σχήμα 73.</b> (α) Διαλυτότητα, S, αμόρφου SiO <sub>2</sub> συναρτήσει του pH. (β) Υπολογιζόμενη συγκέντρωση Si στο διάλυμα στις 24 ώρες συναρτήσει του pH με βάση την κινητική καταβύθισης του Goto (1956).....	179
<b>Σχήμα 74.</b> Ποσότητα διαλυτών (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py αρχικά κατεργασμένα με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης διαλελυμένου Si σε L/S 100 mL/g και pH 7, συγκριτικά με μη κατεργασμένο Py.....	186
<b>Σχήμα 75.</b> Ποσότητα διαλυτών (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py αρχικά κατεργασμένα με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης διαλελυμένου Si σε L/S 100 mL/g και pH 6, συγκριτικά με μη κατεργασμένο Py.....	188
<b>Σχήμα 76.</b> Συγκέντρωση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe, (γ) As, (δ) Si και (ε) υπολειμματικού H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy) σε pH 6.....	189
<b>Σχήμα 77.</b> Ποσότητα διαλυτών (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe και (γ) As στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα AsPy κατεργασμένα με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης Si, συγκριτικά με μη κατεργασμένο AsPy.....	194
<b>Σχήμα 78.</b> Συγκέντρωση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe, (γ) Si και (δ) υπολειμματικού H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης σε L/S ίσο με 5 mL/g.....	197
<b>Σχήμα 79.</b> Συγκέντρωση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe, (γ) Si και (δ) υπολειμματικού H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης με διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό και συγκέντρωση Si ίση με 1 mM. ....	198
<b>Σχήμα 80.</b> Συγκέντρωση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe και (γ) υπολειμματικού H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης με διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό υπό την απουσία Si (δοκιμές αναφοράς).....	199
<b>Σχήμα 81.</b> Συγκέντρωση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , (β) Fe, (γ) Si και (δ) υπολειμματικού H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Si. ....	201
<b>Σχήμα 82.</b> Επίδραση του χρόνου στην κατεργασία του συμπυκνώματος Py με βάση τη διαλυτοποίηση των (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> και (β) Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.....	207
<b>Σχήμα 83.</b> Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό στην κατεργασία του συμπυκνώματος Py με βάση τη διαλυτοποίηση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> και (β) Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.....	208
<b>Σχήμα 84.</b> Επίδραση της συγκέντρωσης Si στην κατεργασία του συμπυκνώματος Py με βάση τη διαλυτοποίηση (α) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> και (β) Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.....	209
<b>Σχήμα 85.</b> Ποσοστιαία κατανομή κόστους ως προς τα χρησιμοποιούμενα χημικά. ....	211
<b>Σχήμα 86.</b> Συγκέντρωση διαλελυμένου Fe συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm κατά την κατεργασία με σύμπλοκα κατεχόλης-Si.....	214
<b>Σχήμα 87.</b> Συγκέντρωση διαλελυμένου Si συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (FeS <sub>2</sub> ), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm κατά την κατεργασία με σύμπλοκα κατεχόλης-Si.....	215

<b>Σχήμα 88.</b> Ποσότητα διαλυτών (α) $\text{SO}_4^{-2}$ και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py κατεργασμένα σε διαλύματα διαφορετικού pH συγκριτικά με το μη κατεργασμένο Py (μέσες τιμές εις διπλούν δοκιμών). .....	218
<b>Σχήμα 89.</b> Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης διάρκειας 24 ωρών. Κατεργασμένα δείγματα (α) σιδηροπυρίτη, Py και (β) αρσеноπυρίτη, AsPy. ....	220
<b>Σχήμα 90.</b> Διακύμανση του (α) pH, (β) ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) και (γ) οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP) στα εκπλύματα των επιστρωμένων δειγμάτων και μη κατεργασμένου δείγματος σιδηροπυρίτη (Py) συναρτήσει του χρόνου. ....	225
<b>Σχήμα 91.</b> Αθροιστική και εβδομαδιαία ποσότητα (α1) και (α2) $\text{SO}_4^{-2}$ , (β1) και (β2) Fe, (γ1) και (γ2) $\text{PO}_4^{-3}$ , που απελευθερώνεται στα διαλύματα απορροής των επιστρωμένων δειγμάτων και μη κατεργασμένου δείγματος σιδηροπυρίτη (Py) συναρτήσει του χρόνου. ....	228
<b>Σχήμα 92.</b> Διαλυτοποιήσιμες ποσότητες (α) Pb, (β) As, (γ) Zn και (δ) Cu στο διάλυμα απορροής των επιστρωμένων δειγμάτων και μη κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py). ....	230
<b>Σχήμα 93.</b> Ακτινογραφήματα δειγμάτων σιδηροπυρίτη (Py) μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών σε κελιά υγρασίας συγκριτικά με το αρχικό δείγμα Py. ....	231



## Κατάλογος Εικόνων

- Εικόνα 1.** Αναπαράσταση της θεμελιώδους κυψελίδας του σιδηροπυρίτη. Οι καφέ σφαίρες προσομοιάζουν τα άτομα Fe και οι κίτρινες, τα άτομα S (Murphy and Strongin, 2009)..... 8
- Εικόνα 2.** Μοντελοποίηση της επιφάνειας (100) του FeS<sub>2</sub>. Οι μαύρες σφαίρες αναπαριστούν τα κατιόντα, ενώ οι άσπρες σφαίρες αναπαριστούν τα ανιόντα (Rosso and Vaughan, 2006)..... 8
- Εικόνα 3.** Θεμελιώδης κυψελίδα του αρσеноπυρίτη. Οι σφαίρες με χρώμα λευκό, μαύρο και γκρι αναπαριστούν τα άτομα S, As και Fe, αντίστοιχα (Corkhill et al., 2011)..... 10
- Εικόνα 4.** Στάδια γένεσης όξινης απορροής μεταλλείων (INAP, 2014)..... 16
- Εικόνα 5.** Σύγκριση του μηχανισμού άμεσης και έμμεσης οξειδωσης των σουλφιδίων από βακτήρια (Sand et al., 2001). ..... 21
- Εικόνα 6.** Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης του σιδηροπυρίτη υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες (Schaufuß et al., 1998b). ..... 22
- Εικόνα 7.** Σχηματική αναπαράσταση της ρόφησης του O<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub>O στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Chandra and Gerson, 2011). ..... 23
- Εικόνα 8.** Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού οξειδωσης στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη κατά την αρχική έκθεση σε O<sub>2</sub>, η οποία ακολουθείται από προσβολή με H<sub>2</sub>O (Chandra and Gerson, 2011). ..... 24
- Εικόνα 9.** Σχηματική απεικόνιση των αντιδράσεων οξειδωσης στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Moses and Herman, 1991)..... 26
- Εικόνα 10.** Αναπαράσταση ηλεκτροχημικού μηχανισμού για την οξειδωση του σιδηροπυρίτη (Rimstidt and Vaughan, 2003)..... 27
- Εικόνα 11.** Αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού οξειδωσης του σιδηροπυρίτη των Rimstidt and Vaughan. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την καθοδική αναγωγή και την ακολουθεί

η μεταφορά ηλεκτρονίων από την άνοδο και τελικά η ανοδική οξείδωση (Chandra and Gerson, 2010).....	28
<b>Εικόνα 12.</b> Σχηματική αναπαράσταση πιθανών αντιδράσεων, που περιγράφουν διαφορετικές πορείες οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Στην 1 <sup>η</sup> περίπτωση (Path 1A), τα θειοθειικά ανιόντα αποκόπτονται και αντιδρούν, ενώ όταν ο δεσμός Fe-S δεν «σπάει», αλλά «σπάει» ο δεσμός S-S απελευθερώνονται $\text{SO}_3^{-2}$ και οξειδώνονται προς θειικά ανιόντα ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) (Path 1B). Επίσης, αναπαρίστανται οι πορείες 2 και 3 (Druschel and Borda, 2006).....	29
<b>Εικόνα 13.</b> Αναπαράσταση σχηματισμού δεσμού S-O κατά τη ρόφηση $\text{O}_2$ . Οι τιμές είναι εκφρασμένες σε $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Dos Santos et al., 2016).....	30
<b>Εικόνα 14.</b> Διαθέσιμες τεχνικές πρόληψης γένεσης όξινης απορροής και κόστος σε συνάρτηση με το χρόνο ζωής μιας μεταλλευτικής δραστηριότητας (INAP, 2014). .....	32
<b>Εικόνα 15.</b> Διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο υδάτινο κάλυμμα (INAP, 2014). .....	34
<b>Εικόνα 16.</b> Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής των επικαλύψεων για την αποτροπή της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. ....	37
<b>Εικόνα 17.</b> Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού επίστρωσης $\text{FePO}_4$ στην επιφάνεια σιδηροπυρίτη (Evangelou and Huang, 1994).....	38
<b>Εικόνα 18.</b> Διαλυτότητα φωσφορικών ενώσεων μεταλλοκατιόντων σε συνάρτηση με το pH (Stumm and Morgan, 1996). .....	39
<b>Εικόνα 19.</b> Παρατήρηση με SEM θειούχου απόβλητου από τη μεταλλευτική θέση II-Gwang και σημειακή μικροανάλυση με EDS. Αριστερά απεικονίζεται το μη κατεργασμένο δείγμα και δεξιά, μετά τη φωσφορική κατεργασία (Ji et al., 2012). .....	43
<b>Εικόνα 20.</b> (α) Μεταβολή του pH και της συγκέντρωσης Fe συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας σιδηροπυρίτη με φωσφορικό διάλυμα (0.1 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.6 M $\text{H}_2\text{O}_2$ , $T=40^\circ\text{C}$ ), β) Μικροφωτογραφία φωσφορικής επικάλυψης και γ) Σημειακή μικροανάλυση με EDS ενός κατεργασμένου κόκκου (Nyavor and Egiebor, 1995).....	44
<b>Εικόνα 21.</b> Πιθανοί διαμορφώσεις πρωτονιωμένων φωσφορικών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας στη διεπιφάνεια σιδηροϋδρίτη (ferrihydrite)-νερού. α) μη πρωτονιωμένο διδοντικό, μονοπυρηνικό (C1), β) διπρωτονιωμένο διδοντικό μονοπυρηνικό, γ) μονο-πρωτονιωμένο, μονοδοντικό μονοπυρηνικό (C1), δ) μη πρωτονιωμένο, μονοδοντικό, μονοπυρηνικό με $\text{H}^+$ δεσμευμένα από τις ομάδες $\text{OH}^-$ του σιδηροϋδρίτη (C1), ε) Μη πρωτονιωμένα, μονοπρωτονιωμένα, μονοδοντικά με $\text{H}^+$ δεσμευμένα από τις ομάδες $\text{OH}^-$ του σιδηροϋδρίτη (C1), στ) δι-πρωτονιωμένο μονοδοντικό μονοπυρηνικό με $\text{H}^+$ δεσμευμένα από τις ομάδες $\text{OH}^-$ του σιδηροϋδρίτη (C1) (Arai and Sparks, 2001).....	47
<b>Εικόνα 22.</b> Σχηματική αναπαράσταση ως προς το σχηματισμό επίστρωσης δομημένης από οξυ-υδροξειδίων του Fe(III) και οξειδίων-υδροξειδίων του πυριτίου στην επιφάνεια σιδηροπυρίτη (Evangelou, 1996b).....	49
<b>Εικόνα 23.</b> Επίστρωση πάνω σε σιδηροπυρίτη αναδευόμενου για 6 ώρες με πυριτικό διάλυμα (5000 mg/L) σε αρχικές τιμές pH 3, 7 και 11 (Bessho et al., 2011).....	54
<b>Εικόνα 24.</b> Επίστρωση πάνω σε σιδηροπυρίτη αναδευόμενου για 6 ώρες με πυριτικά διαλύματα Si 1000, 2500 και 5000 mg/L με pH ισορροπίας 4.6, 7.1 και 7.0 αντίστοιχα (Bessho et al., 2011). 54	

<b>Εικόνα 25.</b> Αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης πυριτικής επικάλυψης στην οξειδωμένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Bessho et al., 2011).....	55
<b>Εικόνα 26.</b> Πειραματική διάταξη: (α) σχηματική αναπαράσταση και (β) απεικόνιση δύο στηλών σε ταυτόχρονη λειτουργία (πυριτική επίστρωση και δοκιμή αναφοράς). .....	68
<b>Εικόνα 27.</b> (α) Σχηματική αναπαράσταση ενός κελιού υγρασίας και (β) Εμπρόσθια όψη από συστοιχία τριών κελιών υγρασίας εν λειτουργία.....	71
<b>Εικόνα 28.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeS <sub>2</sub> .....	76
<b>Εικόνα 29.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από αντιπροσωπευτικούς κόκκους (α) FeAsS και (β) As-FeS <sub>2</sub> . .....	79
<b>Εικόνα 30.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και μικροαναλύσεις EDS από αντιπροσωπευτικούς κόκκους FeS <sub>2</sub> μετά από κατεργασία υπό συνεχή ανάδευση με διάλυμα που περιέχει 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> για (α) 24, (β) 48 και (γ) 72 ώρες.....	89
<b>Εικόνα 31.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους (α) FeAsS και (β) As-FeS <sub>2</sub> κατεργασμένους με διάλυμα 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 5.5). .....	107
<b>Εικόνα 32.</b> Εμφάνιση αιωρημάτων κατεργασίας επίστρωσης του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με 0.00, 0.01 και 0.10 M PO <sub>4</sub> στις 48 ώρες.....	117
<b>Εικόνα 33.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeS <sub>2</sub> μετά από κατεργασία με φωσφορικά διαλύματα 0.01 και 0.10 M για 24 και 48 ώρες. ....	123
<b>Εικόνα 34.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκο FeS <sub>2</sub> , μετά την κατεργασία με 0.40 M PO <sub>4</sub> (pH 5.5) για 48 ώρες, επιστρωμένο με φάσεις φωσφορικού Fe.....	124
<b>Εικόνα 35.</b> Απεικόνιση και φάσματα EDS από κόκκο FeS <sub>2</sub> , μετά την κατεργασία με 0.4 M PO <sub>4</sub> (pH 5.5) για 24 ώρες, επιστρωμένη με μεικτές φάσεις οξυ-υδροξειδίων του Fe και φωσφορικού Fe. ....	125
<b>Εικόνα 36.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeAsS μετά τη κατεργασία του συμπυκνώματος AsPy για 48 ώρες με PO <sub>4</sub> (α) 0.01 M και (β) 0.10 M. ....	138
<b>Εικόνα 37.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους As-FeS <sub>2</sub> μετά τη κατεργασία του συμπυκνώματος AsPy για 48 ώρες με PO <sub>4</sub> (α) 0.01 M και (β) 0.10 M... ..	139
<b>Εικόνα 38.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από το συμπύκνωμα Py, μετά τις δοκιμές έκπλυσης. (α) Κόκκος FeS <sub>2</sub> κατεργασμένος με 0.01 M PO <sub>4</sub> (48 ώρες) και (β) Κόκκος FeS <sub>2</sub> κατεργασμένος με 0.10 M PO <sub>4</sub> (48 ώρες).....	149
<b>Εικόνα 39.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από το συμπύκνωμα AsPy, μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Κόκκοι FeAsS κατεργασμένοι με (α) 0.01 M PO <sub>4</sub> και (β) 0.10 M PO <sub>4</sub> για 48 ώρες. ....	150
<b>Εικόνα 40.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από το συμπύκνωμα AsPy, μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Κόκκοι As-FeS <sub>2</sub> αρχικά κατεργασμένοι με (α) 0.01 M PO <sub>4</sub> και (β) 0.10 M PO <sub>4</sub> για 48 ώρες. ....	151
<b>Εικόνα 41.</b> Εμφάνιση αιωρήματος με αρχική συγκέντρωση διαλελυμένου Si ίση με 50 mM μετά από 6 ώρες κατεργασία επίστρωσης για (α) pH 7 και (β) pH 6.....	156

<b>Εικόνα 42.</b> Μικροφωτογραφία SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκο σιδηροπυρίτη για 6 ώρες κατεργασίας με διάλυμα 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και 50 mM Si σε pH 7. ....	162
<b>Εικόνα 43.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη για 6 ώρες κατεργασίας με διάλυμα 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και 50 mM Si σε pH (α) 5, (β) 6 και (γ) 8.....	163
<b>Εικόνα 44.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη για 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα που περιέχει 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και 5 mM Si σε pH 6 με λόγο υγρού προς στερεό, L/S, (α) 5, (β) 10 και (γ) 20 mL/g.....	165
<b>Εικόνα 45.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη για 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα που περιέχει 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και 5 mM Si σε pH 6 με λόγο υγρού προς στερεό, L/S, (α) 50 και (β) 100 mL/g.....	166
<b>Εικόνα 46.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.1 M και Si α) 5 mM, β) 10 mM και γ) 25 mM σε pH 7. ....	181
<b>Εικόνα 47.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.1 M και Si α) 0.1 mM, β) 1 mM, γ) 5 mM σε pH 6. ....	183
<b>Εικόνα 48.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS κόκκων σιδηροπυρίτη στις 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα, που περιέχει 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και Si α) 10 mM, β) 25 mM, γ) 50 mM σε pH 6. ....	184
<b>Εικόνα 49.</b> Μικροφωτογραφία SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS κόκκου σιδηροπυρίτη στις 24 ώρες κατεργασίας με πυριτικό διάλυμα (1 mM Si) χωρίς H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε pH 6.....	185
<b>Εικόνα 50.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeAs <sub>2</sub> μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα, που περιέχει 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και (α) 0.1 mM, (β) 1 mM και (γ) 5 mM Si.....	192
<b>Εικόνα 51.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους As-FeS <sub>2</sub> μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα, που περιέχει 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και (α) 0.1 mM, (β) 1 mM και (γ) 5 mM Si.....	193
<b>Εικόνα 52.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeS <sub>2</sub> μετά από κατεργασία σε στήλες με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης για (α) 48 και (β) 72 ώρες. ....	203
<b>Εικόνα 53.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeS <sub>2</sub> μετά από 48 ώρες κατεργασίας σε στήλη με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης για L/S (α) 5, (β) 10 και (γ) 20 mL/g.....	204
<b>Εικόνα 54.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeS <sub>2</sub> μετά από 48 ώρες κατεργασίας σε στήλη με διάλυμα που περιέχει (α) 0.1, (β) 1 και (γ) 5 mM Si.....	206
<b>Εικόνα 55.</b> Σχηματικό διάγραμμα ροής για την κατεργασία των θειούχων τελμάτων με την τεχνολογία της πυριτικής επίστρωσης. Α: Δεξαμενή επίστρωσης των τελμάτων σε σταθερή κλίση, Β: αντιδραστήρας ρύθμισης pH με προσθήκη υδραβέστου, καταβύθιση γύψου, Γ: Διαχωρισμός στερεών-υγρών, απομάκρυνση γύψου, Δ: Προσθήκη Si και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> για αναπλήρωση των απωλειών κατά την κατεργασία.....	210



<b>Εικόνα 56.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη (κοκκομετρικό κλάσμα -125+75 $\mu\text{m}$ ) σε pH (α) 3 και (β) 5. ....	216
<b>Εικόνα 57.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη (κοκκομετρικό κλάσμα -125+75 $\mu\text{m}$ ) σε pH (α) 6 , (β) 7 και (γ) 9. ....	217
<b>Εικόνα 58.</b> Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους $\text{FeS}_2$ , μετά την ολοκλήρωση λειτουργίας των κελιών υγρασίας (α) αρχικός κόκκος $\text{FeS}_2$ (β) μη κατεργασμένος $\text{FeS}_2$ , (γ) $\text{FeS}_2$ επιστρωμένος με φωσφορικές φάσεις και (δ) $\text{FeS}_2$ επιστρωμένος με πυριτικές φάσεις. ....	233



## Εισαγωγή

Ως όξινη απορροή μεταλλείων (Acid Mine Drainage, AMD) χαρακτηρίζεται η εκροή όξινων υδάτων από ενεργές και εγκαταλελειμμένες θέσεις μεταλλείων μεικτών θειούχων, γαιανθράκων και λιγνιτών. Αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα, που καλείται να αντιμετωπίσει η μεταλλευτική βιομηχανία διεθνώς. Η γένεση όξινων απορροών κατά τη μεταλλευτική δραστηριότητα είναι γνωστή από την αρχαιότητα (Nordstrom, 2011), ενώ το φαινόμενο επισήμως περιγράφεται από τα μέσα του 16<sup>ου</sup> αιώνα (Agricola, 1556). Στην Ευρώπη, παραγωγή οξύτητας συνεχίζει να παρατηρείται από μεταλλευτικές θέσεις, που δημιουργήθηκαν κατά τη ρωμαϊκή περίοδο (CSS, 2002). Στις ΗΠΑ, η όξινη απορροή μεταλλείων παρατηρήθηκε ήδη από το 1698 και σχετίστηκε με την εξορυκτική δραστηριότητα στα ανθρακωρυχεία της Πενσυλβάνια (BC Acid Mine Drainage Task Force, 1989).

Η εκροή αυτή λαμβάνει χώρα κατά τη μεταλλευτική δραστηριότητα, καθώς τα πετρώματα που περιέχουν σιδηροπυρίτη (pyrite, FeS<sub>2</sub>) έρχονται σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ή/και με επιφανειακά και υπόγεια νερά υπό την παρουσία βακτηρίων με αποτέλεσμα την οξείδωσή του και την απελευθέρωση οξύτητας, σιδήρου και θεικών ανιόντων. Ακολούθως τα όξινα αυτά νερά δύναται να διαλυτοποιήσουν και άλλες θειούχες φάσεις και να εμπλουτίσουν την υδατική φάση σε βαρέα μέταλλα ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση των μεταλλευμάτων ή/και των μεταλλευτικών απόβλητων, καθώς και την παρουσία ή απουσία αλκαλικών φάσεων (Blowes et al., 2014).

Η απελευθέρωση οξύτητας και βαρέων μετάλλων (Fe, Zn, Cu, Mn, Ni, Cd, Pb, Hg, As) προκαλεί την περιβαλλοντική υποβάθμιση των υδατικών και χερσαίων οικοσυστημάτων με αντίκτυπο στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Επίσης, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη δυνητικά έχει άμεση επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Έρευνες έχουν δείξει ότι η έκθεση του σιδηροπυρίτη στο νερό προκαλεί την παραγωγή υδροξυλικών ριζών (Cohn et al., 2004, 2008, 2006a, 2006b) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (Borda et al., 2001; Cohn et al., 2005). Η παραγωγή των υδροξυλικών ριζών κατά την οξείδωση ευθύνεται για την διάσπαση του γενετικού υλικού (Cohn

et al., 2006b) και πιθανά συμβάλλει στην πνευμονοκονίαση, που διαγιγνώσκεται σε ανθρακωρύχους (Cohn et al., 2006a).

Διάφορες μέθοδοι πρόληψης της δημιουργίας και αντιμετώπισης της όξινης απορροής και των θειούχων μεταλλευτικών απορριμμάτων έχουν μελετηθεί και προταθεί, όπως η προσθήκη αλκαλικών υλικών ανθρακικής σύστασης, ανάπτυξη υδατικού ή στερεού καλύμματος και γεωφραγμών, ενεργητικά και παθητικά συστήματα, βιοαποκατάσταση (Cravotta III and Trahan, 1999; Ford, 2003; Gazea et al., 1996; Hammarstrom et al., 2003; Johnson and Hallberg, 2005; Komnitsas et al., 2000; Santomartino and Webb, 2007; Μυλωνά and Ξενίδης, 2010) με σκοπό τη δημιουργία ενός ελεγχόμενου φυσικό-χημικού περιβάλλοντος με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε εργαστηριακή κλίμακα έχουν μελετηθεί και εναλλακτικά γεω-υλικά, όπως οι ζεόλιθοι (Cui et al., 2006; Kollias et al., 2009; Koshy and Singh, 2016; Li et al., 2008, 2007; Motsi et al., 2011), ο σερπεντινίτης (Bernier, 2005), ο βολλαστονίτης (Fernández-Caliani et al., 2008), ο μαγνησίτης (Masindi et al., 2016) και τα αργιλικά ορυκτά (Plaza et al., 2017) ως προς την απορρόπηση της όξινης απορροής μεταλλείων. Το κόστος αποκατάστασης μεταλλευτικών θέσεων μόνο για το Καναδά έχει αποτιμηθεί από 2 έως 5 δις δολάρια (Feasby and Tremblay, 1995), ενώ στην Αυστραλία απαιτούνται ~60 εκ. δολάρια ετησίως για την αποκατάσταση μεταλλευτικών θέσεων δυνητικά ικανών για σχηματισμό όξινης απορροής (Harries, 1997).

Στην Ελλάδα, οι κυριότερες μεταλλευτικές θέσεις κοιτασμάτων μεικτών θειούχων υπάρχουν στο Λαύριο (Ν. Αττικής), στην Ερμιόνη (Ν. Αργολίδας), στις Σάπες (Ν. Ροδόπης), στο Πέραμα, στη Κίρκη (Ν. Έβρου) και στο Μαντέμ Λάκκο, Μαύρες Πέτρες, Σκουριές, Ολυμπιάδα και Στρατώνι, γνωστές ως Μεταλλεία Κασσάνδρας (Ν. Χαλκιδικής). Στην περιοχή της Ερμιόνης, η μεταλλευτική δραστηριότητα διήρκησε από το 1905 έως και το 1978, οπότε και η θέση εκμετάλλευσης εγκαταλείφθηκε χωρίς να έχει εφαρμοστεί ένα ασφαλές σχέδιο αποκατάστασης.

Τα θειούχα κοιτάσματα του Λαυρίου αποτέλεσαν αντικείμενο εκμετάλλευσης από το 3000 π.Χ. μέχρι και την οριστική διακοπή λειτουργίας τους το 1992. Η συμβολή του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ ήταν καθοριστική ως προς τη βελτίωση των περιβαλλοντικών συνθηκών για τη περιοχή του Λαυρίου. Στα απόβλητα της συγκεκριμένης περιοχής μελετήθηκε η οξειδωση του σιδηροπυρίτη (pyrite,  $FeS_2$ ) και αρσενοπυρίτη (arsenopyrite,  $FeAsS$ ) στα απόβλητα με σκοπό την αξιολόγηση των επιπτώσεων αυτής της διαδικασίας (Komnitsas et al., 1995). Επίσης, έχει πραγματοποιηθεί μελέτη των περιβαλλοντικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων στην περιοχή (Kontopoulos et al., 1995; Xenidis et al., 2003) και έχουν αξιολογηθεί διάφορα υλικά, όπως λυματολάσπη, εμπορικό φωσφορικό ασβέστιο, ιπτάμενη τέφρα, μείγμα φωσφορικής ένωσης/ $Fe(II)$ , ως προς την αποτελεσματικότητά τους σχετικά με την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών (Theodoratos et al., 2002, 2000, Xenidis et al., 2010, 2002). Στην ευρύτερη περιοχή έχει πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα και έχουν προταθεί και άλλες μέθοδοι αποκατάστασης, που περιλαμβάνουν τη προσθήκη αβεστόλιθου και το σχηματισμό χαμηλής περατότητας γεωχημικού φραγμού (low permeability geochemical barrier) (Panagopoulos et al., 2009).

Επίσης, μακράιωνα είναι η μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή της Β.Α. Χαλκιδικής (Μεταλλεία Κασσάνδρας) με τη βεβαιωμένη απαρχή της να τοποθετείται χρονικά στις αρχές της κλασικής περιόδου (περί το 600 π.Χ.). Στην περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας, όπου δραστηριοποιείται η εταιρεία "ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΑΕ", για πρώτη φορά διεξήχθη έρευνα από το ΕΜΠ. Η έρευνα εστίασε στη μελέτη των μηχανισμών γένεσης όξινης απορροής και την

αντιμετώπιση του φαινομένου στο πλαίσιο ανάπτυξης μεθοδολογίας περιβαλλοντικής διαχείρισης (Kontopoulos et al., 1996; Αδάμ and Γαζέα, 1994). Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της εφαρμογής ενός χαμηλού κόστους γεωχημικού φραγμού στο πλαίσιο της περιβαλλοντικά ασφαλούς διαχείρισης των μεταλλευτικών αποβλήτων (TVX Hellas, 2001). Η περαιτέρω μελέτη των γεωχημικών χαρακτηριστικών των θειούχων απορριμμάτων (Mylona et al., 2005) συνοδεύτηκε από ένα πιλοτικό πρόγραμμα αποκατάστασης αυτών (Gaidajis et al., 2004).

Μια βιώσιμη προσέγγιση για την περιβαλλοντικά ασφαλή διαχείριση των εξορυκτικών αποβλήτων που περιέχουν σιδηροπυρίτη σχετίζεται με την παρεμπόδιση της οξειδωσης μέσω της ανάπτυξης τεχνητών επιστρώσεων στην επιφάνεια του θειούχου ορυκτού. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η παρεμπόδιση της επαφής μεταξύ των οξειδωτικών παραγόντων ( $O_2$ , βακτήρια) και της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη. Η συγκεκριμένη τεχνική πρόληψης αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο “μικροενθυλάκωση σιδηροπυρίτη” (pyrite microencapsulation) (Evangelou, 2001; Vandiviere and Evangelou, 1998).

### **Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής**

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν οι τεχνικές επιφανειακής επίστρωσης ως μέθοδος ανάσχεσης της οξειδωσης των θειούχων ορυκτών, χρησιμοποιώντας ως κύριους παράγοντες της ανάπτυξης του προστατευτικού στρώματος άλατα φωσφορικών ( $PO_4^{-3}$ ) και πυριτικών ( $SiO_4^{-4}$ ) οξυανιόντων.

Οι τεχνικές επίστρωσης μελετήθηκαν σε δύο θειούχα υλικά, συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy), από την περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας της εταιρείας “Ελληνικός Χρυσός ΑΕ”. Το συμπύκνωμα Py περιέχει το αντίστοιχο ορυκτό ( $FeS_2$ ) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 85% και το συμπύκνωμα AsPy περιέχει περίπου 50%  $FeS_2$  και 33%  $FeAsS$ . Τα συγκεκριμένα υλικά δεν είναι απόβλητα, αλλά αποτελούσαν προϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας και συγκεκριμένα του εργοστασίου επίπλευσης, και αποτίθεντο σε σωρούς με στόχο την μελλοντική τους εκμετάλλευση για παραγωγή  $H_2SO_4$  ή ανάκτηση του περιεχόμενου Au.

Η επιλογή των υλικών αυτών, είχε σαν στόχο την αξιολόγηση των μεθόδων επίστρωσης σε σχετικώς καθαρά θειούχα ορυκτά, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης του προστατευτικού στρώματος και η λεπτομερής μελέτη της σύνθεσής του. Επιπλέον θεωρήθηκε ότι οι μέθοδοι επιφανειακής επίστρωσης μπορούν να ενταχθούν στο παραγωγικό κύκλωμα μετά την επίπλευση, είτε στην συγκεκριμένη μονάδα είτε σε άλλες αντίστοιχες μεταλλευτικές εγκαταστάσεις, για την προστασία από την οξειδωση των παραγόμενων θειούχων τελμάτων.

Σημειώνεται ότι τέλματα με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε σιδηροπυρίτη, ή και αρσеноπυρίτη, παράγονται σε διάφορες περιοχές του κόσμου, όπως Neves Corvo της Πορτογαλίας (82-90%  $FeS_2$ , 3-7%  $FeAsS$ ), Cayeli της Τουρκίας (46% S κυρίως στη μορφή  $FeS_2$ ), Aznalcollar στην Ισπανία (30-40% S), Berikul στη Σιβηρία (40-45%  $FeS_2$ ,  $FeAsS$ ), Lilla Bredsjon στη Σουηδία (30%  $FeS_2$ ), Heath Steele και Waite Amulet στον Καναδά (70%  $FeS_2$ ) (Blowes et al., 1991; Boorman and Watson, 1976; BREF, 2009; Gieré et al., 2003; Lin, 1997; Simón et al., 2005; Yilmaz et al., 2011). Η περιβαλλοντική διαχείριση αυτών των τελμάτων βασίζεται κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό γεωχημικών φραγμών ή στην υποθαλάσσια απόθεση τους σε ανοξικά περιβάλλοντα. Η ανάπτυξη

επιφανειακών επιστρώσεων γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική τεχνική, όσον αφορά την πρόληψη της οξειδωσής τους.

Πιο συγκεκριμένα, η παρούσα έρευνα εστιάζεται στους παρακάτω στόχους:

- (α) Στην διερεύνηση των συνθηκών που ευνοούν το σχηματισμό προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη, όσον αφορά τη σύσταση των διαλυμάτων επίστρωσης (συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων, pH, κλπ.), τη διάρκεια κατεργασίας, την αναλογία του διαλύματος επίστρωσης προς την μάζα του στερεού, καθώς και τη βέλτιστη διάταξη για την επαφή μεταξύ διαλύματος και στερεού (αιώρημα υπό ανάδευση ή διαβροχή στερεάς κλίνης).
- (β) Στον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης του επιφανειακού προστατευτικού καλύμματος, με συνδυασμό συμβατικών και προηγμένων αναλυτικών τεχνικών σε μακρο-, μικρο- και νανο- κλίμακα.
- (γ) Στη θερμοδυναμική ανάλυση των συστημάτων καταβύθισης δευτερογενών φάσεων (φωσφορικών, πυριτικών, οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου) πάνω στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη και αξιολόγηση των παράλληλων, συνεργιστικών ή ανταγωνιστικών, φαινομένων κατά την επικάλυψη.
- (δ) Στην αξιολόγηση της μακροπρόθεσμης αποτελεσματικότητας των επικαλύψεων ως προς την παρεμπόδιση της παραγωγής οξυγόνου και απελευθέρωσης μετάλλων/μεταλλοειδών.

### **Δομή και περιεχόμενο της Διδακτορικής Διατριβής**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει συνολικά δέκα (10) κεφάλαια. Τα δύο πρώτα κεφάλαια αναφέρονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, ενώ από το τρίτο έως και το ένατο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος (υλικά και μέθοδοι) και τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών. Στο τελευταίο κεφάλαιο περιλαμβάνονται τα συμπεράσματα και οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Αναλυτικότερα, αναφέρονται τα εξής:

Στο **πρώτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται συνοπτικά η δομή του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη, η οξειδωση θειούχων ορυκτών και οι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της, καθώς και το περιβαλλοντικό πρόβλημα της όξινης απορροής.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** παρουσιάζονται οι τεχνικές σχετικά με τη διαχείριση των θειούχων μεταλλευτικών αποβλήτων.

Στο **τρίτο κεφάλαιο** περιγράφονται τα υλικά και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και η πειραματική μεθοδολογία επίστρωσης και αξιολόγησης της σταθερότητας των επικαλύψεων

Στο **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των θειούχων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy).

Στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της οξειδωσης των συμπυκνωμάτων σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy) με τη χρήση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5, χωρίς και με προσθήκη φωσφορικών ιόντων. Δίνονται επίσης τα αναλυτικά αποτελέσματα που σχετίζονται με τον χαρακτηρισμό του επιφανειακού στρώματος επίστρωσης, σε συνδυασμό με τα δεδομένα της θερμοδυναμικής ανάλυσης των συστημάτων.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών ελέγχου αποτελεσματικότητας των επικαλύψεων.

Στο **έκτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δοκιμών σε αιωρήματα και σε στήλες αναφορικά με το σχηματισμό επίστρωσης πυριτικής σύστασης γύρω από κόκκους σιδηροπυρίτη, καθώς και των αντίστοιχων δοκιμών σε αιωρήματα για το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy). Επίσης, παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής σε βιομηχανική κλίμακα και στοιχεία κόστους αναφορικά με την κατεργασία πυριτικής επίστρωσης, βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των στηλών.

Στο **έβδομο κεφάλαιο** μελετάται η δυνατότητα ανάπτυξης πυριτικής επίστρωσης σε κόκκους του συμπυκνώματος Py με χρήση συμπλόκων Si-κατεχόλης.

Στο **όγδοο κεφάλαιο** παρουσιάζονται συγκριτικά όλα τα αποτελέσματα των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης, οι οποίες εφαρμόστηκαν για τα κατεργασμένα δείγματα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy) βάσει των οποίων αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων συναρτήσει των συνθηκών κατεργασίας και τελικά επιλέχθηκαν οι συνθήκες για διεξαγωγή δοκιμών μακράς διάρκειας.

Στο **ένατο κεφάλαιο** παρουσιάζεται η λειτουργία κελιών υγρασίας για τη μακροπρόθεσμη μελέτη της αποτελεσματικότητας των επικαλύψεων λαμβάνοντας υπόψη το χημισμό των διαλυμάτων που προκύπτουν, καθώς και την ανάλυση των υπολειμματικών θειούχων στερεών.

Τέλος, στο **δέκατο κεφάλαιο** συνοψίζονται τα γενικά συμπεράσματα που απορρέουν από την ανωτέρω έρευνα πραγματοποιηθείσα στο πλαίσιο της εν λόγω διδακτορικής διατριβής και διατυπώνονται μελλοντικές προτάσεις για περαιτέρω επιστημονική έρευνα.





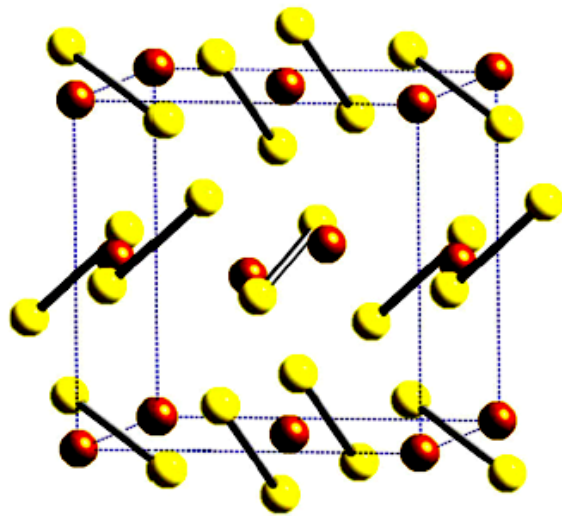
# 1. Θειούχα ορυκτά και όξινη απορροή μεταλλείων

## 1.1 Δομή του σιδηροπυρίτη (FeS<sub>2</sub>)

Ο σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>) είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα θειούχα ορυκτά στο στερεό φλοιό της Γης και σε ολόκληρο το ηλιακό σύστημα (Rickard, 2012). Αποτελεί δευτερεύουσα ορυκτολογική φάση σε όλα τα γεωλογικά περιβάλλοντα με κυριότερα παραδείγματα τις υδροθερμικές φλέβες των πυριγενών πετρωμάτων σε παραγένεση με άλλες θειούχες φάσεις, όπως ο γαληνίτης (PbS), ο σφαλερίτης (ZnS), ο μαρκασίτης (FeS<sub>2</sub>), ο χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>), ο πυρροτίτης (Fe<sub>1-x</sub>S) και ο αρσενοπυρίτης (FeAsS) σχηματίζοντας μεταλλικές αποθέσεις. Επίσης, συναντάται σε κοιτάσματα συνδεδεμένα με φαινόμενα μεταμόρφωσης επαφής και σε αποθέσεις ιζηματογενών πετρωμάτων (Gilg and Frei, 1994; Nebel et al., 1991; Schoonen, 2004; Yan et al., 2014).

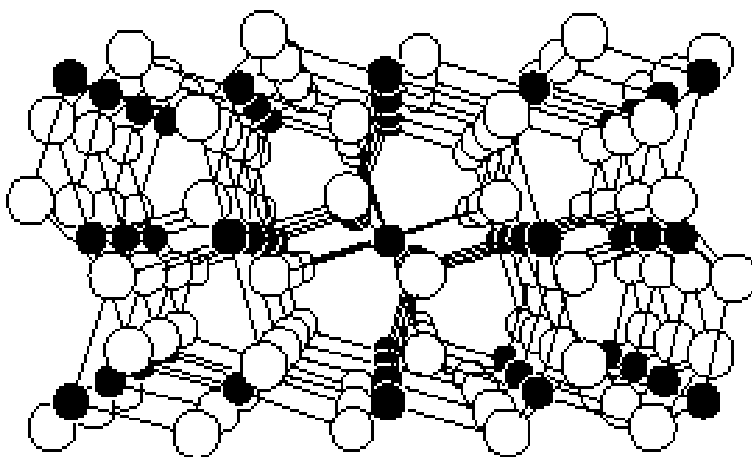
Ο σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>) κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα με εδροκεντρωμένη δομή (face-centered) και ανήκει στην ομάδα χώρου (space group) Ρα3. Κάθε άτομο Fe είναι 6-απλά συναρμοσμένο προς έξι άτομα S σε ένα ελαφρώς παραμορφωμένο οκταεδρικό πολύεδρο, ενώ το άτομο S είναι 4-απλά συναρμοσμένο προς τρία άτομα μεταλλικού στοιχείου. Ο δεσμός S-S είναι προσανατολισμένος διαγωνίως προς τη κυβική μοναδιαία κυψελίδα. Η κρυσταλλική δομή του σιδηροπυρίτη δημοσιεύθηκε το 1914 με κρυσταλλογραφικές παραμέτρους  $a_0 = 5.416 \text{ \AA}$  και  $u = 0.385 \text{ \AA}$  (Bragg, 1914; Murphy and Strongin, 2009). Η μοναδιαία κυψελίδα του σιδηροπυρίτη περιέχει τέσσερις μονάδες FeS<sub>2</sub> με ένα ζεύγος δεσμών στο μέσο κάθε ακμής (Εικόνα 1) (Gorzowski, 1963; Rosso and Vaughan, 2006). Αναλύσεις σε φυσικά δείγματα σιδηροπυρίτη έχουν επιβεβαιώσει την παρουσία μίας μεγάλης ποικιλίας από ιχνοστοιχεία (Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Zn, Te, Se, Sb, Ru, Pd, Ni, Mo, V, Ga, Ge) σε μεγάλο εύρος περιεκτικότητας, ενώ ορισμένα από τα προαναφερθέντα στοιχεία είναι δυνατόν να εμπεριέχονται στη δομή του σιδηροπυρίτη με μορφή μικρών εγκλεισμάτων (Abraitis et al., 2004; Cook and Chrystouli, 1990; Deditius et al., 2011; Large et al., 2014; Nebel et al., 1991; Vaughan and Craig, 1978).

Σύμφωνα με τους [Rosso and Vaughan \(2006\)](#), τα κύρια επίπεδα επιφανείας (surface planes) του σιδηροπυρίτη που λειτουργούν, είτε ως μέτωπα ανάπτυξης (growth faces), είτε ως μέτωπα σχισμού (cleavage faces) είναι τα (100), (111), (110) και (210).



**Εικόνα 1.** Αναπαράσταση της θεμελιώδους κυψελίδας του σιδηροπυρίτη. Οι καφέ σφαίρες προσομοιάζουν τα άτομα Fe και οι κίτρινες, τα άτομα S ([Murphy and Strongin, 2009](#)).

Η ατομική και ηλεκτρονιακή δομή της επιφάνειας (100) του σιδηροπυρίτη έχει μελετηθεί επαρκώς. Η ουδέτερα φορτισμένη επιφάνεια (100) αποτελεί την πλέον σταθερή επιφάνεια και οφείλεται στο σχισμό του δεσμού Fe-S, αφήνοντας τις μονάδες S<sub>2</sub> ανέπαφες (**Εικόνα 2**). Ωστόσο, στην προαναφερθείσα επιφάνεια είναι πιθανή η ύπαρξη κενών θέσεων S. Η ανάλυση με XPS έχει αποδείξει την παρουσία ιόντων Fe(III) που συνδέονται με κενές θέσεις S προερχόμενες από τη ρήξη του δεσμού S-S στο πλαίσιο μιας αυτό-οξειδωτικής διεργασίας. Οι διαρρηγμένοι δεσμοί (broken bonds) S-S λειτουργούν επικουρικά στη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητα σε υπάρχουσες βαθμίδες (edge steps) στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη.



**Εικόνα 2.** Μοντελοποίηση της επιφάνειας (100) του FeS<sub>2</sub>. Οι μαύρες σφαίρες αναπαριστούν τα κατιόντα, ενώ οι άσπρες σφαίρες αναπαριστούν τα ανιόντα ([Rosso and Vaughan, 2006](#)).

Η επιφάνεια (111) αποτελεί ένα σταθερότατο επίπεδο ανάπτυξης ως προς τη δομή του σιδηροπυρίτη, όμως δεν αναπτύσσεται σχισμός κατά μήκος της. Από τις εννέα διαφορετικές

περιπτώσεις ως προς τη στοιχειομετρική δόμηση της ανωτέρω επιφάνειας μόνο μία έχει ουδέτερο φορτίο, ενώ οι υπόλοιπες είναι πολικές. Η γεωμετρική χαλάρωση των ατόμων της επιφάνειας αυτής είναι πιο έντονη συγκριτικά με την επιφάνεια (100), ενώ διαπιστώνεται και μία περιστροφή πόλωσης των ιόντων Fe σχετιζόμενη με μονοσουλφιδικές ενώσεις (monosulfide species).

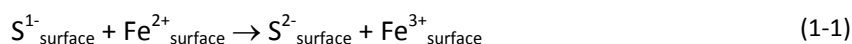
Η ηλεκτρικά ουδέτερη επιφάνεια (110) προκύπτει από την επίπεδη τομή των δεσμών Fe-S με αποτέλεσμα την έκθεση των 4-απλά συναρμοσμένων ατόμων Fe. Η επιφάνεια (110) χαρακτηρίζεται μεν σταθερή, αλλά σημαντικά λιγότερο συγκρινόμενη με την επιφάνεια (100). Ωστόσο έχει αξιολογηθεί και η σταθερότητα μία εναλλακτική επιφάνεια (110) ως αποτέλεσμα της έκθεσης επιπέδων (100), δηλ. δημιουργούνται επίπεδα κανάλια συνδεδεμένα με 4-απλά συναρμοσμένα άτομα Fe στις κορυφές της δομής και τελικά αποκαλύπτονται 5-απλά συναρμοσμένα άτομα Fe προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Μία από τις πλέον ασταθείς επιφάνειες του σιδηροπυρίτη είναι η (210). Η επιφάνεια αυτή χαρακτηρίζεται από εναλλακτικές σειρές από 4- και 5-απλά συναρμοσμένα άτομα Fe, καθώς επίσης 2- και 3-απλά συναρμοσμένα άτομα S. Τα εξώτερα 2-απλά συναρμοσμένα άτομα S υποβάλλονται σε μετατοπίσεις μερικών δεκάδων Å προς εσωτερικές θέσεις. Τόσο τα 4-, όσο και τα 5-απλά συναρμοσμένα άτομα Fe της επιφάνειας συντάσσονται κατά τρόπο, που να μειώνεται η απόσταση Fe-S σε λιγότερο από 0.1 Å. Τα 4-απλά συναρμοσμένα άτομα Fe θεωρούνται περιστροφικά πολωμένα (spin polarized). Η αρχική χημική συμπεριφορά, ειδικότερα σε σχέση με τους μηχανικούς οξειδωσης, μπορεί να είναι σημαντικά διαφορετική μεταξύ των εδρών (100), (111), (110) και (210) του σιδηροπυρίτη.

## 1.2 Δομή του αρσеноπυρίτη (FeAsS)

Ο αρσеноπυρίτης (FeAsS) αποτελεί την κυριότερη πρωτογενή πηγή αρσενικού (As) στο στερεό φλοιό της Γης. Η ορυκτολογική αυτή φάση έχει μονοκλινή συμμετρία και ανήκει στην ομάδα χώρου (space group)  $P2_1/c$ . Το κρυσταλλικό πλέγμα του FeAsS δομείται από μονάδες As-S και από οκταεδρικής συναρμογής δισθενή σίδηρο που εκτείνεται κατά τον άξονα z (Corkhill et al., 2011; Fan et al., 2011; Rosso and Vaughan, 2006). Η δομή του αρσеноπυρίτη παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3**.

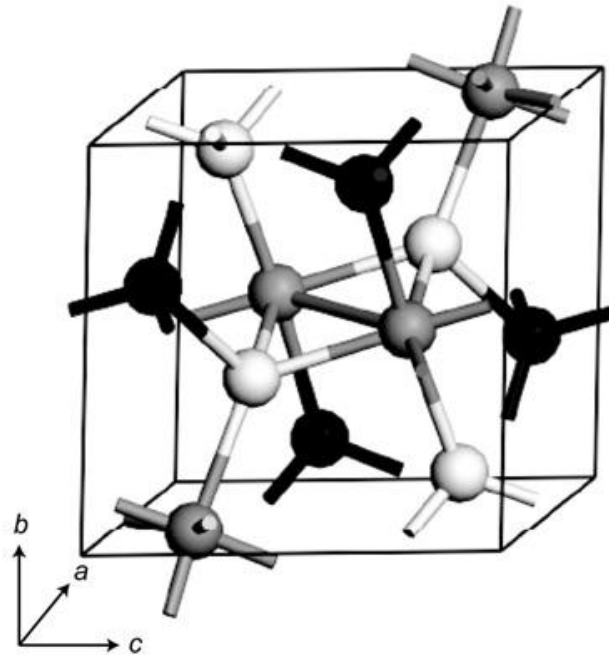
Η μελέτη με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) της επιφάνειας αρσеноπυρίτη έδειξε ότι η κύρια συνεισφορά στο φάσμα Fe 2p σχετίζεται με τα οκταεδρικά συναρμοσμένα χαμηλού-spin Fe(II). Ωστόσο, υπάρχουν σαφείς ενδείξεις επιπρόσθετης συνεισφοράς υπό-συναρμοσμένων υψηλού-spin επιφανειακών Fe(II) και Fe(III) σχηματισμένων από αντιδράσεις αυτό-οξειδωσης του τύπου:



Ανιχνευθέντα ιόντα  $S^{1-}$  αποτελούν επιφανειακές ρίζες (surface radicals) σχηματισμένες από τη διάσπαση του δεσμού As-S κατά τη διάρκεια της θραύσης (fracture). Άλλες προτεινόμενες αντιδράσεις περιλαμβάνουν πολυμερισμό διμερών (dimers) ή μονομερών (monomers) και περιγράφονται από τις ακόλουθες αντιδράσεις, (1-2) και (1-3):



Ανάλογα με τη δομή και την ηλεκτραρνητικότητα των δομικών ατόμων είναι δυνατό να επικρατήσουν, είτε οι αντιδράσεις αυτό-οξειδωσης είτε οι αντιδράσεις πολυμερισμού, ωστόσο και οι δύο διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση της επιφάνειας του αρσеноπυρίτη.

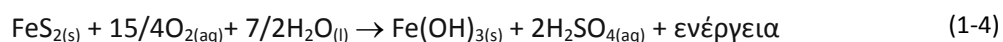


**Εικόνα 3.** Θεμελιώδης κυψελίδα του αρσеноπυρίτη. Οι σφαίρες με χρώμα λευκό, μαύρο και γκρι αναπαριστούν τα άτομα S, As και Fe, αντίστοιχα (Corkhill et al., 2011).

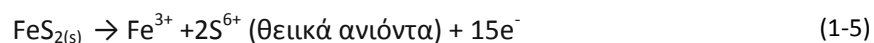
### 1.3 Οξείδωση του σιδηροπυρίτη (FeS<sub>2</sub>)

Η διαδικασία της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη έχει μελετηθεί εξονυχιστικά και περιγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία από διάφορους ερευνητές (Blowes et al., 2003; Keith and Vaughan, 2000; Lottermoser, 2007; Nordstrom, 2011; Singer and Stumm, 1970; Stumm and Morgan, 1996).

Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη λαμβάνει χώρα, όταν η ορυκτολογική αυτή φάση εκτεθεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (Rimstidt and Vaughan, 2003). Η οξειδωτική δράση πραγματοποιείται από το οξυγόνο (άμεση οξείδωση) ή από το οξυγόνο και το σίδηρο (έμμεση οξείδωση) υπό την παρουσία ή μη βακτηρίων (αβιοτική ή βιοτική οξείδωση). Ο σίδηρος, στη δισθενή ή τρισθενή του βαθμίδα, διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στην έμμεση οξείδωση. Η άμεση οξείδωση του σιδηροπυρίτη περιγράφεται από την εξώθερμη αντίδραση 1-4 (Lottermoser, 2007; Nordstrom, 2011):



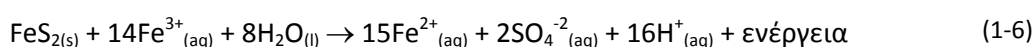
Η αντίδραση (1-4) προκύπτει από τη σύνθεση των παρακάτω ημι-αντιδράσεων, που αφορούν την οξείδωση του θείου στο σιδηροπυρίτη (1-5) και την αναγωγή του οξυγόνου (1-6):



Οι χημικές εξισώσεις (1-4), (1-5) και (1-6) υπεραπλουστεύουν την οξειδωτική διαλυτοποίηση του σιδηροπυρίτη, καθώς είναι γνωστό ότι (α) τα βακτήρια αποτελούν σημαντικούς καταλύτες για τις

ανωτέρω αντιδράσεις, (β) οι χημικές αντιδράσεις δεν μεταφέρουν περισσότερο από ένα ή το πολύ δύο ηλεκτρόνια κάθε φορά και επομένως υπάρχουν πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις, (γ) ο υδατικός τρισθενής Fe είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, (δ) ο σιδηροπυρίτης οξειδώνεται προς ένα διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου (ferrous sulfate solution) πριν την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου, την υδρόλυσή και την καταβύθισή του ως οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς Fe, καθώς και (ε) καθαρές ενώσεις  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  είναι δυνατόν να σχηματιστούν σε εργαστηριακό περιβάλλον. Σε περιβάλλον όξινης απορροής μεταλλείων, συνήθως καταβυθίζεται μείγμα σιδηροϋδρίτη (ferrihydrite), σβερτμαννίτη (schwertmannite), μικροκρυσταλλικού γκαϊτίτη (microcrystalline goethite) και λεπιδοκροκίτη (lepidocrocite) (Nordstrom, 2011).

Κατά την έμμεση οξείδωση του σιδηροπυρίτη, ο τρισθενής Fe αναγεννάται από το δισθενή σίδηρο λόγω της καταλυτικής δράσης των βακτηρίων (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) και περιγράφεται από την εξώθερμη αντίδραση 1-6 (Blowes et al., 2014; Williamson et al., 2006):



Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη αποτελεί μία αυτοκαταλυόμενη διεργασία, αφού ο παραγόμενος δισθενής σίδηρος καθίσταται διαθέσιμος για οξείδωση προς τρισθενή σίδηρο. Το βραδύτερο στάδιο, το οποίο καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης είναι η αβιοτική οξείδωση του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή.

#### 1.4 Οξείδωση λοιπών θειούχων ορυκτών

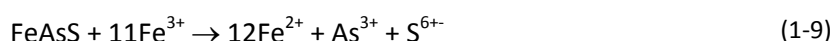
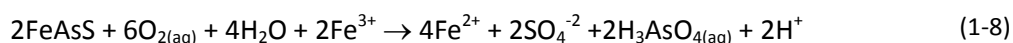
Σε αντίθεση με το σιδηροπυρίτη, η μελέτη της οξείδωσης των υπόλοιπων θειούχων ορυκτών είναι περιορισμένη. Τα θειούχα ορυκτά οξειδώνονται άμεσα από το οξυγόνο ή έμμεσα από το τρισθενή σίδηρο και συνεισφέρουν, είτε στην παραγωγή οξύτητας, είτε στον εμπλουτισμό της όξινης απορροής μεταλλείων σε βαρέα μέταλλα, είτε και στα δύο μαζί. Τα κυριότερα θειούχα ορυκτά, που συμβάλλουν στην παραγωγή της όξινης απορροής μεταλλείων παρατίθενται ακολούθως (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1.** Θειούχα ορυκτά που συμβάλλουν στη γένεση όξινης απορροής μεταλλείων (Plumlee, 1999).

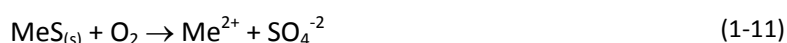
Ορυκτό	Χημικός τύπος
Θειούχα ορυκτά που παράγουν οξύτητα κατά την οξείδωσή τους από το οξυγόνο	
Σιδηροπυρίτης (pyrite)	$\text{FeS}_2$
Μαρκασίτης (marcasite)	$\text{FeS}_2$
Πυρροτίτης (pyrrhotite)	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$
Βορνίτης (bornite)	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
Αρσеноπυρίτης (arsenopyrite)	$\text{FeAsS}$
Εναργίτης/Φαματινίτης (enargite/famatinite)	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4/\text{Cu}_3\text{SbS}_4$
Τενναντίτης/Τετραεδρίτης (tennantite/tetrahedrite)	$\text{Cu}_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$
Ερυθρά σανδαράχη (realgar)	$\text{AsS}$
Κίτρινη σανδαράχη (orpiment)	$\text{As}_2\text{S}_3$
Αντιμονίτης (stibnite)	$\text{Sb}_2\text{S}_3$

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Θειούχα ορυκτά που παράγουν οξύτητα κατά την οξείδωσή τους από τον τρισθενή σίδηρο	
Σφαλερίτης (sphalerite)	ZnS
Γαληνίτης (galena)	PbS
Χαλκοπυρίτης (chalcopyrite)	CuFeS <sub>2</sub>
Κοβελίτης (covellite)	CuS
Κιννάβαρη (cinnabar)	HgS
Μιλλερίτης (millerite)	NiS
Πεντλανδίτης (pentlandite)	(Fe,Ni,Co) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>
Γρηνοκίτης (greenockite)	CdS

Ειδικότερα δε, η οξείδωση του αρσενοπυρίτη (FeAsS) περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις (Komnitsas et al., 1995; McGuire et al., 2001):



Σουλφίδια δισθενών μετάλλων, MeS, όπου Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni κ.α., επίσης οξειδώνονται άμεσα απελευθερώνοντας τα αντίστοιχα θειικά ανιόντα ή ακόμα και με οξύτητα υπό την προϋπόθεση ότι τα μέταλλα υδρολύονται (Kontopoulos, 1998):

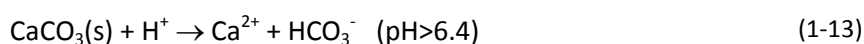
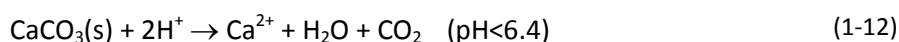


Η δραστηριότητα των θειούχων ορυκτών κατά την οξείδωση από το οξυγόνο και τον τρισθενή σίδηρο είναι διαφορετική. τα θειούχα ορυκτά με μοριακό λόγο μετάλλου/θείου μικρότερο του 1 παράγουν οξύτητα κατά την αντίδραση με οξυγόνο και νερό, ενώ για λόγο ίσο με 1 δεν παράγεται οξύτητα κατά την αντίδραση με το οξυγόνο. Όμως, όταν οξειδωτικό μέσο είναι ο διαλυτός τρισθενής σίδηρος όλα τα θειούχα ορυκτά παράγουν δυνητικά οξύτητα (INAP, 2014). Κατά τις γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στα περιβάλλοντα όξινης απορροής μεταλλείων και τελμάτων εμπλουτισμού, ο σιδηροπυρίτης είναι πιο σταθερός σε σύγκριση με τον πυρροτίτη (Fe<sub>1-x</sub>S). Ως προς τη δραστηριότητά τους, ο γαληνίτης (PbS) και ο σφαλερίτης (ZnS) τοποθετούνται μεταξύ των προαναφερθέντων δύο ορυκτών, ενώ ο κοβελίτης (CuS), ο μιλλετίτης (NiS), η κιννάβαρη (HgS) οξειδώνονται με πιο αργό ρυθμό σε αερόβιες συνθήκες χωρίς παραγωγή οξύτητας. Αυτό αποδίδεται α) στη μεγαλύτερη σταθερότητα της κρυσταλλικής τους δομής, β) την απουσία σιδήρου, γ) το σχηματισμό δευτερογενών ενώσεων μικρής διαλυτότητας. Στην περίπτωση του γαληνίτη (PbS), ο επιφανειακός σχηματισμός κερρουσίτης (cerussite, PbCO<sub>3</sub>) ή αγγλεσίτης (anglesite, PbSO<sub>4</sub>) παρεμποδίζει την περαιτέρω οξείδωσή. Επίσης, η επιφανειακή οξείδωση του σφαλερίτη (ZnS) περιορίζεται ως αποτέλεσμα του σχηματισμού ενώσεων τύπου θεικού ψευδαργύρου (Brion, 1980; Jambor, 1994; Keith and Vaughan, 2000; Moncur et al., 2009).

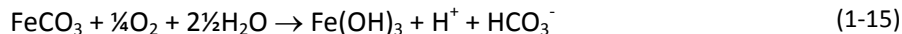
## 1.5 Αντιδράσεις εξουδετέρωσης

Τα κυριότερα ορυκτά, τα οποία είναι ικανά να καταναλώσουν την παραγόμενη οξύτητα κατά την οξείδωση των θειούχων ορυκτών είναι τα ανθρακικά, τα υδροξείδια και τα αργιλοπυριτικά. Τα πιο συνηθισμένα ορυκτά μαζί με το ρυθμιστικό pH ή/και το δυναμικό εξουδετέρωσής τους δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2).

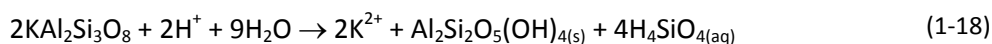
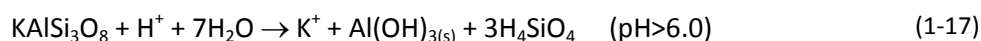
Η διαλυτοποίηση των ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτης, δολομίτης, ανκερίτης) οδηγεί στην κατανάλωση των υδρογονοκατιόντων ( $H^+$ ) και στην απελευθέρωση ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου και ανθρακικών. Επισημαίνεται ότι η κατανομή των ανθρακικών ιόντων εξαρτάται από το pH. Η αντίδραση του ασβεστίτη με το οξύ αναπαρίσταται από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



Ωστόσο, η ικανότητα του σιδηρίτη να εξουδετερώσει την οξύτητα είναι σε συνάρτηση με τις επικρατούσες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Υπό αναγωγικές συνθήκες, ο σιδηρίτης διαλυτοποιείται προς σχηματισμό ανθρακικών ιόντων και ιόντων δισθενούς σιδήρου. Υπό οξειδωτικές συνθήκες τα παραγόμενα ανθρακικά ιόντα καταναλώνουν τα υδρογονοκατιόντα, αλλά ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται, υδρολύεται και τελικά καταβυθίζεται απελευθερώνοντας υδρογονοκατιόντα.



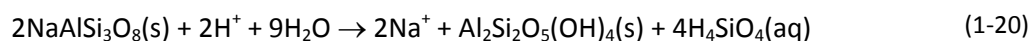
Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών ορυκτών καταναλώνουν  $H^+$  και απελευθερώνουν  $H_4SiO_4$ ,  $Al^{3+}$  και άλλα κατιόντα, όπως κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, μαγγάνιο κ.α.. Η διαλυτοποίησή τους διακρίνεται σε σύμφωνη (congruent) και ασύμφωνη (incongruent), κατά την οποία παράγονται διαλυτά προϊόντα και νέες ορυκτολογικές φάσεις, αντίστοιχα. Οι καλιούχοι άστριοι υπόκεινται σε σύμφωνη και ασύμφωνη διάλυση, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



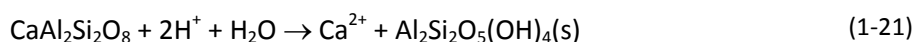
**Πίνακας 2.** Τυπικές τιμές του δυναμικού εξουδετέρωσης και του pH ορυκτών που συνυπάρχουν με τα θειούχα ορυκτά (INAP, 2014).

Ομάδα	Χημικός τύπος	Ρυθμιστικό pH	Δυναμικό εξουδετέρωσης (kg CaCO <sub>3</sub> /t)
<b>Ανθρακικά</b>			500-1350
Ασβεστίτης, Αραγωνίτης	CaCO <sub>3</sub>	5.5 – 6.9	
Σιδηρίτης	FeCO <sub>3</sub>	5.1 – 6.0	
Μαλαχίτης	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	5.1 – 6.0	
<b>Οξειδία</b>			
Γιββσίτης	Al(OH) <sub>3</sub>	3.7 – 4.3	
Λειμωνίτης/Γκαιτίτης	FeOOH	3.0 – 3.7	
Σιδηροϋδρίτης	Fe(OH) <sub>3</sub>	2.8 – 3.0	
Γιαροσίτης	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	1.7 – 2.0	
<b>Αργιλοπυριτικά</b>		0.5 – 1.5	
<i>Άστριοι</i>			
Κ-άστριοι	(K,Na)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		0.5-1.4
Αλβίτης (Ab100-Ab50)	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		0.5-2.6
Ανορθίτης (An51-An100)	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		5.3-12.5
<i>Πυρόξενοι</i>	(Me)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		0.5-9.5
<i>Αμφίβολοι</i>	(Me) <sub>7-8</sub> ((Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>11</sub> )(OH) <sub>2</sub>		0.2-8.1
<b>Φυλλοπυριτικά</b>			
Μοσχοβίτης	KAl <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		0.3
Βιοτίτης	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>		2.7-8.8
Χλωρίτης	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>		0.8-21.6
Άργιλοι	(Me)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		-2.7-29.0
Γρανάτης	(Ca,Mg,Fe,Mn) <sub>3</sub> (Al,Fe,Cr) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		1.3-6.3
Απατίτης	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,Cl,OH)		2.7-11.3
<b>Άλλα</b>			
Τάλκης	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		1.7
Σερπεντίνης	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>		15.1-87.6
Επίδοτο	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)		1.0-3.0
Βολλαστονίτης	CaSiO <sub>3</sub>		440

Η ασύμφωνη διαλυτοποίηση (incongruent dissolution) του αλβίτη (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) καταναλώνει υδρογονοκατιόντα, απελευθερώνει Na<sup>+</sup> και παράγει αργιλικά ορυκτά (μοντμοριλλονίτη ή καολινίτη).



Ο ανορθίτης υπόκειται σε ασύμφωνη διάλυση παράγοντας, επίσης, καολινίτη κατά την αντίδραση:



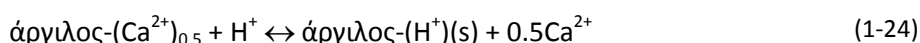
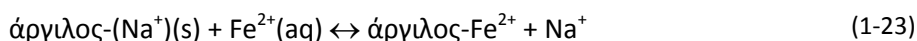


Ωστόσο, τα παραγόμενα κατά τις ανωτέρω αντιδράσεις αργιλικά ορυκτά δύναται να αποσαθρωθούν περαιτέρω και να καταναλώσουν  $H^+$ .



Τα αργιλικά ορυκτά λόγω της υψηλής ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας είναι δυνατόν να ανταλλάξουν ιόντα που υπεισέρχονται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (Ca, Mg, Na, K) με υπάρχοντα υδρογονοκατιόντα και δισθενή σίδηρο. Τα ιόντα  $Fe^{2+}$  και  $H^+$  προσροφώνται/απορροφώνται σε θέσεις ιοντοεναλλαγής.

Μια πηγή εξουδετέρωσης της οξύτητας είναι τα κατιόντα (Ca, Mg, Na, K) που βρίσκονται σε θέσεις ιοντοεναλλαγής σε υλικά όπως μαρμαρυγίες, αργίλους και οργανικά υλικά. Αυτά τα ανταλλάξιμα κατιόντα μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα στα διαλύματα αποσάθρωσης. Κατά την οξείδωση των θειούχων ορυκτών, τα παραγόμενα υδρογονοκατιόντα και ο δισθενής σίδηρος συναγωνίζονται για τις θέσεις ιοντοεναλλαγής. Τα παραπάνω ( $H^+$ ,  $Fe(II)$ ) προσροφώνται προσωρινά στις θέσεις ιοντοεναλλαγής. Οι αντιδράσεις στην περίπτωση αργίλων είναι:



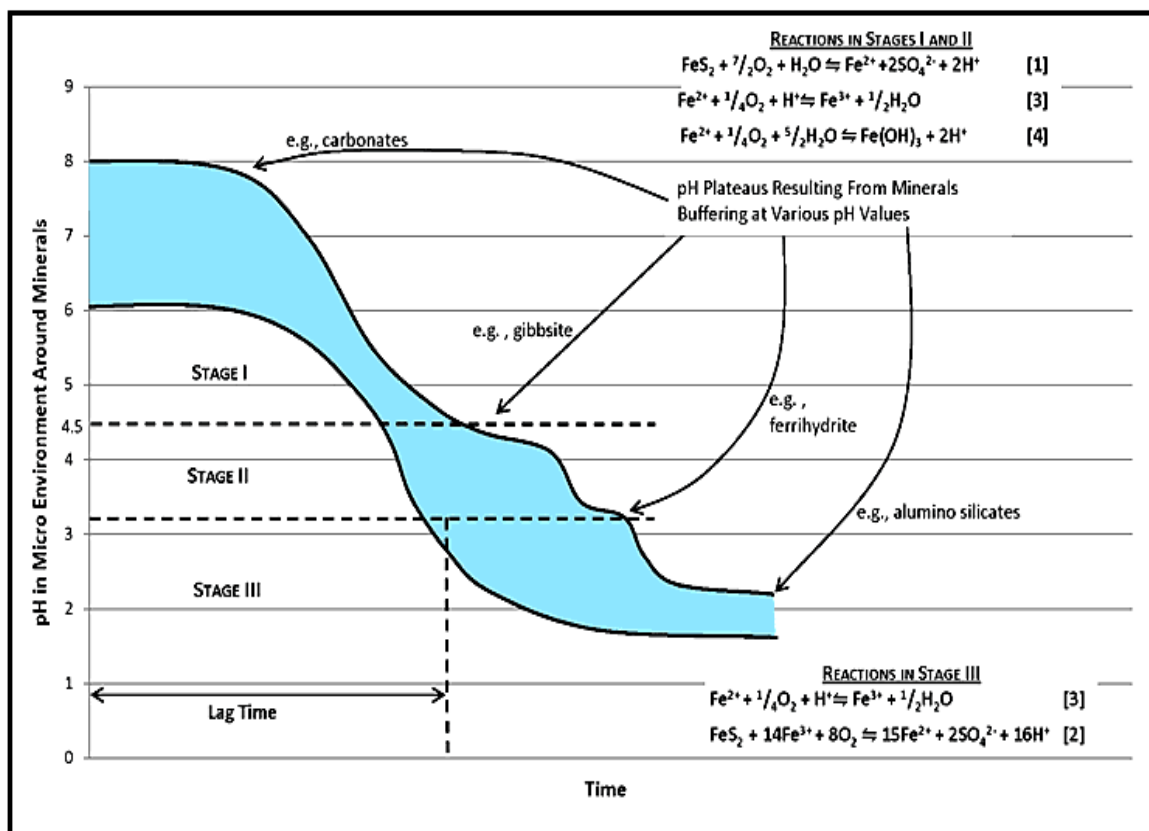
## 1.6 Στάδια εξέλιξης όξινης απορροής μεταλλείων

Η γένεση της όξινης απορροής μεταλλείων (Acid Mine Drainage, AMD) είναι το αποτέλεσμα μίας σειράς περίπλοκων και αλληλοεξαρτώμενων αντιδράσεων παραγωγής και εξουδετέρωσης της οξύτητας, οι οποίες λαμβάνουν χώρα με μηχανισμούς χημικής, βακτηριακής οξείδωσης και εξαρτώνται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Στο μεταλλευτικό περιβάλλον, η ανάπτυξη και εξέλιξη του φαινομένου της όξινης απορροής μπορεί να διακριθεί σε τρία στάδια (INAP, 2014; Rimstidt and Vaughan, 2014; Salomons, 1995; Singer and Stumm, 1970; Κομνίτσας and Ξενίδης, 2001), όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4**.

Το πρώτο στάδιο (Stage I) λαμβάνει χώρα μεταξύ ουδέτερων τιμών pH έως και 4.5. Ο σιδηροπυρίτης οξειδώνεται απευθείας από το διαλελυμένο οξυγόνο μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών με αποτέλεσμα την απελευθέρωση δισθενούς σιδήρου, θειικών ανιόντων και οξύτητας. Ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς την τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, υδρολύεται και τελικά καταβυθίζεται ως άμορφα ή/και πτωχά κρυσταλλωμένα οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου με κυριότερο το σιδηροϋδρίτη (ferrihydrite,  $Fe_{4-5}(OH, O)_{12}$ ), ο οποίος βαθμιαία μετατρέπεται σε γκαιίτη (goethite,  $\alpha-FeOOH$ ) (αντιδράσεις 1-4, 1-5 και 1-6, **ενότητα 1.3**). Υπό ξηρές συνθήκες, ο δισθενής σίδηρος που παραμένει στην υδατική φάση συμμετέχει στη καταβύθιση δευτερογενών ευδιάλυτων θειικών ενώσεων (efflorescent sulfate minerals), όπως ο μελαντερίτης (melanterite,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) και ο ροζενίτης (rozenite,  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ). Επίσης, άλλα θειούχα ορυκτά θα οξειδωθούν με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της υδατικής φάσης με βαρέα μέταλλα (αντίδραση 1-11, **ενότητα 1.4**). Η παραγόμενη οξύτητα καταναλώνεται μέσω των αντιδράσεων εξουδετέρωσης κατά τις οποίες διαλυτοποιούνται ανθρακικές φάσεις (ασβεστίτης, δολομίτης, μαγνησίτης, σιδηρίτης) και πυριτικές φάσεις (άστριοι, ολιβίνης, πυρόξενιοι, αμφίβολοι, φυλλοπυριτικά ορυκτά). Η κατανάλωση της αλκαλικότητας στο γεωχημικό σύστημα οδηγεί στη περαιτέρω μείωση του pH, η οποία πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό.

Στο δεύτερο στάδιο (Stage II) εντάσσεται το σύνολο των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα μεταξύ pH 4.5 και 2.5. Η παρουσία σίδηρο- και θειο- οξειδωτικών βακτηρίων, όπως τα *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* και άλλα, επιταχύνει την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου και του θείου. Ο παραγόμενος τρισθενής σίδηρος είναι δραστικότερο οξειδωτικό μέσο από το O<sub>2</sub> και αντιδρώντας με το σιδηροπυρίτη αυξάνει σημαντικά το ρυθμό της παραγωγής οξύτητας και της απελευθέρωσης δισθενούς σιδήρου. Η περαιτέρω πτώση του pH σε τιμές μικρότερες από 3, περιορίζει αισθητά το ρυθμό καταβύθισης φάσεων Fe(OH)<sub>3</sub> και προκαλεί την αύξηση της ενεργότητας των ιόντων τρισθενούς σιδήρου, επιταχύνοντας την έμμεση οξείδωση. Σε ξηρές περιόδους, ποσότητα Fe δεσμεύεται κατά το σχηματισμό δευτερογενών θειικών ενώσεων, όπως ο κοπιαπίτης (coriarpite, Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>·20H<sub>2</sub>O) και ο ινώδης φερρίτης (fibroferrite, FeSO<sub>4</sub>(OH)·5H<sub>2</sub>O).

Κατά το τρίτο στάδιο (Stage III) το pH πέφτει κάτω του 2.5 και ο λόγος τρισθενούς προς δισθενή σίδηρο μεγαλώνει αισθητά, σε σύγκριση με τα προηγούμενα δύο στάδια, αφού η ενεργότητα του Fe(III) αποκτά υψηλές τιμές και πρακτικά παύει να υφίσταται στο γεωχημικό σύστημα η καταβύθιση του Fe(OH)<sub>3</sub>. Πλέον κυρίαρχος οξειδωτικός παράγοντας είναι τα ιόντα Fe(III) (αντίδραση 1-6, **ενότητα 1.3**). Ο τρισθενής σίδηρος προωθεί επίσης την οξείδωση και άλλων θειούχων φάσεων, όπως σφαλερίτης (ZnS), γαληνίτης (PbS), χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>) κτλ., με αποτέλεσμα να παρατηρούνται υψηλή διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων και ιόντων βαρέων μετάλλων (Fe, Zn, Pb, Cu κτλ.). Επισημαίνεται ότι ο εμπλουτισμός των όξινων διαλυμάτων σε άλλα βαρέα μέταλλα συνδέεται άρρηκτα με τη διαλυτότητα πρωτογενών και δευτερογενών ενώσεων.



Εικόνα 4. Στάδια γένεσης όξινης απορροής μεταλλείων (INAP, 2014).

Ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι την παραγωγή οξύτητας αποτελεί έναν καθοριστικής σημασίας παράγοντα ως προς την πρόληψη της γένεσης όξινης απορροής μεταλλείων. Η αποτελεσματική διαχείριση του σταδίου Ι αποτελεί την οικονομικότερη λύση συγκριτικά με την αντιμετώπιση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά το δεύτερο και τρίτο στάδιο. Ωστόσο, το στάδιο Ι δύναται να διαρκέσει για μεγάλο χρονικό διάστημα (μέχρι και χρόνια) ακόμα και για τα υλικά που τελικά θα παράγουν μεγάλη ποσότητα οξύτητας. Ως εκ τούτου τα πρώτα αποτελέσματα των γεωχημικών δοκιμών δεν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτικά της μακροχρόνιας συμπεριφοράς και της ποιότητας των παραγόμενων στραγγισμάτων.

## **1.7 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό οξείδωσης**

Ο ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, καθώς και των υπολοίπων θειούχων ορυκτών καθορίζεται από πλήθος παραγόντων, οι οποίοι έχουν ταξινομηθεί ως φυσικοί, χημικοί και βιολογικοί παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί δεν λειτουργούν ανεξάρτητα, αλλά τείνουν να λαμβάνουν χώρα σε συνέργεια μέσα στο πλαίσιο ενός περίπλοκου περιβαλλοντικού συστήματος.

### **1.7.1 Χημικοί και φυσικοί παράγοντες**

Οι κυριότεροι φυσικοί και χημικοί παράγοντες, οι οποίοι ελέγχουν την οξείδωση συνοψίζονται ακολούθως:

- Θειούχα ορυκτά (είδος και συγκέντρωση ορυκτών, ειδική επιφάνεια-μέγεθος κόκκων, κάλυψη επιφάνειας ορυκτών, κρυσταλλικότητα, μορφολογία)
- Περιβάλλον (pH, οξειδοαναγωγικό δυναμικό, θερμοκρασία, πηγή νερού)
- Οξειδωτικό μέσο (τύπος, οξυγόνο, τρισθενής σίδηρος, διαθεσιμότητα μέσων)

Ο τύπος των θειούχων ορυκτών παρουσιάζει μεγάλη επίδραση στο ρυθμό οξείδωσης. Αν και τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών είναι σε συμφωνία ως προς τη δραστικότητα των θειούχων ορυκτών, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις μετρούμενες τιμές του ρυθμού οξείδωσης. Οι διαφοροποιήσεις αυτές σχετίζονται με διαφορές στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων θειούχων ορυκτών, δηλ. ειδική επιφάνεια, κρυσταλλικότητα, μορφολογία.

Το μέγεθος κόκκων και επακόλουθα η ειδική επιφάνεια αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, δεδομένου ότι η οξείδωση είναι μία αντίδραση που ελέγχεται από την επιφάνεια των ορυκτών (surface controlled reaction). Εξαιρετικό παράδειγμα αποτελεί η σύγκριση ως προς το ρυθμό οξείδωσης μεταξύ του σιδηροπυρίτη βοτρυοειδούς μορφής (framboidal) και του ευεδρικού (κυβικού). Η μεγάλη ειδική επιφάνεια σε συνδυασμό με το υψηλότερο πορώδες κάνουν το βοτρυοειδή σιδηροπυρίτη περισσότερο δραστικό από το σιδηροπυρίτη κυβικής συμμετρίας. Επίσης, η παρουσία δομικών ατελειών, ιχνοστοιχείων και ορυκτολογικών εγκλεισμάτων (mineral inclusions) στο κρυσταλλικό πλέγμα αυξάνουν τη δραστικότητα του θειούχου ορυκτού σε κάθε είδους προσβολή.

Στη ορυκτολογική σύσταση των θειούχων αποβλήτων συμμετέχουν και άλλα θειούχα ορυκτά, εκτός του σιδηροπυρίτη, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η οξείδωση λόγω αντιδράσεων γαλβανικού στοιχείου λόγω των διαφορών στο πρότυπο δυναμικό οξείδωσής τους. Η φυσική επαφή μεταξύ δύο διαφορετικών ορυκτών οδηγεί στη μεταφορά ηλεκτρονίων, δημιουργώντας γαλβανικό κελί και με αυτό τον τρόπο το ορυκτό με το μεγαλύτερο δυναμικό ηλεκτροδίου προστατεύεται από την οξείδωση σε σύγκριση με το ορυκτό μικρότερου δυναμικού, το οποίο

οξειδώνεται έντονα. Μεταξύ των τριών κοινών θειούχων ορυκτών –σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, σφαλερίτη, ο σιδηροπυρίτης έχει το μεγαλύτερο δυναμικό και ακολουθεί ο γαληνίτης και ο σφαλερίτης. Εάν τα παραπάνω ορυκτά είναι σε επαφή, ο σφαλερίτης θα οξειδωθεί, ενώ θα μειωθεί ο ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη.

Η θερμοκρασία καθορίζει, επίσης, τη ταχύτητα της οξείδωσης. Η εξίσωση Arrhenius περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τη δραστηριότητα και την ενέργεια ενεργοποίησης. Η ρυθμός της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη σχεδόν διπλασιάζεται για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C δεδομένου ότι αυξάνει και ο ρυθμός ανάπτυξης θερμοφίλων βακτηρίων. Ο γενικός αυτός κανόνας ισχύει με επιφύλαξη καθώς η ταχύτητα των αντιδράσεων επηρεάζεται από παράγοντες όπως την τάξη της αντίδρασης (1ης, 2ης 3ης τάξης κλπ.), το μηχανισμό των αντιδράσεων (π.χ. διάχυση) κλπ. Επίσης, η ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων ( $H^+$ ) και επομένως το pH αποτελεί σημαντικό παράγοντα. Η μείωση του pH προς την όξινη περιοχή ευνοεί τη καταλυτική δράση των βακτηρίων με αποτέλεσμα να αυξάνει ο ρυθμός οξείδωσης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το είδος του οξειδωτικού μέσου,  $O_2$ , Fe(III), και η διαθεσιμότητά του επηρεάζει τη ταχύτητα των εξελισσόμενων αντιδράσεων στο γεωχημικό σύστημα. Οι κύριοι μηχανισμοί που σχετίζονται με τη ροή του αέρα και τη μεταφορά του οξυγόνου διαμέσου των κόκκων των θειούχων ορυκτών είναι η διάχυση, η επαγωγή λόγω θερμοκρασιακής βάρθρωσης, η απαγωγή λόγω της δράσης του ανέμου και οι μεταβολές της ατμοσφαιρικής πίεσης.

Η διάχυση περιορίζεται στην επιφανειακή ζώνη βάθους λίγων μέτρων, ενώ η απαγωγή και οι μεταβολές της ατμοσφαιρικής πίεσης μεταφέρουν τον αέρα και το οξυγόνο σε μεγαλύτερα βάθη. Η διάχυση και η θερμική επαγωγή καθορίζονται από τη δραστηριότητα των θειούχων υλικών και τη διαπερατότητά τους στον αέρα. Η απαγωγή και οι μεταβολές της ατμοσφαιρικής πίεσης αντιπροσωπεύουν εξωτερικούς παράγοντες και η επίπτωσή τους καθορίζεται από το πορώδες των θειούχων υλικών. Η διάχυση οξυγόνου προκαλείται από τη διαφορά στη συγκέντρωση οξυγόνου, η οποία είναι αποτέλεσμα της κατανάλωσής του για την οξείδωση των θειούχων ορυκτών και περιγράφεται από το νόμο του Fick. Ο βαθμός κορεσμού του υλικού έχει σημαντική επίδραση στην τιμή του συντελεστή διάχυσης οξυγόνου, ο οποίος είναι μέχρι και 5 τάξεις μεγέθους μικρότερος σε πλήρως κορεσμένες συνθήκες σε σύγκριση με το αέρα. Πέρα από τη διάχυση του οξυγόνου στους πόρους του απορριμματος, ένας δεύτερος μηχανισμός περιγράφεται από το μοντέλο του συρρικνόμενου πυρήνα και σχετίζεται με τη διάχυση του οξυγόνου στον πυρήνα του κόκκου του θειούχου ορυκτού διαμέσου ενός οξειδωμένου εξωτερικού περιβλήματος. Το μοντέλο αυτό έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την προσομοίωση της διαδικασίας οξείδωσης σε ένα χώρο απόθεσης τελμάτων (Davis and Ritchie, 1986).

Επίσης, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) στην αέρια και υδατική φάση επηρεάζει το ρυθμό με τον οποίο εξελίσσεται η οξείδωση του σιδηροπυρίτη και των υπολοίπων θειούχων ορυκτών. Τα αναερόβια βακτήρια που συμβάλλουν στην οξείδωση χρησιμοποιούν το  $CO_2$  ως πηγή άνθρακα για την επιβίωση και ανάπτυξή τους. Η διαλυτοποίηση ανθρακικών ορυκτών οδηγεί στην απελευθέρωση του  $CO_2$  μέσα στους πόρους των θειούχων απορριμμάτων και επομένως η αύξηση της συγκέντρωσής του προκαλεί εμμέσως και την αύξηση του ρυθμού οξείδωσης.

Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη είναι εξώθερμη αντίδραση και η παραγωγή θερμότητας οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό των χώρων απόθεσης μεταλλευτικών στείρων,

μέχρι και τους 70°C. Σε ψυχρά κλίματα ή την περίοδο του χειμώνα, η αυξημένη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ατμών (fumaroles), υποδεικνύοντας ότι η επαγωγή είναι ένας σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς αερίου. Η μεταφορά οξυγόνου δια της επαγωγής στο σωρό μεταλλευτικών στείρων είναι πιο αποτελεσματική σε σύγκριση με τη διάχυση (INAP, 2014; Lottermoser, 2007).

### 1.7.2 Βιολογικοί παράγοντες

Η συμβολή της δράσης των βακτηρίων ως προς την οξείδωση των θειούχων ορυκτών είναι εξαιρετικά σημαντική λόγω της καταλυτικής τους δράσης, που μπορεί να μεταβάλλουν τη σύσταση των στραγγισμάτων κατά τη μεταφορά τους από το χώρο απόθεσης μεταλλευτικών αποβλήτων στο περιβάλλον.

Η βακτηριακή δράση που παρουσιάζει σπουδαιότητα συμβάλλοντας όχι μόνο στις αντιδράσεις οξείδωσης αλλά και στις αντιδράσεις αναγωγής κυρίως του σιδήρου και των θειικών. Η αναγωγή του σιδήρου μπορεί να οδηγήσει στη διαλυτοποίησή του από τα υδροξείδια του σιδήρου. Επίσης, η αναγωγή του σιδήρου και των θειικών ιόντων οδηγεί στην καταβύθιση σταθερών θειούχων ενώσεων. Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί οδηγούν στην παραγωγή αλκαλικότητας, και ενεργούν αποτελεσματικά σε αναερόβιο περιβάλλον και σε συνθήκες κορεσμού, όπως είναι τα πλημμυρισμένα ιζήματα και εδάφη. Ειδικότερα, η διαδικασία αναγωγής των θειικών αποτελεί τη βάση για τη χρήση των τεχνητών υδροβιότοπων και άλλων βιολογικών αντιδραστήρων θειοαναγωγικών βακτηρίων για την κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων.

Σε όξινες συνθήκες (pH<3.5) η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή είναι αργή και επιταχύνεται από την παρουσία οξειδωτικών βακτηρίων. Τα βακτήρια αυτά είναι ενεργά στην όξινη περιοχή του pH (κυρίως σε pH: 2.5-3.5) και στην αντίδραση οξείδωσης του Fe(II) δρουν σαν δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνοντας το ρυθμό της κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Ο τρισθενής σίδηρος στη συνέχεια δρα ως οξειδωτικό μέσο του σιδηροπυρίτη και έτσι συνεχίζονται οι αντιδράσεις παραγωγής οξύτητας. Ωστόσο και σε σχεδόν ουδέτερα pH (5-7) υποβοηθούν την οξείδωση. Τα κυριότερα βακτήρια, που σχετίζονται με την οξείδωση του σιδηροπυρίτη ανήκουν στα γένη *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus* και *Leptospirillum* (Blowes et al., 2003; Johnson and Hallberg, 2005; Nordstrom and Southam, 1997; Singer and Stumm, 1970). Τα είδη βακτηρίων των γενών *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus* και *Leptospirillum* και του γένους *Archaea spp.* που έχουν παρατηρηθεί σε όξινες απορροές μεταλλείων και συνδέονται με την οξείδωση του σιδηροπυρίτη δίνονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 3).

Το γένος *Thiobacillus* περιλαμβάνει τα είδη, τα οποία επιδρούν οξειδωτικά ως προς το θείο (S) σε συνθήκες ουδέτερου pH. Πιο συγκεκριμένα, το είδος *Thiobacillus Thioparus* είναι μεσόφιλο βακτήριο με βέλτιστη περιοχή δράσης σε pH 6-8. Το συγκεκριμένο βακτήριο θειούχες, θειοθειικές και άλλες αναγωγικές μορφές του θείου.

Στο γένος *Acidithiobacillus* κατατάσσονται τα είδη οξύφιλων βακτηρίων *Acidithiobacillus thiooxidans* (*Thiobacillus thiooxidans*) και *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*Thiobacillus ferrooxidans*), τα οποία ανευρίσκονται σε όξινες απορροές μεταλλείων και διαδραματίζουν μείζονα ρόλο ως προς την οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Το είδος *Acidithiobacillus thiooxidans* οξειδώνει το στοιχειακό θείο (S<sup>0</sup>) και τις θειοθειικές μορφές του S, αλλά όχι το σίδηρο.

**Πίνακας 3.** Είδη των βακτηρίων *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus* και τέσσερα είδη του γένους *Archaea spp.* που έχουν παρατηρηθεί σε όξινες απορροές μεταλλείων και συνδέονται με την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (Blowes et al., 2003).

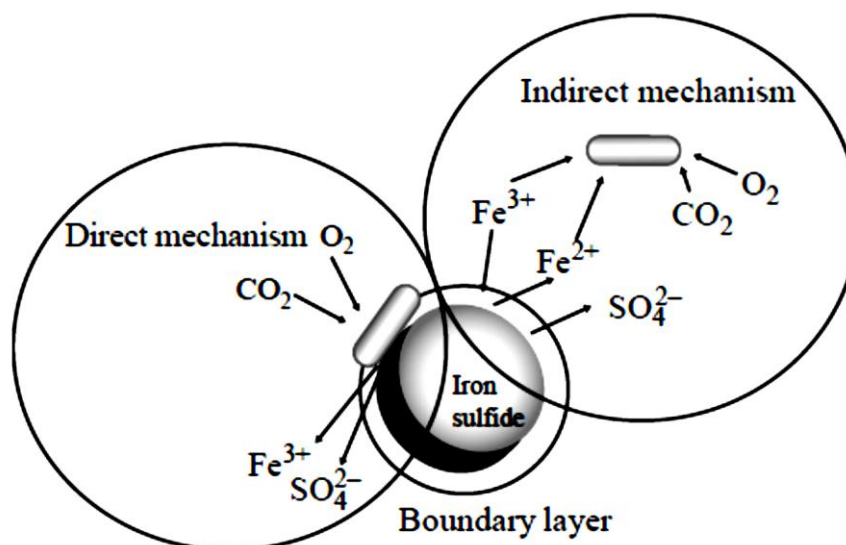
<i>Chemolithotrophs</i>	<i>Inorganic energy source</i>
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	H <sub>2</sub> S, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus delicatus</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus albertis</i>	H <sub>2</sub> S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus acidophilus</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus halophilus</i>	S(0)
<i>Thiobacillus intermedius</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	H <sub>2</sub> S, sulfide minerals, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus novellus</i>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus tepidarius</i>	H <sub>2</sub> S, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus thermophilica</i>	H <sub>2</sub> S, sulfide minerals, S(0)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus thioparus</i>	H <sub>2</sub> S, sulfide minerals, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus versutus</i>	H <sub>2</sub> S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	H <sub>2</sub> S, sulfide minerals, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , Fe(II)
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Fe(II), sulfide minerals
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	Fe(II), sulfide minerals
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Fe(II), S(0), sulfide minerals
<i>Archaea spp.</i>	
<i>Acidianus brierleyi</i>	Fe(II), S(0), sulfide minerals
<i>Sulfolobus solfataricus</i>	S(0)
<i>Sulfolobus ambivalens</i>	S(0)
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Fe(II), S(0)

Το γένος *Acidithiobacillus ferrooxidans* οξειδώνει το Fe(II), S<sup>0</sup> και θειούχες ενώσεις, καθώς και άλλες αναγωγικές ανόργανες ενώσεις του S. Τα γένη αυτά είναι ενεργά σε pH 1.5-6 και θερμοκρασίες 15–35°C, με βέλτιστες συνθήκες pH 2-2.5 και θερμοκρασία 30–35°C.

Στο γένος *Leptospirillum* περιλαμβάνεται το είδος *Leptospirillum ferrooxidans*, το οποίο συμμετέχει συνήθως σε κοινές αποικίες με το *Acidithiobacillus ferrooxidans* αλλά διαφέρει μορφολογικά λόγω του σφαιρικού του σχήματος και προτιμητέο pH 1.5-2.1. Το προαναφερθέν βακτήριο προτιμά την εκλεκτική οξείδωση του Fe(II) έναντι του S.

Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη και των υπολοίπων θειούχων ορυκτών πραγματοποιείται μέσω άμεσων ή/και έμμεσων μηχανισμών (Sand et al., 2001; Tributsch, 2001). Στον άμεσο μηχανισμό, το βακτήριο δρα απευθείας πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού και οξειδώνει τα ιόντα της επιφανειακής δομής μέσω ενζυματικών αντιδράσεων. Σε αυτή την περίπτωση, το S<sup>0</sup> οξειδώνεται προς SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> χωρίς την παραγωγή ενδιάμεσων ενώσεων. Στον έμμεσο μηχανισμό, το βακτήριο καταλύει αντιδράσεις κοντά στην επιφάνεια του σουλφιδίου (αφού δεν απαιτείται φυσική επαφή), και τα προϊόντα των οποίων προωθούν κατά βιολογικό τρόπο την οξείδωση του διαλελυμένου Fe(II) και S<sup>0</sup> που απελευθερώθηκαν προς την υδατική φάση μέσω διαδικασιών χημικής οξείδωσης (Εικόνα 5).





**Εικόνα 5.** Σύγκριση του μηχανισμού άμεσης και έμμεσης οξείδωσης των σουλφιδίων από βακτήρια (Sand et al., 2001).

## 1.8 Μηχανισμοί αβιοτικής οξείδωσης σιδηροπυρίτη

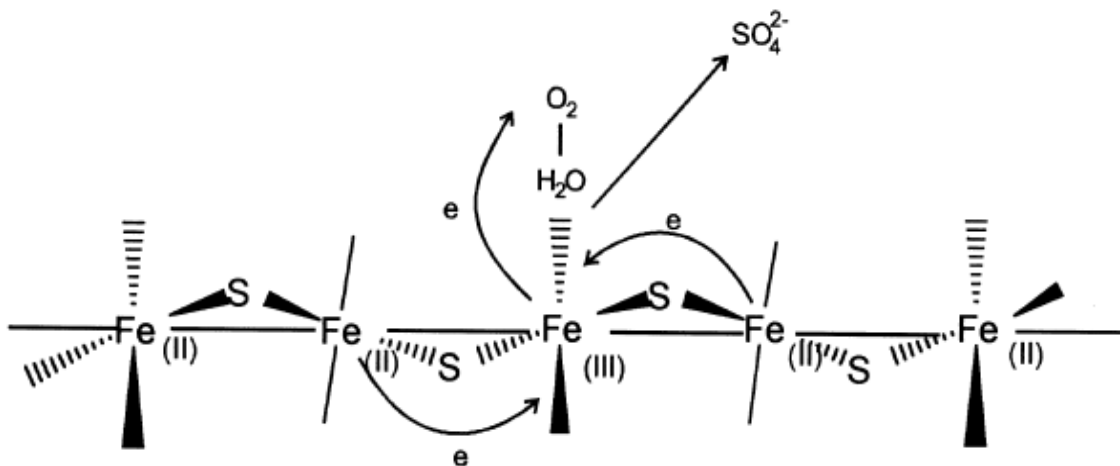
Ο μηχανισμός της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη έχει αποτελέσει το αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών με αναλυτικές τεχνικές υψηλής ευκρίνειας λόγω της ιδιαίτερης γεωχημικής και περιβαλλοντικής σημασίας της με κύριο σκοπό την επαρκή κατανόηση του οξειδοαναγωγικού συστήματος Fe-O-S.

### 1.8.1 Μηχανισμοί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες

Οι Eggleston et al. (1996) διεξήγαγαν έρευνα με σκοπό την ανάπτυξη ενός μοντέλου, το οποίο θα περιέγραφε επαρκώς την οξείδωση του σιδηροπυρίτη κατά την έκθεσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι προαναφερθέντες ερευνητές πρότειναν την κυκλική μετατροπή του Fe(II) σε Fe(III) και αντίστροφα (cycling of Fe(II) and Fe(III)) και αναφέρουν ότι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου είναι ταχύτερη από τις θέσεις Fe(II) στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη προς τα επιφανειακά στρώματα οξειδίων του Fe(III) συγκριτικά με τη μεταφορά προς το O<sub>2</sub>. Οι παρατηρηθείσες οξειδωμένες περιοχές (patches) δομούνται από ενώσεις τύπου αιματίτη (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και υδροξείδια του σιδήρου και προωθούν τη μεταφορά ηλεκτρονίων συμβάλλοντας στην περαιτέρω ηλεκτροχημική οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Τα ιόντα δισθενούς σιδήρου στα οξείδια της χημικά τροποποιημένης επιφάνειας λειτουργούν ως καλύτερο αναγωγικό μέσο από ότι ο δισθενής σίδηρος του σιδηροπυρίτη, ενώ επίσης η μεταφορά ηλεκτρονίων από τις οξειδωμένες περιοχές προς το O<sub>2</sub> είναι γρήγορη. Πιο συγκεκριμένα, η μεταφορά ηλεκτρονίων (e<sup>-</sup>) από τα οξείδια του σιδήρου προς το O<sub>2</sub> είναι ταχύτερη κατά 9 τάξεις μεγέθους συγκριτικά με την αντίστοιχη μεταφορά από το δισθενή σίδηρο του σιδηροπυρίτη. Η μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ του σιδήρου των οξειδίων και του μοριακού οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ο προτεινόμενος μηχανισμός έδειξε ότι ο σχηματισμός πολυσουλφιδικών ενώσεων (polysulfides) πραγματοποιείται ανεξάρτητα από το σχηματισμό ιόντων SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, δηλ. δεν αποτελούν ενδιάμεσες ενώσεις (intermediate species). Επισήμαναν, επίσης, ότι η διαδικασία της οξείδωσης δεν λαμβάνει χώρα τυχαία κατά μήκος της επιφάνειας, αλλά αντίθετα ξεκινά σε ενεργές θέσεις

(reactive sites) και εξαπλώνεται δημιουργώντας περιοχές οξειδωμένες (oxidized patches) που συνυπάρχουν με περιοχές μη οξειδωμένες.

Οι [Schaufuß et al. \(1998a, b\)](#) μελέτησαν την οξείδωση του σιδηροπυρίτη με SR-XPS ως αποτέλεσμα της δράσης του ατμοσφαιρικού αέρα ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ). Η έρευνά τους απέδειξε την παρουσία του S σε τουλάχιστον τρία διακριτά σθένη,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  και S των δισουλφιδικών ομάδων του σιδηροπυρίτη (bulk coordinated sulfurs). Τα προαναφερθέντα ιόντα οξειδώνονται με διαφορετικό ρυθμό στον αέρα, ενώ το πλέον δραστικό είναι το  $\text{S}^{2-}$  με αρχικό ρυθμό οξείδωσης  $0.77 \text{ min}^{-1}$ . Βασιζόμενοι στα πειραματικά τους αποτελέσματα και λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό που προτάθηκε από τους [Eggleston et al. \(1996\)](#), πρότειναν ένα νέο μοντέλο σχετικά με την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (**Εικόνα 6**). Η μικρότερη απόσταση μεταξύ των ιόντων Fe είναι 0.38 nm και ανάμεσά τους βρίσκεται ένα άτομο θείου κάθε φορά. Η διάσπαση του δεσμού S-S προκαλεί τη μεταφορά ηλεκτρονίου από τις θέσεις δισθενούς σιδήρου προς το S<sup>-</sup> με αποτέλεσμα την ταχεία παραγωγή  $\text{SO}_4^{2-}$ . Τα παραγόμενα  $\text{SO}_4^{2-}$  μετατοπίζονται από την αρχική τους θέση (προσοροφημένα σε Fe(III)) λόγω της ανταγωνιστικής ρόφησης των  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ . Η ρόφηση του  $\text{O}_2$  ως σύμπλοκο εξωτερικής σφαίρας λαμβάνει χώρα, ενώ πιθανή είναι και η ανάπτυξη συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Ο σχηματισμός οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονίου από επιφανειακή θέση Fe(II) σε θέση Fe(III) μέσω του δεσμού με το θείο και τελικά προς το προσροφημένο  $\text{O}_2$  με αποτέλεσμα το σχηματισμό  $\text{O}_2^{2-}$  και  $\text{O}^{2-}$ . Η οξείδωση του S στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη δεν πραγματοποιείται απευθείας, αλλά προχωρά μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων ενώσεων τύπου S-OH και περιλαμβάνει την παραγωγή  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  και τελικά  $\text{SO}_4^{2-}$ . Επίσης, το θείο της επιφάνειας είναι δυνατόν να ευνοεί τη μεταφορά ηλεκτρονίου προς επιφανειακές θέσεις Fe(III) και τελικά το σχηματισμό οξειδωμένων περιοχών (oxidized islands) μέσα σε μη οξειδωμένες περιοχές. Ο σχηματισμός των οξυ-υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου προηγείται της οξείδωσης του S ([Nesbitt and Muir, 1994](#)), ενώ τα οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου πιθανόν είναι γκαϊτίτης ([Todd et al., 2003](#)).

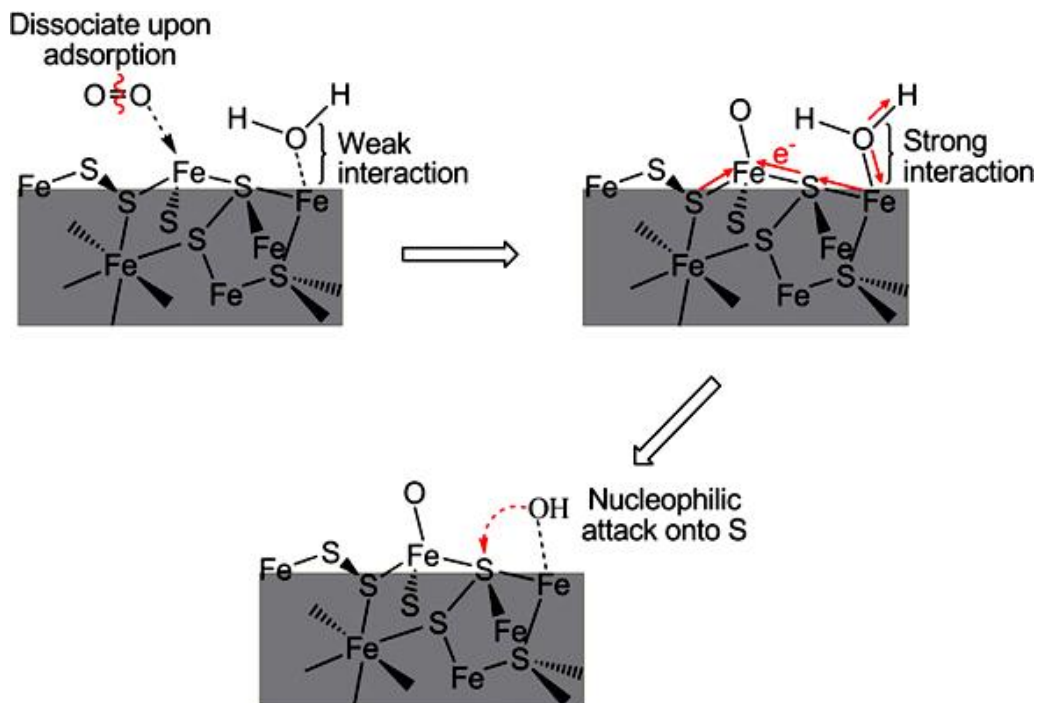


**Εικόνα 6.** Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες ([Schaufuß et al., 1998b](#)).

Ο μηχανισμός της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη μελετήθηκε και από άλλους ερευνητές ([Becker et al., 2001](#); [Rosso et al., 1999a, b](#)) με σκοπό να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η αρχική ρόφηση του  $\text{O}_2$  και του  $\text{H}_2\text{O}$  και η παραγωγή  $\text{SO}_4^{2-}$  υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το σύνολο των



πειραματικών δεδομένων αποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα συνεργητικά φαινόμενα κατά την οξειδωση (Εικόνα 7). Όπως έχει περιγραφεί ανωτέρω, το  $O_2$  προσροφάται στις επιφανειακές θέσεις Fe σχηματίζοντας δεσμούς Fe-O στην επιφάνεια. Τα ροφημένα μόρια  $O_2$  μειώνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα περιβάλλοντα άτομα Fe και S με αποτέλεσμα να γίνονται πιο ηλεκτροθετικά. Ο Fe γίνεται επιρρεπής στην ηλεκτρονιόφιλη προσβολή από μόρια  $H_2O$ , τα οποία εν συνεχεία δίστανται προς σχηματισμό υδροξυλικών ριζών ( $OH\cdot$ ). Οι ελεύθερες αυτές ρίζες υπόκεινται σε πυρηνόφιλη προσβολή με αποτέλεσμα το σχηματισμό δομών τύπου S-OH και τελικά  $SO_4^{2-}$ . Δεσμοί Fe-O<sup>-</sup> και Fe-OH<sup>-</sup> αποτελούν τις πρόδρομες ενώσεις προς το σχηματισμό οξυ-υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου. Κατά τους προαναφερθέντες ερευνητές, ο μηχανισμός αυτός αποτελεί μία ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία οι θέσεις του Fe μεσολαβούν ως προς τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στην άνοδο και στην κάθοδο. Η ρόφηση του  $O_2$  αποτελεί την αντίδραση καθόδου και η ρόφηση του  $H_2O$  θεωρείται μία αντίδραση ανόδου που προκαλεί την παραγωγή των απαραίτητων OH για το σχηματισμό των θειικών ανιόντων. Επίσης, τα μόρια του  $H_2O$  υπόκεινται σε διάσπαση μετά τη ρόφησή τους σε θέσεις Fe που γειτνιάζουν με θέσεις Fe στις οποίες έχει προσροφηθεί  $O_2$ . Σε αντίθετη περίπτωση, τα μόρια του  $H_2O$  παραμένουν μοριακά ροφημένα σε ενεργές θέσεις. Και σε αυτό το μοντέλο, η έναρξη της επιφανειακής οξειδωσης λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες περιοχές και όχι σε όλη την επιφάνεια του σιδηροπυρίτη, όπως προγενέστερα επισημάνθηκε από άλλους ερευνητές τους (Eggleston et al., 1996; Guevremont et al., 1998). Για τους Rosso et al. (1999a, b), οι θέσεις Fe στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη προτιμώνται ενεργειακά κατά την οξείδωση λόγω την μεγαλύτερης πυκνότητας ατόμων που τους λείπουν ηλεκτρόνια (dangling bond densities) και αυτές μεσολαβούν τόσο για τις καθοδικές, όσο και για τις ανοδικές αντιδράσεις ως προς τις θέσεις S.

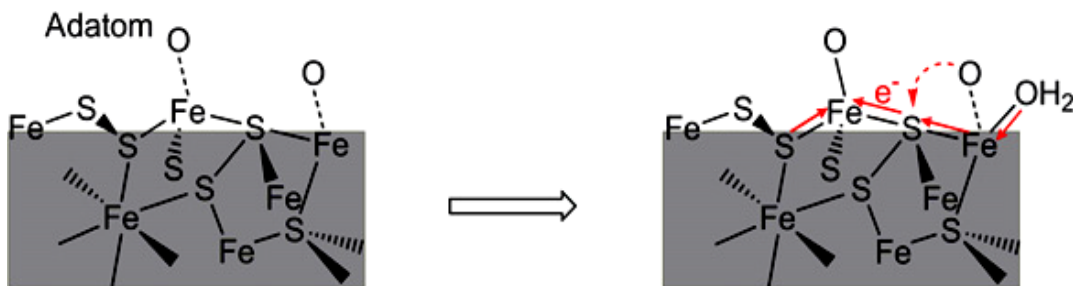


**Εικόνα 7.** Σχηματική αναπαράσταση της ρόφησης του  $O_2$  και του  $H_2O$  στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Chandra and Gerson, 2011).

Οι ανωτέρω ερευνητές επισήμαναν την αναγκαιότητα της παρουσίας του  $H_2O$  μαζί με το  $O_2$  για την αποτελεσματική οξείδωση της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη. Ωστόσο, οι Kendelewicz et al.

(2004) απέδειξαν ότι η οξείδωση του σιδηροπυρίτη είναι δυνατόν να προκληθεί κατά την έκθεση σε μοριακό οξυγόνο  $\sim 10^7$  L ως αποτέλεσμα της χημειορόφησης του  $O_2$  σε θέσεις Fe χωρίς να απαιτείται η παρουσία  $H_2O$ . Οξείδωση του σιδηροπυρίτη δεν διαπιστώνεται κατά την έκθεση της επιφάνειας του σε υδρατμούς ( $H_2O$  vapor)  $\sim 10^{10}$  L. Κατά την ανάλυση της επιφάνειας με XPS προσδιορίστηκε ένα εύρος ενδιάμεσων οξειδωτικών προϊόντων, μεταξύ των οποίων οξυ-ανιόντα του S και  $S^0$ , σε συμφωνία με τις ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν από τους άλλους ερευνητές (Guevremont et al., 1998).

Οι Usher et al. (2005) θεωρούν ότι λαμβάνει χώρα ανταγωνιστική ρόφηση μορίων οξυγόνου και νερού στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη κατά την οξείδωση, όπου το  $H_2O$  είναι ικανό να μπλοκάρει τη ρόφηση του  $O_2$ . Διαφοροποιήσεις ως προς την έναρξη και εξέλιξη της οξείδωσης δύναται να πραγματοποιηθούν, αν οι επιφάνειες πρώτα εκτεθούν στο  $O_2$  και κατόπιν στο  $H_2O$ . Στην περίπτωση αυτή, αρχικά παρατηρούνται μόνο φυσιοροφημένα ιόντα οξυγόνου (physisorbed O species) και η οξείδωση επιταχύνεται σε δεύτερη φάση με την έκθεση σε  $H_2O$ . Κατά την έκθεση σε  $H_2O$ , διαπιστώνεται ανταγωνιστική προσρόφηση των μορίων  $H_2O$  σε θέσεις Fe, όπου ήδη υπάρχουν φυσιοροφημένα  $O_2$  και θέσεις Fe που βρίσκονται σε ατέλειες (defects) χωρίς ροφημένο οξυγόνο. Η παρουσία του  $H_2O$  έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση του οξυγόνου προς ηλεκτροθετικά S, οδηγώντας προς το σχηματισμό  $SO_4^{2-}$  (Εικόνα 8). Άλλοι ερευνητές (Tichomirowa and Junghans, 2009) διατύπωσαν την άποψη ότι η προσρόφηση του  $O_2$  πρέπει να λαμβάνει χώρα σε θέσεις S και Fe μόνο στα αρχικά στάδια της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Με την ολοκλήρωση των αρχικών σταδίων οξείδωσης, το οξυγόνο προσροφάται μόνο στις θέσεις Fe και οι υδροξυλικές ομάδες από τα μόρια  $H_2O$  προσροφώνται προτιμητέα σε θέσεις S. Σε παλαιότερες έρευνες (Reedy et al., 1991; Usher et al., 2004) διατυπώνεται η άποψη ότι το οξυγόνο στις θειικές ενώσεις προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα μόρια  $H_2O$  και το οξυγόνο στα οξείδια/υδροξείδια του Fe(III) κυρίως από το  $O_2$ .



**Εικόνα 8.** Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού οξείδωσης στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη κατά την αρχική έκθεση σε  $O_2$ , η οποία ακολουθείται από προσβολή με  $H_2O$  (Chandra and Gerson, 2011).

Οι επιφανειακές ατέλειες της κρυσταλλικής δομής, οι οποίες περιέχουν Fe και η δομή τους θεωρείται ότι παίζουν κυρίαρχο ρόλο κατά τα αρχικά στάδια της οξείδωσης (Guevremont et al., 1998, 1997; Kendelewicz et al., 2004; Rosso et al., 1999a, b), ενώ μη στοιχειομετρικές θέσεις θείας S ( $S^{2-}$ ) έχουν αποδειχτεί ως οι πιο δραστικές συγκριτικά με τις υπόλοιπες επιφανειακές ενώσεις S (Schaufuß et al., 1998a). Ωστόσο, για να αντιληφθούμε επαρκέστερα το μηχανισμό της οξείδωσης κρίνεται απαραίτητο να κατανοηθούν οι επιφανειακές ατέλειες και ο ρόλος τους κατά τη ρόφηση του  $O_2$  και του  $H_2O$ , καθώς και οι διεργασίες που ακολουθούν αμέσως μετά.

Οι [Chandra and Gerson \(2011\)](#) μελέτησαν τη σχετική χωρική κατανομή των διαφόρων οξειδωμένων ενώσεων του Fe και S στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη σε σύγκριση με επιφάνειες καθαρού σιδηροπυρίτη. Το σύνολο των ενώσεων σιδήρου και θείου τόσο στις καθαρές, όσο και στις οξειδωμένες επιφάνειες του σιδηροπυρίτη είναι ετερογενώς κατανομημένες και βρίσκονται σε συσχέτιση με τα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, θέσεις στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη με ενώσεις ανηγμένου Fe είναι υπεύθυνες για την διεργασία της οξείδωσης ως αποτέλεσμα της δράσης του O<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub>O. Κατά τα πρώιμα στάδια της οξείδωσης λαμβάνει χώρα η διασπαστική ρόφηση του O<sub>2</sub> και η μοριακή ρόφηση του H<sub>2</sub>O, συνοδευόμενη δευτερογενώς από διάσπαση (dissociation) κοντά σε επιφανειακές θέσεις Fe. Τα πειραματικά δεδομένα απέδειξαν ότι η οξείδωση του S προς SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> πραγματοποιείται από την αντίδραση ενδιάμεσων ενώσεων, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>, με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίων που σχηματίστηκαν σε επιφανειακές θέσεις Fe.

Από την έρευνα όλων των ανωτέρω ερευνητών διαπιστώνεται ότι η οξείδωση του σιδηροπυρίτη ξεκινά μέσα σε λίγα λεπτά από την έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O) και τελικά παράγονται δευτερογενή προϊόντα, όπως οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου, θειικά ανιόντα και πιθανότατα στοιχειακό θείο και πολυσουλφίδια. Επισημαίνεται ότι η παρουσία οξειδωμένων περιοχών (αναφερόμενες στη διεθνή βιβλιογραφία ως patches ή islands) δίπλα σε μη οξειδωμένες αποτελεί σαφή ένδειξη για την ύπαρξη περισσότερο και λιγότερο ενεργών επιφανειακών θέσεων.

### 1.8.2 Μηχανισμοί σε υδατικά περιβάλλοντα

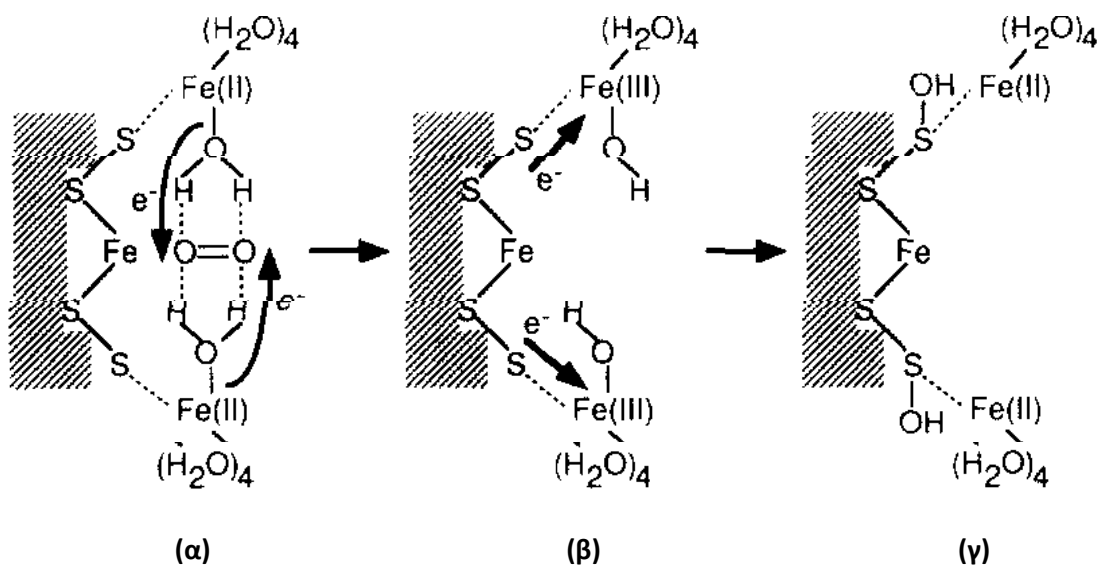
Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη σε υδατικές συνθήκες παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της συσχέτισής της με το φαινόμενο της όξινης απορροής μεταλλείων. Παρά την έρευνα που έχει διεξαχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, οι μηχανισμοί και ο ρυθμός εξέλιξης της οξείδωσης υπό υδατικές συνθήκες παραμένουν σε μικρό βαθμό κατανοητοί ως αποτέλεσμα της συμμετοχής πολλαπλών, ενδιάμεσων αντιδράσεων.

Οι [Basolo and Pearson \(1967\)](#) αναφέρουν ότι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου κάθε φορά και επομένως η οξείδωση του S<sup>2-</sup> στο σιδηροπυρίτη ως προς την παραγωγή και απελευθέρωση SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> απαιτεί μεταφορά επτά ηλεκτρονίων και άρα τουλάχιστον επτά ενδιάμεσα βήματα. Το οξυγόνο, O<sub>2</sub>, και ο τρισθενής σίδηρος, Fe(III), αποτελούν τα δύο κύρια οξειδωτικά μέσα του σιδηροπυρίτη. Ο υψηλότερος ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη από τον τρισθενή σίδηρο σε σύγκριση με το διαλυμένο οξυγόνο έχει επισημανθεί από τους [Moses et al. \(1987\)](#). Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα είναι συμβατά και με τη μελέτη του [Luther \(1987\)](#), ενώ η ορθότητα των συμπερασμάτων της ανωτέρω μελέτης υποστηρίζεται από νεότερες δημοσιευμένες έρευνες ([Holmes and Crundwell, 2000](#)).

Ο [Luther \(1987\)](#) βασίστηκε στη θεωρία των μοριακών τροχιακών και υποστήριξε ότι ο ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη από τον τρισθενή σίδηρο είναι το αποτέλεσμα της δέσμευσης του Fe<sup>3+</sup> στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη μέσω του σχηματισμού μιας γέφυρας, η οποία επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (highest occupied molecular orbital) του S<sub>2</sub><sup>-2</sup> στο χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό του Fe(III). Ο συγκεκριμένος τύπος μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω μιας μεταβατικής ενδιάμεσης κατάστασης δεν μπορεί να συμβεί με το οξυγόνο.

Οι [Moses et al. \(1987\)](#) πρότειναν ότι ο τρισθενής σίδηρος μπορεί να αλληλεπιδράσει με το σιδηροπυρίτη μέσω της μεταφοράς ενός υδροξυλίου από το σύμπλοκο  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  στο  $\text{S}_2^{2-}$ . Η υδροξυλική ρίζα  $\text{OH}^-$  του σύμπλοκου  $\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_n^{3-n}$  στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη πιθανότατα σχετίζεται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του θειούχου ορυκτού και του τρισθενούς σιδήρου. Η αύξηση στο ρυθμό οξειδωσης του σιδηροπυρίτη σε συνάρτηση με το pH πιθανά να συνδέεται με την αύξηση της διαθεσιμότητας επιφανειακών  $\text{OH}^-$ . Το προτεινόμενο αυτό μοντέλο επεκτάθηκε από τους [Moses and Herman \(1991\)](#), οι οποίοι παρατήρησαν ότι ο δισθενής σίδηρος απομακρύνεται από το διάλυμα μέσω προσρόφησης σε ενεργές θέσεις πάνω στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη. Ο προσροφημένος σίδηρος σχηματίζει τριμοριακό σύμπλοκο με δεσμό υδρογόνου με το διαλελυμένο  $\text{O}_2$  και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το δισθενή Fe προς το  $\text{O}_2$ . Το οξυγόνο ανάγεται και αντιδρά περαιτέρω με το σιδηροπυρίτη μέχρι να αναχθεί σε νερό (**Εικόνα 9α**). Εν συνεχεία, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το σιδηροπυρίτη προς τον τρισθενή Fe, που είχε προκύψει από το προηγούμενο στάδιο (**Εικόνα 9β**). Τελικά, μία ομάδα υδροξυλίου μεταφέρεται από τον προσροφημένο ενυδατωμένο τρισθενή Fe σε απόκριση της μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο. Ο προσροφημένος Fe, σε δισθενή πλέον μορφή, και ως αποτέλεσμα της προσρόφησης  $\text{H}_2\text{O}$  (rehydration) θα οξειδωθεί εκ νέου (**Εικόνα 9γ**). Το θείο στο σιδηροπυρίτη οξειδώνεται διαδοχικά προς σχηματισμό σουλφοξυανιόντων και τελικά αποδεσμεύεται από το σιδηροπυρίτη προς την υδατική φάση.

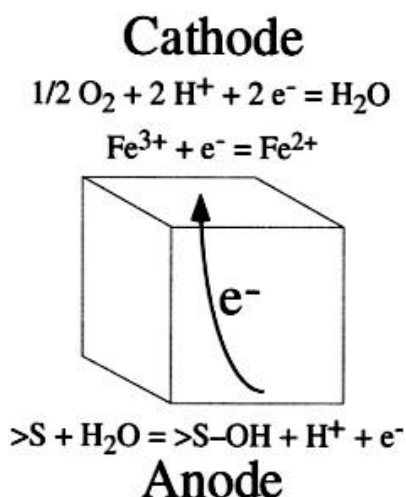
Υπό συνθήκες χαμηλού pH, η οξειδωτική διαλυτοποίηση του σιδηροπυρίτη ελέγχεται από τον τρισθενή σίδηρο, αφού ο ρυθμός οξειδωσης του δισθενούς Fe είναι σαφώς μικρότερος. Σε ουδέτερο pH, η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου ελέγχει το ρυθμό οξειδωσης του σιδηροπυρίτη, καθώς προσροφάται στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη και εμποδίζει την οξείδωσή του από τον τρισθενή σίδηρο ή το διαλελυμένο οξυγόνο, όπως περιγράφηκε ανωτέρω. Ο προσροφημένος δισθενής σίδηρος πρέπει να οξειδωθεί από το διαλελυμένο οξυγόνο σε τρισθενή σίδηρο, προκειμένου να προχωρήσει η διαδικασία οξειδωσης. Ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους [Moses and Herman \(1991\)](#) αποτελεί επέκταση του μοντέλου Singer-Stumm, σύμφωνα με το οποίο, η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου ελέγχει το ρυθμό οξειδωσης του σιδηροπυρίτη σε χαμηλό pH.



**Εικόνα 9.** Σχηματική απεικόνιση των αντιδράσεων οξειδωσης στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη ([Moses and Herman, 1991](#)).

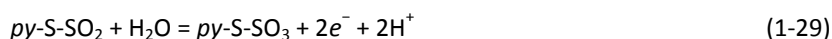
Οι [Rimstidt and Vaughan \(2003\)](#) πρότειναν ένα ηλεκτροχημικό μοντέλο για να περιγράψουν την οξείδωση του σιδηροπυρίτη βασιζόμενοι στα δικά τους πειραματικά αποτελέσματα και σε προηγούμενη δημοσιευμένη έρευνα ([Kelsall et al., 1999](#)). Το προτεινόμενο μοντέλο περιλαμβάνει την καθοδική αναγωγή των οξειδωτικών μέσων, δηλ. Fe(III), O<sub>2</sub>, και την ανοδική οξείδωση του σιδηροπυρίτη μέσα από τρία στάδια (**Εικόνα 10**, **Εικόνα 11**). Πιο αναλυτικά, το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την καθοδική αντίδραση (cathodic reaction), το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων (electron transport) και το τρίτο στάδιο την ανοδική αντίδραση (anodic reaction). Οι θέσεις καθόδου και ανόδου μπορούν να βρίσκονται στον ίδιο κρύσταλλο σιδηροπυρίτη ή ακόμα και σε γειτνιάζοντες κόκκους.

Η καθοδική αντίδραση αποτελεί το βραδύτερο στάδιο, που καθορίζει την οξείδωση και κατά την οποία πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από τις θέσεις δισθενούς σιδήρου της επιφάνειας προς το οξειδωτικό μέσο, δηλ. ένα ενυδατωμένο Fe(III) ή το O<sub>2</sub>. Ο προσροφημένος τρισθενής Fe τελικά απομακρύνεται από την καθοδική θέση με τη δισθενή του μορφή, ενώ το O<sub>2</sub> μετατρέπεται σε δύο υδροξύλια ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ακολουθεί η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από μία ανοδική θέση για τη αναγωγή της οξειδωτικής βαθμίδας του Fe από III σε II. Τελικά, το οξυγόνο από το μόριο του H<sub>2</sub>O προσεγγίζει το S της επιφάνειας για να σχηματίσει θειικά ανιόντα μετά την επιτυχημένη μεταφορά 7 ή 8 ηλεκτρονίων σε ισάριθμα βήματα.



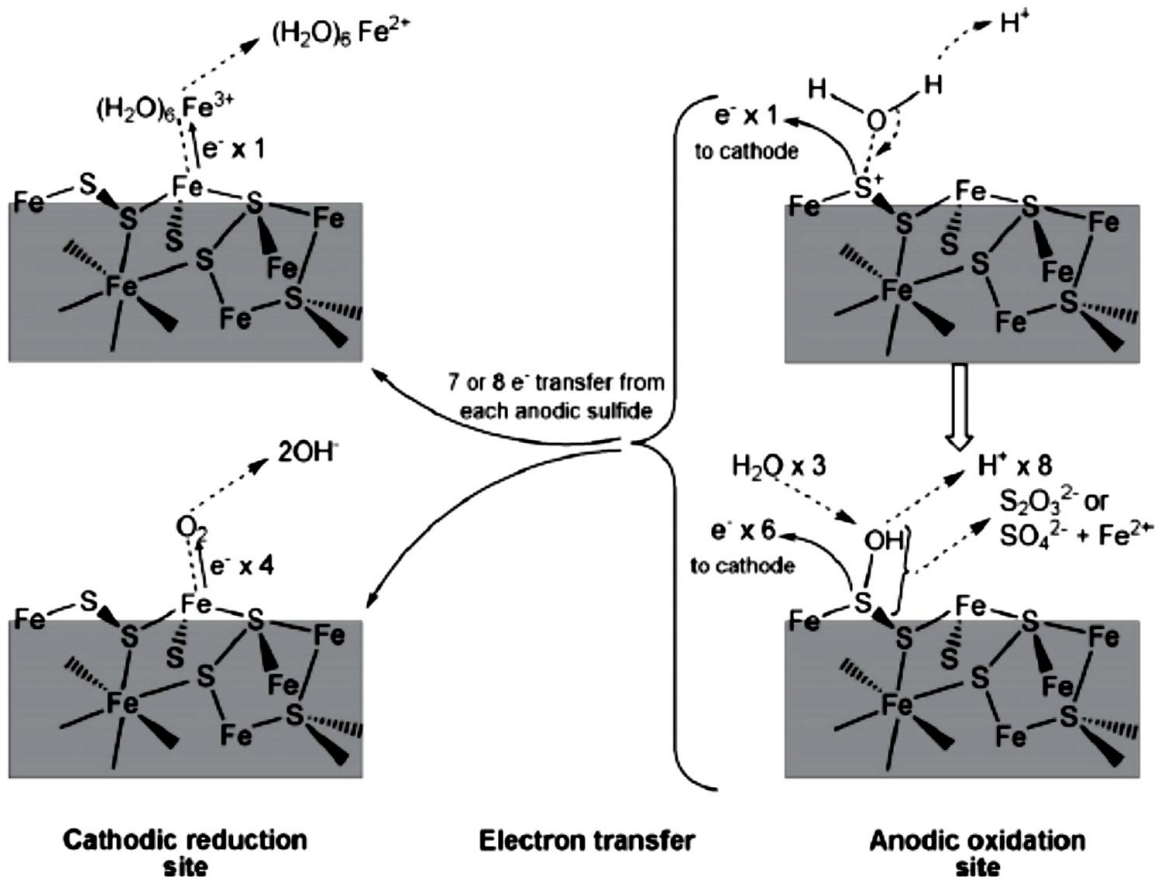
**Εικόνα 10.** Αναπαράσταση ηλεκτροχημικού μηχανισμού για την οξείδωση του σιδηροπυρίτη ([Rimstidt and Vaughan, 2003](#)).

Οι [Williamson and Rimstidt \(1994\)](#) είχαν επισημάνει ότι η οξείδωση συνδέεται στενά με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου. Η οξείδωση του S (ανοδική αντίδραση) ως αποτέλεσμα της πυρηνόφιλης προσβολής σε θέσεις θετικής πολικότητας λαμβάνει χώρα σε πολλά επίπεδα με μία σειρά επιφανειακών αντιδράσεων (1-25 έως 1-29):





Σε αυτό το στάδιο υπάρχει τάση για τις ενώσεις του S να απομακρύνονται από την επιφάνεια με τη μορφή θειοθειικών συμπλόκων, η οποία μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω αντίδραση:



**Εικόνα 11.** Αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού οξείδωσης του σιδηροπυρίτη των Rimstidt and Vaughan. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την καθοδική αναγωγή και την ακολουθεί η μεταφορά ηλεκτρονίων από την άνοδο και τελικά η ανοδική οξείδωση (Chandra and Gerson, 2010).

Όπως αποδεικνύεται το S είναι δυνατόν να περάσει από διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες μέχρι να παραχθούν  $SO_4^{2-}$ . Και για τους ανωτέρω ερευνητές, το pH αποτελεί καθοριστικό παράγοντα. Για υψηλές τιμές pH τα  $S-SO_3$  υπόκεινται σε ιονισμό κάνοντας το δεσμό S-S πιο ισχυρό συγκριτικά με το δεσμό Fe-S και ως αποτέλεσμα το θείο να απελευθερώνονται προς την υδατική φάση με μορφή  $S_2O_3^{2-}$ . Για χαμηλές τιμές pH, η πλειονότητα των  $S-SO_3$  διατηρεί ένα πρωτόνιο ( $S-SO_3H$ ), τα άτομα S αποκτούν θετικό φορτίο και τελικά είναι πιο επιδεικτικά στη πυρηνόφιλη προσβολή από μόρια  $H_2O$  προς σχηματισμό  $SO_4^{2-}$ . Μαζί με τα θειικά ανιόντα, ο δισθενής σίδηρος από την ανοδική θέση ταυτόχρονα απελευθερώνεται στην υδατική φάση, όπου και θα συνταχθεί με 6 μόρια νερού και θα το αλλάξει προς μία διαμόρφωση υψηλού spin, επιτρέποντας την οξείδωσή του προς Fe(III).

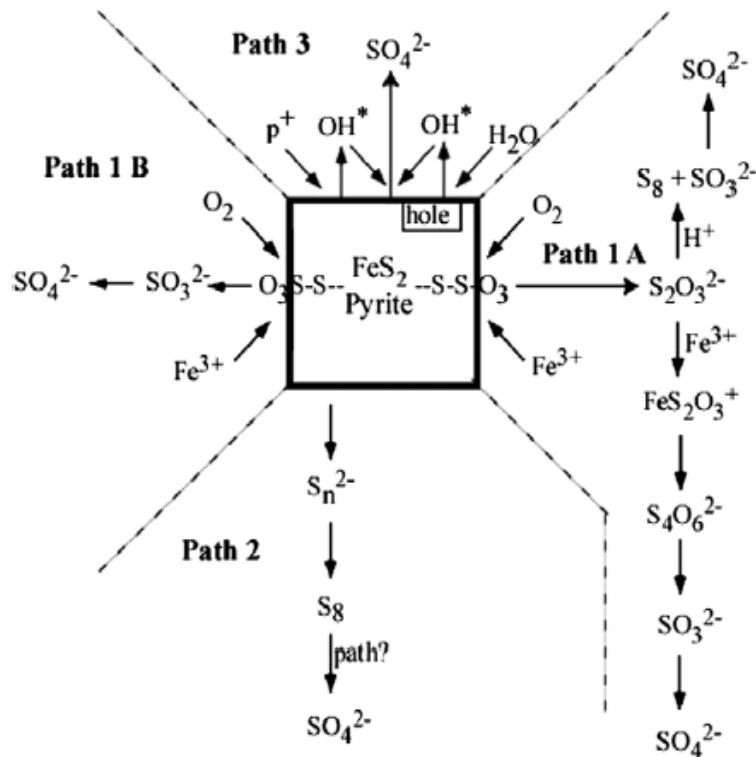
Οι Druschel and Borda (2006) συνοψίζουν τις πιο πιθανές ενδιάμεσες ενώσεις ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ) προς σχηματισμό  $SO_4^{2-}$  για να περιγράψουν την προσδιορισθείσα έλλειψη του S κατά τη μη στοιχειομετρική διαλυτοποίηση/οξείδωση του σιδηροπυρίτη σε όξινες συνθήκες (pH 2 και 3) που

παρατήρησαν οι [Descostes et al. \(2004\)](#). Σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο τους, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη σε υδατικά μέσα περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές οδούς (**Εικόνα 12**):

1. Η θειοθειϊκή οδός (thiosulfate pathway): Η οξείδωση της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη οδηγεί στο σχηματισμό μίας δομής τύπου  $\text{Fe-SSO}_3$ , η οποία τελικά αποκολλάται, είτε με μορφή θειοθειϊκών ανιόντων ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) (Διαδρομή 1A), είτε ως  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  (Διαδρομή 1B).

2. Η οδός θειούχων–πολυθειούχων–στοιχειακού S (sulfide–polysulfide–elemental S pathway): Στην ουσία αποτελεί τη πιο διαδεδομένη διαδικασία για τα μονοθειούχα ορυκτά. Η απελευθέρωση μίας θειούχου ή πολυθειούχου ρίζας πιθανόν σχετίζεται με τη διαδρομή 1 ή δύναται να είναι ανεξάρτητη, ανάλογα με το πώς συνδέονται με τις ατέλειες στην επιφανειακή δομή (Διαδρομή 2).

3. Η οδός που ελέγχεται από επιφανειακές ατέλειες και φωτοχημικούς παράγοντες (Defect/Photochemically-driven pathway): Είτε η παρουσία επιφανειακών ατελειών, που παράγουν ψευδο-οπές ηλεκτρονίων (surface electron deficiencies), είτε ο σχηματισμός φωτοχημικών οπών ηλεκτρονίων, μπορούν τελικά να προκαλέσουν την οξείδωση του S από υδροξυλικές ρίζες (Διαδρομή 3).

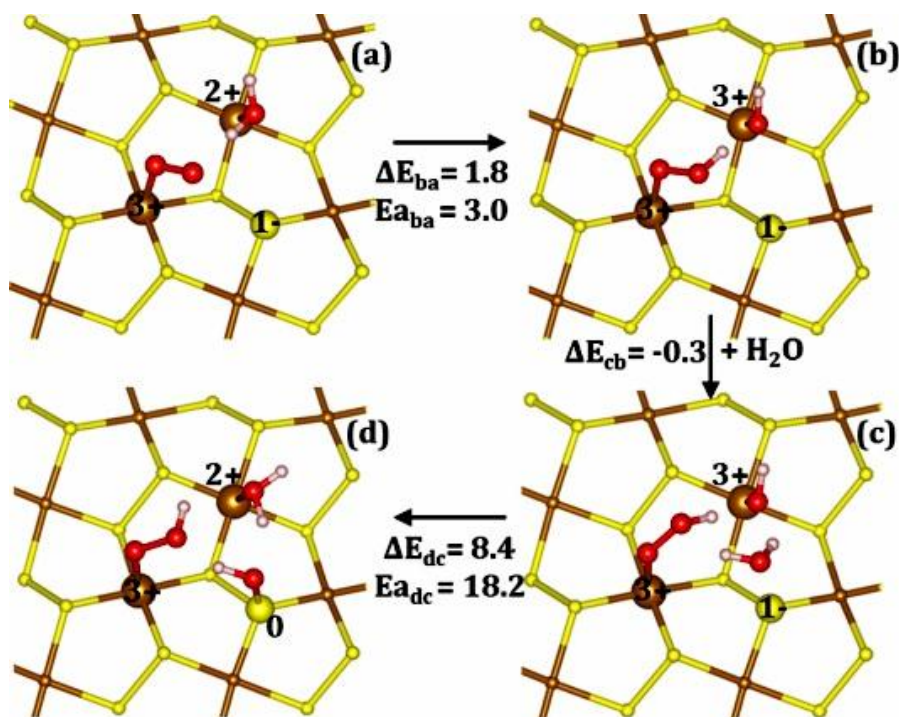


**Εικόνα 12.** Σχηματική αναπαράσταση πιθανών αντιδράσεων, που περιγράφουν διαφορετικές πορείες οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Στην 1<sup>η</sup> περίπτωση (Path 1A), τα θειοθειϊκά ανιόντα αποκόπτονται και αντιδρούν, ενώ όταν ο δεσμός Fe-S δεν «σπάει», αλλά «σπάει» ο δεσμός S-S απελευθερώνονται  $\text{SO}_3^{2-}$  και οξειδώνονται προς θειικά ανιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Path 1B). Επίσης, αναπαρίστανται οι πορείες 2 και 3 ([Druschel and Borda, 2006](#)).

Πρόσφατη έρευνα ([Dos Santos et al., 2016](#)) συμβάλει περαιτέρω στην κατανόηση του μηχανισμού αβιοτικής οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από τη μελέτη των ανωτέρω ερευνητών, οι αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα υπό την παρουσία μορίων νερού και οξυγόνου στην επιφάνεια (100) του σιδηροπυρίτη

δύναται να διακριθούν σε τύπο I και τύπο II. Η αντίδραση τύπου I περιγράφει την οξειδοαναγωγική διεργασία χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης κατά την οποία δύο επιφανειακές θέσεις Fe (surface iron sites) οξειδώνονται προς σχηματισμό συμπλόκων Fe(III)-OH<sup>-</sup> ή Fe(IV)=O<sup>2-</sup>. Οι αντιδράσεις τύπου II πραγματοποιούνται με τη μεταφορά μίας ρίζας υδρογόνου από ένα μόριο νερού προς τις ομάδες Fe(III)-OH<sup>-</sup> και Fe(IV)=O<sup>2-</sup> (που προϋπάρχουν από το προηγούμενο στάδιο) με αποτέλεσμα το σχηματισμό ομάδων S-OH και Fe(II)-OH<sub>2</sub>. Εάν δύο OH<sup>-</sup> ή O<sup>2-</sup> είναι διαθέσιμα, τότε ένας δεσμός S=O σχηματίζεται και δύο θέσεις Fe ανάγονται.

Ειδικότερα δε, ο δεσμός S-O σχετίζεται αρχικά με τη ρόφηση μορίων νερού και οξυγόνου σε θέσεις Fe προς σχηματισμό δεσμού υδρογόνου με προσδιορισθείσα ενέργεια σύνδεσης -5.9 kcal·mol<sup>-1</sup> (**Εικόνα 13α**). Ακολούθως λαμβάνει χώρα η αντίδραση τύπου I με μεταφορά ρίζας υδρογόνου από το μόριο του νερού προς το οξυγόνο και σχηματισμό ομάδων Fe(III)-OOH<sup>-</sup> και Fe(III)-OH<sup>-</sup> με υπολογισθείσα ενέργεια ενεργοποίησης (E<sub>a</sub>) 1.8 kcal·mol<sup>-1</sup> (**Εικόνα 13β**). Εν συνεχεία μόρια νερού προσροφώνται στην επιφάνεια και αντιδρούν με ομάδες OOH<sup>-</sup> και OH<sup>-</sup> (**Εικόνα 13γ**). Οι αποστάσεις μεταξύ του οξυγόνου από το νερό και του οξυγόνου από τις ομάδες OOH<sup>-</sup> και OH<sup>-</sup> είναι 3.819 και 3.063 Å. Επίσης, η απόσταση οξυγόνου από το νερό και του S-OH<sub>2</sub> είναι 3.092 Å. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E<sub>a</sub>) και η μεταβολή ενέργειας (ΔΕ) προσδιορίστηκε σε 18.2 και 8.4 kcal·mol<sup>-1</sup>, αντίστοιχα (**Εικόνα 13δ**).



**Εικόνα 13.** Αναπαράσταση σχηματισμού δεσμού S-O κατά τη ρόφηση O<sub>2</sub>. Οι τιμές είναι εκφρασμένες σε kcal·mol<sup>-1</sup> (Dos Santos et al., 2016).



## 2. Τεχνικές πρόληψης γένεσης όξινης απορροής

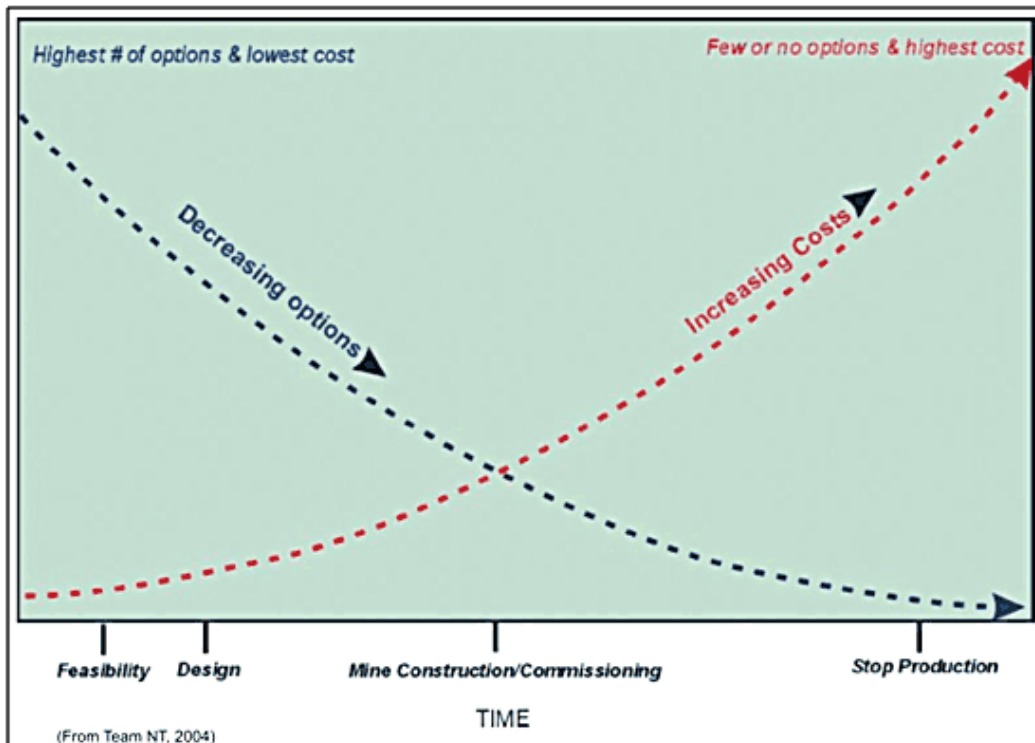
### 2.1 Γενικά περί διαχείρισης θειούχων μεταλλευτικών αποβλήτων

Η πρόληψη της γένεσης όξινης απορροής βασίζεται στην εφαρμογή μεθόδων με σκοπό την απομόνωση των θειούχων ορυκτών, τον έλεγχο του pH στο νερό των πόρων και τον περιορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν τη κινητική του φαινομένου, όπως το νερό, το οξυγόνο, τα βακτήρια σε συνδυασμό με την αύξηση της διαθεσιμότητας των υλικών, που εξουδετερώνουν την οξύτητα. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να επισημανθεί ότι κάθε μεταλλευτική θέση είναι μοναδική και απαιτείται η εκπόνηση μελέτης εκτίμησης επικινδυνότητας, ώστε να προσδιοριστεί η ενδεδειγμένη τεχνολογία πρόληψης. Γι' αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η συλλογή μεγάλου όγκου πληροφοριών για την πρόβλεψη και περιορισμό των επιπτώσεων της μεταλλευτικής δραστηριότητας.

Η εφαρμογή της εκάστοτε τεχνικής πρόληψης, καθώς και η αποτελεσματικότητά τους ως προς την παρεμπόδιση της παραγωγής οξύτητας από μια θέση απόθεσης θειούχων αποβλήτων εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Φυσικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των θειούχων αποβλήτων, κυρίως μέγεθος κόκκων, διαπερατότητα, δυναμικό παραγωγής οξύτητας, ροή νερού, διάχυση οξυγόνου
- Χαρακτηριστικά της μεταλλευτικής θέσης, όπως κλίμα, τοπογραφία, υδρογεωλογία και βλάστηση της περιοχής απόθεσης
- Το στάδιο ανάπτυξης του μεταλλευτικού χώρου
- Διάρκεια για την οποία το μέτρο πρόληψης καθίσταται αποτελεσματικό

Η ενσωμάτωση μέτρων πρόληψης γένεσης όξινης απορροής στον αρχικό σχεδιασμό της μεταλλευτικής δραστηριότητας επιτρέπει την εξέταση περισσότερων εναλλακτικών τεχνικών, οι οποίες έχουν μικρότερο κόστος εφαρμογής (**Εικόνα 14**) (INAP, 2014).



**Εικόνα 14.** Διαθέσιμες τεχνικές πρόληψης γένεσης όξινης απορροής και κόστος σε συνάρτηση με το χρόνο ζωής μιας μεταλλευτικής δραστηριότητας (INAP, 2014).

## 2.2 Ειδικές μέθοδοι διαχείρισης των θειούχων αποβλήτων

Από τη μεταλλευτική βιομηχανία υιοθετούνται παγκοσμίως εξειδικευμένες μέθοδοι ως προς τη διαχείριση των μεταλλευτικών αποβλήτων με σκοπό τον περιορισμό ή ακόμα και την πρόληψη της γένεσης όξινης απορροής.

Μία μέθοδος είναι ο φυσικός διαχωρισμός των στείρων με δυναμικό παραγωγής οξύτητας από τα σείρα που δεν παράγουν οξύτητα. Τα σείρα που δεν έχουν την τάση να παράγουν οξύτητα μπορούν να αξιοποιηθούν ως υλικά κατασκευής, ενώ τα σείρα με δυναμικό παραγωγής οξύτητας αποτίθενται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους και καλύπτονται με στρώμα χαμηλής υδροπερατότητας, ώστε να περιοριστεί η κατείδυση των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων και η διάχυση του οξυγόνου προς τα υποκείμενα στρώματα. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί το λεπτομερή γεωχημικό χαρακτηρισμό του αρχικού αποβλήτου, την εκπόνηση μελέτης σχετικά με την παρακολούθησή του, καθώς και τη ξεχωριστή μεταφορά και απόθεσή του (INAP, 2014).

Ο διαχωρισμός των θειούχων ορυκτών από τα λοιπά υλικά (ανθρακικής, πυριτικής σύστασης) μπορεί να επιτευχθεί και με τη μέθοδο της επίπλευσης προς παραγωγή συμπυκνώματος με υψηλή περιεκτικότητα σε S. Το αρχικό απόβλητο παύει, πλέον, να παρουσιάζει δυναμικό οξύτητας, χαρακτηρίζεται ως αδρανές και μπορεί να αξιοποιηθεί ως υλικό λιθογόμωσης ή/και κάλυψης άλλων αποβλήτων. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι το παραγόμενο συμπύκνωμα δύναται να αποτελέσει εμπορικό προϊόν (Humber, 1995).

Η παρεμπόδιση παραγωγής οξύτητας επιτυγχάνεται και με τη βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των τελμάτων επεξεργασίας με σκοπό τη μείωση του ρυθμού οξείδωσης των θειούχων ορυκτών. Στο πλαίσιο αυτό, τα τέλματα υποβάλλονται σε πύκνωση με αποτέλεσμα τη μείωση των κενών και κατ' επέκταση της διάχυσης του οξυγόνου και υδροπερατότητας. Με τη

μέθοδο αυτή, ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου μειώνεται κατά τρεις με τέσσερις τάξεις μεγέθους με αύξηση του βαθμού κορεσμού των τελμάτων στο 85%. Επίσης, η ανάμιξη στείρων μεταλλείων που παρουσιάζουν δυναμικό παραγωγής οξύτητας με σείρα που χαρακτηρίζονται από αλκαλικότητα αποτελεί διαδεδομένη πρακτική για τον περιορισμό της παραγωγής οξύτητας. Η διαθεσιμότητα των υλικών, το ισοζύγιο μεταξύ των υλικών που παράγουν οξύτητα και αυτών που εξουδετερώνουν την οξύτητα, οι δίοδοι μεταφοράς του νερού στο σωρό των στείρων και ο τρόπος ανάμιξης χαρακτηρίζονται ως κρίσιμοι παράγοντες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (INAP, 2014).

Οι Wickland et al. (2006) μελέτησαν τη συναπόθεση των στείρων μεταλλείων με τα τέλματα ως εν δυνάμει τεχνική για την παρεμπόδιση της παραγωγής οξύτητας. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει από την απλή απόθεση στείρων και τελμάτων στην ίδια εκσκαφή, την εναλλαγή στρώσεων στείρων και τελμάτων έως και το σχηματισμό ομοιογενών μαζών κατά τη μίξη των αποβλήτων. Η συναπόθεση στείρων και τελμάτων είναι περισσότερο αποτελεσματική στην περίπτωση που τα σείρα μεταλλείων χαρακτηρίζονται από δυναμικό παραγωγής οξύτητας ενώ τα τέλματα δεν έχουν τάση παραγωγής οξύτητας.

### 2.3 Αλκαλικά πρόσθετα

Τα αλκαλικά πρόσθετα αποτελούν μία προσφιλή μέθοδο για την παρεμπόδιση της παραγωγής οξύτητας από θειούχα απόβλητα (τέλματα εμπλουτισμού και σείρα εκμετάλλευσης). Κατά την προσθήκη υλικών αλκαλικής σύστασης, ο περιορισμός της οξειδωσης ελέγχεται από τη διαλυτοποίηση των πρόσθετων μέσων, τη συμπλοκοποίηση του παραγόμενου σιδήρου (δισθενούς και τρισθενούς) και το σχηματισμό δευτερογενών φάσεων. Παράμετροι που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα των αλκαλικών πρόσθετων είναι η δραστηκότητά τους (δυναμικό εξουδετέρωσης οξύτητας) και ο τρόπος επαφής των αλκαλικών υλικών με τα θειούχα ορυκτά.

Το συνηθέστερο αλκαλικό πρόσθετο είναι ασβεστόλιθος ( $\text{CaCO}_3$ ) λόγω της διαθεσιμότητάς του σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος (Day, 1994; Mylona et al., 2000; O'Hagan and Caruccio, 1986; Stiller et al., 1985). Συναφή πρόσθετα είναι η άσβεστος,  $\text{CaO}$  και η υδράσβεστος,  $\text{Ca(OH)}_2$  (Catalan and Yin, 2003; Cravotta III et al., 1990), οι οποίες έχουν περιορισμένη εφαρμογή λόγω του υψηλού τους κόστους.

Επίσης, έχει μελετηθεί και η χρήση αργλικών φάσεων αλκαλικής σύστασης (Plaza et al., 2017), πρόσθετων φωσφορικής σύστασης (Eusden et al., 2002; Flynn, 1969; Kalin and Harris, 2005; Renton et al., 1991; Spotts and Dollhopf, 1992; Stiller et al., 1986; Ueshima et al., 2004), καθώς και βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν αλκαλικότητα, όπως ιπτάμενη τέφρα από σταθμούς καύσης λιθάνθρακα ή λιγνίτη (Pérez-López et al., 2007a, 2007b; Xenidis et al., 2002).

### 2.4 Βακτηριοκτόνα

Η χρήση των βακτηριοκτόνων σε θέσεις απόθεσης μεταλλευτικών αποβλήτων αποσκοπεί στη δημιουργία ενός μη βιώσιμου περιβάλλοντος για τα βακτήρια με αποτέλεσμα την αναστολή των βιολογικών διεργασιών της οξειδωσης. Πολλές χημικές ενώσεις, όπως αντιβιοτικά, ανιονικά τασιενεργά (anionic surfactants) και συντηρητικά τροφίμων έχουν χρησιμοποιηθεί σαν βακτηριοκτόνα σε θέσεις απόθεσης μεταλλευτικών αποβλήτων. Τα αντιβιοτικά έχουν υψηλό κόστος και επιβαρύνουν τα υδατικά οικοσυστήματα. Ανιονικά τασιενεργά έχουν

χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για τον έλεγχο της δράσης των βακτηρίων, επιτυγχάνοντας μείωση της παραγωγής οξύτητας κατά 60 έως 95% σε θειούχα απόβλητα που περιέχουν σιδηροπυρίτη (Parisi et al., 1994; Rastogi, 1996; Ritcey, 1989).

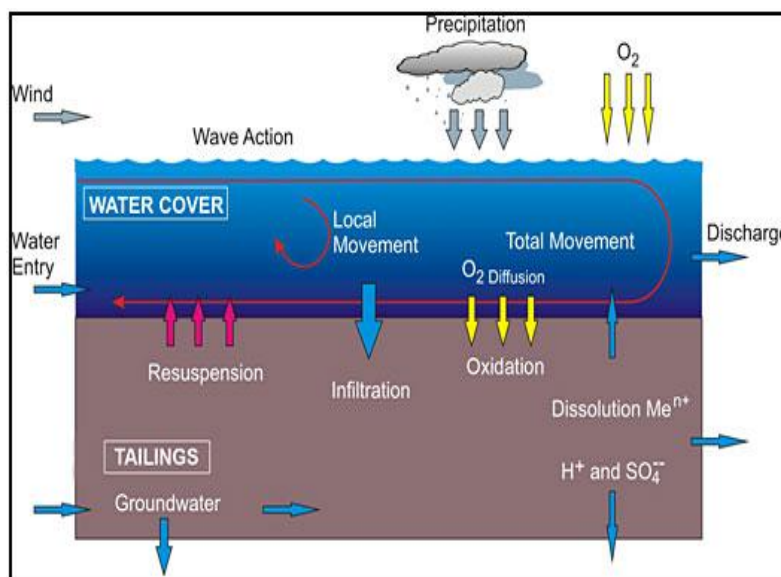
Τα βακτηριοκτόνα διασπώνται από μικροοργανισμούς και εκπλύνονται από τη βροχή με αποτέλεσμα να απαιτείται η επαναληπτική εφαρμογή τους σε τακτά χρονικά διαστήματα (3–6 μήνες). Για την αύξηση της χρονικής διάρκειας της αποτελεσματικότητας της τεχνικής, έχουν παραχθεί βακτηριοκτόνα χαμηλού ρυθμού έκπλυσης υπό μορφή συσφαιρωμάτων (pellets) που διατηρούν την ενεργότητά τους έως και 2 έτη (Sobek et al., 1990).

Συμπερασματικά, η εφαρμογή των βακτηριοκτόνων μπορεί να περιορίσει μόνο προσωρινά την παραγωγή οξύτητας από τα θειούχα μεταλλευτικά απόβλητα. Πρόσθετο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η χημική οξείδωση δεν παρεμποδίζεται.

## 2.5 Υδατικό κάλυμμα

Η απόθεση των θειούχων αποβλήτων κάτω από ένα υδατικό κάλυμμα αποτελεί μια ακόμα μέθοδο για τη μακρόχρονη παρεμπόδιση της γένεσης όξινης απορροής, αφού παρεμποδίζεται η δράση του οξυγόνου στην επιφάνεια των θειούχων κόκκων. Το υδατικό κάλυμμα μπορεί να επιτευχθεί απορρίπτοντας ή τοποθετώντας τα απόβλητα εντός φυσικών υδατινών αποδεκτών (λίμνες ή θάλασσα), εντός μεταλλευτικών εκσκαφών και εντός φραγμάτων στα οποία επιβάλλεται μόνιμο υδατικό κάλυμμα.

Η απόρριψη θειούχων αποβλήτων στις λίμνες ή τη θάλασσα είναι πρακτική που εφαρμόστηκε σε εκτεταμένη κλίμακα στο παρελθόν αλλά πλέον τίθεται εκ νέου υπο αξιολόγηση λόγω αστοχιών. Πιο συγκεκριμένα, η απόθεση θειούχων αποβλήτων σε λίμνες και ποτάμια, όπου λόγω βαρύτητας καταλήγουν στη θάλασσα προκάλεσαν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα στο Chanaral της Χιλής, το Ite Bay και το Cerro de Pasco του Περού και Bahia Portman στην Ισπανία. Ωστόσο, μέχρι και το 2014 αυτή η πρακτική εξακολουθούσε να εφαρμόζεται στο Freeport-Grasberg της Ινδονησίας (Dold, 2014). Γι' αυτό το λόγο, στις περισσότερες χώρες του κόσμου η νομοθεσία και η κοινή γνώμη αντιτίθεται στην πρακτική αυτή. Οι διαδικασίες, που λαμβάνουν χώρα στο υδατικό κάλυμμα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 15**.



**Εικόνα 15.** Διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο υδατικό κάλυμμα (INAP, 2014).

Η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης μεθόδου οφείλεται στο γεγονός ότι η μέγιστη συγκέντρωση διαλελυμένου οξυγόνου στο νερό είναι περίπου 30 φορές μικρότερη συγκριτικά με αυτήν στον αέρα. Η περιορισμένη διαλυτότητα και ο χαμηλός συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο νερό έχει ως αποτέλεσμα τα θειοαναγωγικά βακτήρια να καταναλώνουν τα θειικά προς παραγωγή  $H_2S$ , το οποίο αντιδρά με τα εν διαλύσει μέταλλα και καταβυθίζονται σταθερές μορφές θειούχων ενώσεων. Επίσης, τα διαλελυμένα μέταλλα δύναται να προσροφηθούν σε οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Παρόλο που το πάχος του καλύμματος νερού που απαιτείται για την παρεμπόδιση της διάχυσης οξυγόνου είναι μικρό, συνήθως απαιτείται στρώμα νερού πάχους 1-3 m για την παρεμπόδιση της ανακατανομής των λεπτομερών τελμάτων, λόγω του κυματισμού. Το υδάτινο κάλυμμα δεν ενδείκνυται για την περίπτωση θειούχων αποβλήτων, που έχουν ήδη υποστεί οξείδωση (BREF, 2009; INAP, 2014; Robertson et al., 1997).

## 2.6 Ξηρό κάλυμμα

Η επιφανειακή κάλυψη των θειούχων αποβλήτων με ξηρά καλύμματα εφαρμόζεται μετά το τέλος της λειτουργίας των χώρων απόθεσης. Τα ξηρά καλύμματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: συμβατικά και εναλλακτικά.

Στην περίπτωση των συμβατικών καλυμμάτων, η στεγανοποίηση περιλαμβάνει τη διαμόρφωση ενός αργλικού στρώματος χαμηλής υδροπερατότητας, ή/και την τοποθέτηση αδιαπέρατων φύλλων γεωμεμβράνης. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του καλύμματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα γεωτεχνικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου χώρου απόθεσης και τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής μελέτης. Το στρώμα στεγανοποίησης αποτελεί το σημαντικότερο στρώμα του καλύμματος σε ένα χώρο απόθεσης θειούχων μεταλλευτικών αποβλήτων με δυναμικό παραγωγής οξύτητας. Άλλα υλικά διαμόρφωσης στεγανών στρωμάτων αποτελούν το συμπιεσμένο στρώμα αργίλου, η συνθετική γεωμεμβράνη και το γεωσυνθετικό στρώμα μπεντονίτη (Geosynthetic Clay Liner, GCL) (INAP, 2014).

Στα εναλλακτικά καλύμματα, το αργλικό στρώμα διατηρείται σε συνθήκες κορεσμού. Η διατήρηση της υψηλής υγρασίας του αργλικού υλικού επιτυγχάνεται με τη διαμόρφωση στρώματος άμμου, υποκείμενου και υπερκείμενου της αργίλου. Τα στρώματα αυτά λειτουργούν ως φραγμοί στις τριχοειδείς δυνάμεις, παρεμποδίζοντας την ανοδική ή καθοδική κίνηση του νερού. Ο «τριχοειδής φραγμός» (capillary barrier) θεωρείται πολύ αποτελεσματικός σε σύγκριση με άλλους τύπους καλυμμάτων για την παρεμπόδιση της γένεσης όξινης απορροής κατά την απόθεση θειούχων στερεών καταλοίπων σε περιοχές με υγρό κλίμα (Nicholson et al., 1989). Η διαμόρφωση καλύμματος με εναλλαγή στρωμάτων από υλικά με διαφορετική μηχανική σύσταση οδηγεί στην αποτελεσματική παρεμπόδιση της κατείσδυσης των ομβρίων υδάτων στα υποκείμενα στερεά κατάλοιπα σε περιοχές με ξηρό και ημίξηρο κλίμα (Khire et al., 1997).

Τύπος καλύμματος, αποτελούμενος από ένα στρώμα πηλώδους αργίλου, πάχους 60 cm και υδροπερατότητας  $4 \times 10^{-6}$  cm/sec και υποκείμενο/υπερκείμενο στρώμα άμμου, πάχους 30 cm και υδροπερατότητας  $9 \times 10^{-3}$  cm/sec εφαρμόστηκε από το Εργαστήριο Μεταλλουργίας σε πιλοτική κλίμακα ( $20 \times 20$  m<sup>2</sup>) στα θειούχα απόβλητα Λαυρίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών, η εφαρμογή του καλύμματος οδήγησε στη σημαντική μείωση της κατείσδυσης σε 1 mm/έτος σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου χωρίς την εφαρμογή καλύμματος (προσδιορισθείσα κατείσδυση: 25 mm/έτος κατά την περίοδο των έξι ετών λειτουργίας) (Mylona et al., 2003).

Ένας άλλος τύπος εναλλακτικού καλύμματος, γνωστού ως «κάλυμμα εξατμισοδιαπνοής» (evapotranspiration cover) αποτελείται από ένα ή περισσότερα στρώματα και στοχεύει στη μεγιστοποίηση της κατακράτησης υγρασίας και της διείσδυσης των ριζών. Η παρεμπόδιση της κατείδυσης των ομβρίων υδάτων στη μάζα των στερεών επιτυγχάνεται με την συγκράτηση των κατακρημνισμάτων στους πόρους του εδαφικού καλύμματος κατά την υγρή περίοδο και την απελευθέρωσή τους μέσω εξάτμισης κατά την ξηρά περίοδο (Swanson et al., 1997). Αυτός ο τύπος καλύμματος εφαρμόζεται σε περιοχές με ξηρό και ημίξηρο κλίμα.

Δεδομένου του σχετικά υψηλού κόστους της διαμόρφωσης εδαφικών και συνθετικών καλυμμάτων σε χώρους απόθεσης μεταλλευτικών αποβλήτων που συνήθως καλύπτουν μεγάλες εκτάσεις, έχει ερευνηθεί η δυνατότητα διαμόρφωσης καλύμματος με χρήση υλικών χαμηλού κόστους που είναι συνήθως διαθέσιμα στην περιοχή του μεταλλείου ή αποτελούν παραπροϊόντα άλλων διαδικασιών, όπως είναι αδρανή τέλματα εμπλουτισμού και μεταλλευτικά στείρα, σκωρίες, ιπτάμενη τέφρα κλπ.

## 2.7 Οργανικό κάλυμμα

Ένας ακόμα τρόπος ως την ασφαλή απόθεση των θειούχων αποβλήτων σχετίζεται με τη κάλυψη τους με οργανικό υλικό (κομπόστ). Στο συγκεκριμένο τύπο καλύμματος λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες δράσεις (Peppas et al., 2000):

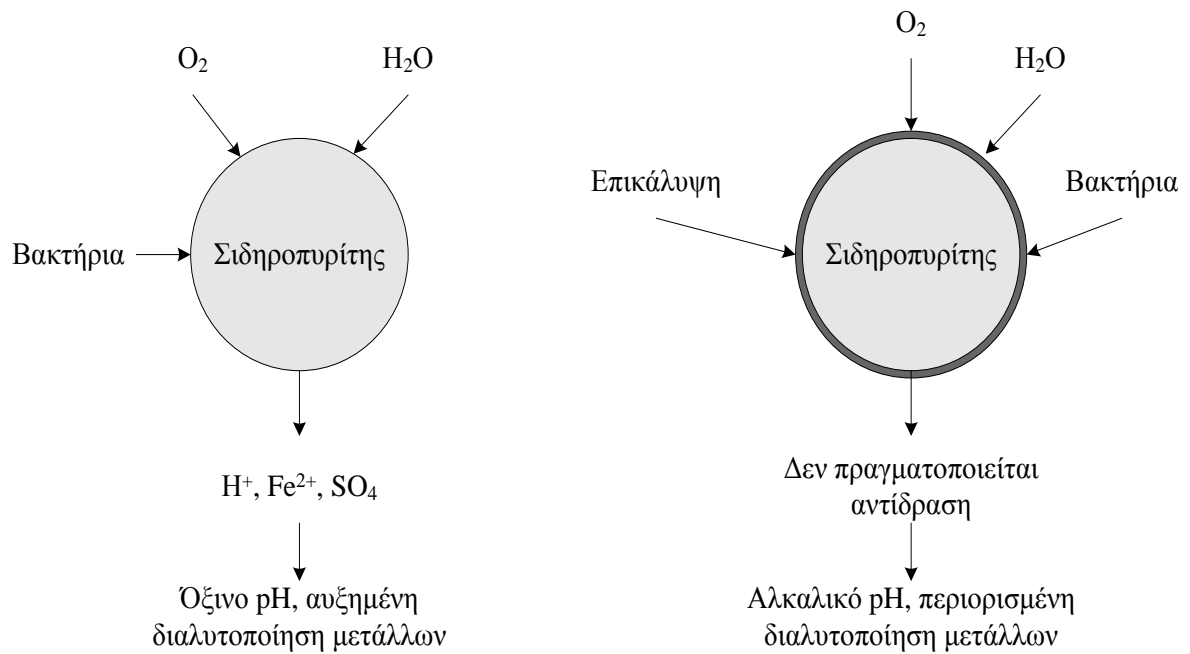
- Παρεμπόδιση της διάχυσης οξυγόνου στα απόβλητα, καθώς το στρώμα κομπόστ παραμένει κορεσμένο με νερό τουλάχιστον κατά το ήμισυ του πάχους του
- Κατανάλωση οξυγόνου, το οποίο απαιτείται για την αποσύνθεση του κομπόστ
- Παρεμπόδιση της ανάπτυξης των βακτηρίων που συμβάλλουν στην οξείδωση και την παραγωγή θειικών, λόγω της παρουσίας των προϊόντων αποσύνθεσης του κομπόστ
- Παρεμπόδιση της οξειδωτικής δράσης του τρισθενούς σιδήρου λόγω της αναγωγής του από τα οργανικά συστατικά
- Μείωση της κατείδυσης του νερού στα θειούχα απόβλητα, λόγω της χαμηλής υδροπερατότητας του συμπιεσμένου κομπόστ

Τα οργανικά καλύμματα έχει αποδειχτεί ότι μειώνουν την παραγόμενη οξύτητα, αλλά δεν μπορούν να σταματήσουν το φαινόμενο της όξινης απορροής. Κύριοι περιορισμοί περιλαμβάνουν τη διαθεσιμότητα του οργανικού υλικού, τη μακροβιότητα (τα οργανικά υλικά γίνονται ανθεκτικά στην αποσύνθεση με τη πάροδο του χρόνου) και τις κλιματικές συνθήκες, που επικρατούν στον ευρύτερο χώρο απόθεσης (INAP, 2014).

## 2.8 Επικάλυψη των κόκκων θειούχων ορυκτών

Μία από τις αναπτυσσόμενες τεχνικές ως προς την πρόληψη της παραγωγής οξύτητας και απελευθέρωσης βαρέων, τοξικών μετάλλων από τα θειούχα απόβλητα είναι η ανάπτυξη ειδικών επικαλύψεων στην επιφάνεια των κόκκων των θειούχων ορυκτών (ιδιαίτερα σιδηροπυρίτη,  $\text{FeS}_2$  και πυρροτίνη,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), οι οποίες αποτρέπουν την επαφή των θειούχων ορυκτών με τους οξειδωτικούς παράγοντες (νερό, οξυγόνο, βακτήρια). Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται η παρεμπόδιση των αυτοκαταλυόμενων χημικών ή/και βιολογικών αντιδράσεων οξείδωσης και άρα το φαινόμενο της όξινης απορροής μεταλλείων (Εικόνα 16).





**Εικόνα 16.** Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής των επικαλύψεων για την αποτροπή της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη.

Η ανάπτυξη τεχνητών επικαλύψεων (artificial coating) στην επιφάνεια των θειούχων κόκκων αποτελεί μία εκ των υπό εξέλιξη τεχνικών, που περιλαμβάνονται στο Εγχειρίδιο Αναφοράς για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές ως προς τη διαχείριση των αποβλήτων από τις μεταλλευτικές εξορυκτικές δραστηριότητες που εκπονήθηκε από το Ευρωπαϊκό Γραφείο για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχο της Ρύπανσης (European Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC Bureau) με την ενεργό συμμετοχή εκπροσώπων των κρατών μελών και της βιομηχανίας (BREF, 2009).

Εκτός από τις φωσφορικές και πυριτικές επικαλύψεις για τις οποίες θα γίνει εκτενέστατη αναφορά στις ακόλουθες ενότητες (2.9 και 2.10), άλλες δημοσιευμένες μελέτες αφορούν στην ανάπτυξη επικαλύψεων με χρήση ανόργανων φάσεων, όπως οξυ-υδροξείδια του Fe(III) (Belzile et al., 1997; Huminicki and Rimstidt, 2009), ενώσεις μαγνησίου και μαγγανίου (Glover, 2007), καθώς και οργανικών υλικών, όπως φωσφολιπίδια (Hao et al., 2009; Pierre Louis et al., 2015), χουμικά οξέα (Açai et al., 2009; Lalvani and Zhang, 1994), πολυαμίνες (Chen et al., 2006; Liu et al., 2013), οργανοσιλάνια (Diao et al., 2013; Ouyang et al., 2015), υδροξυκινολίνη (Lan et al., 2002).

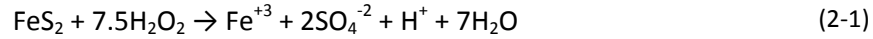
## 2.9 Φωσφορικές επικαλύψεις σε κόκκους σιδηροπυρίτη (pyrite, FeS<sub>2</sub>)

### 2.9.1 Σχηματισμός φωσφορικών επικαλύψεων σε κόκκους σιδηροπυρίτη

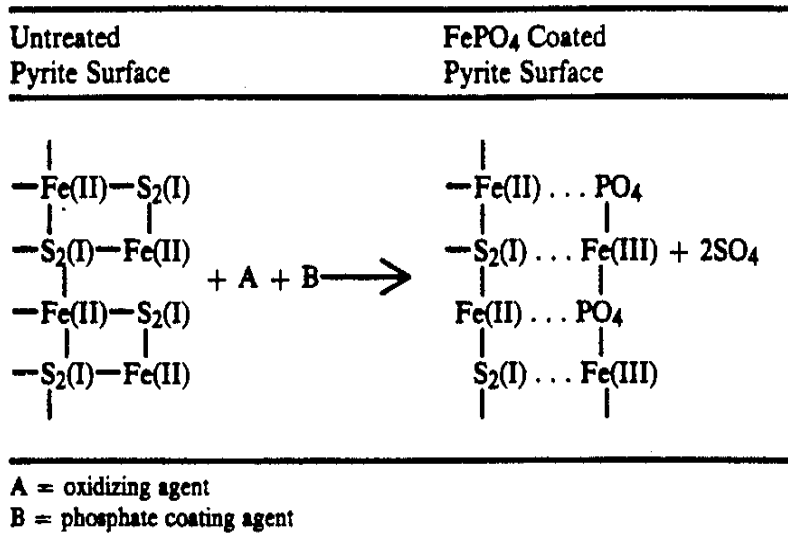
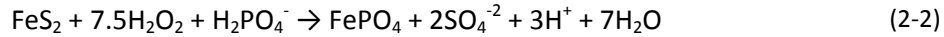
Η τεχνολογία ανάπτυξης φωσφορικής επίστρωσης πάνω σε κόκκους σιδηροπυρίτη περιλαμβάνει την κατεργασία του θειούχου μέσου με ένα διάλυμα που περιέχει έναν οξειδωτικό παράγοντα (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO, KClO) και μία φωσφορική πηγή (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) σε εύρος pH μεταξύ 4 και 6 χρησιμοποιώντας ένωση με την κατάλληλη ρυθμιστική ικανότητα, όπως το CH<sub>3</sub>COONa. Ρόλος του οξειδωτικού μέσου είναι η μερική οξείδωση του θειούχου υλικού κατά την οποία θα απελευθερωθούν θειικά ιόντα, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, και ιόντα τρισθενούς σιδήρου, Fe(III). Ο παραγόμενος σίδηρος υπό την παρουσία διαλελυμένων φωσφορικών ιόντων δεσμεύεται με αποτέλεσμα την

καταβύθιση φάσεων φωσφορικού σιδήρου και το σχηματισμό επίστρωσης στην ήδη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια (Evangelou and Huang, 1994, 1992).

Σύμφωνα με τους McKibben and Barnes (1986), η οξειδωση του FeS<sub>2</sub> από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε όξινα διαλύματα ακολουθεί τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (2-1):



Η προσθήκη φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό φάσεων φωσφορικού σιδήρου στην επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (Evangelou, 1995a, b) (Εικόνα 17):



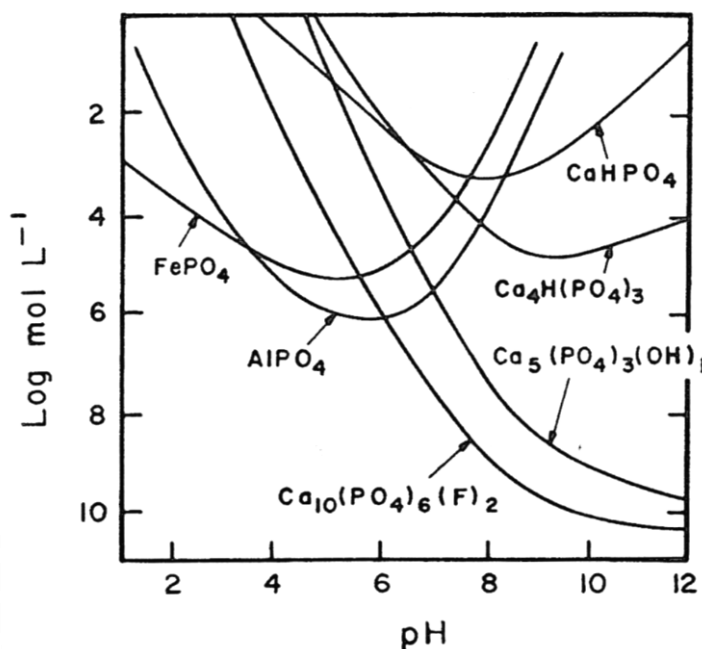
**Εικόνα 17.** Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού επίστρωσης FePO<sub>4</sub> στην επιφάνεια σιδηροπυρίτη (Evangelou and Huang, 1994).

Η ανωτέρω περιγραφείσα περιβαλλοντική τεχνολογία, σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να συγχέεται με την προσθήκη στερεών φωσφορικών υλικών (π.χ. απατίτης) σε θειούχα απόβλητα (Flynn, 1969; Kalin and Harris, 2005; Spotts and Dollhopf, 1992; Stiller et al., 1986; Ueshima et al., 2004). Η διαλυτοποίηση των φωσφορικών στερεών και η απελευθέρωση της αναγκαίας ποσότητας PO<sub>4</sub> στο νερό των πόρων για τη δέσμευση του Fe, είναι περιορισμένη ως αποτέλεσμα του σχηματισμού επίστρωσης (armoring) γύρω από τους φωσφορικούς κόκκους. Η ανάπτυξη της επίστρωσης επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργικότητα και την αποτελεσματικότητά των στερεών φωσφορικών ενώσεων (Evangelou, 1995a). Οι Mauric and Lottermoser (2011) επισήμαναν το σχηματισμό καλύτερης επίστρωσης κατά τη χρήση ευδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων (π.χ. λιπάσματα), συγκριτικά με φωσφορικά πετρώματα στο πλαίσιο πιλοτικής δοκιμής υπαίθρου.

Από τα θερμοδυναμικά δεδομένα προκύπτει ότι οι ενώσεις φωσφορικού σιδήρου καταβυθίζονται ως διακριτές φάσεις ή σχηματίζοντας συνεχή επίστρωση στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη ανάλογα με το βαθμό υπερκορεσμού της υδατικής φάσης (Evangelou, 1995a; Lindsay, 1979). Ο σχηματισμός άμορφων ή/και κρυσταλλικών φωσφορικών φάσεων αποτελεί ένα περίπλοκο φαινόμενο, το οποίο περιγράφεται από την αρχική διαλυτοποίηση του μεταλλοκατιόντος υπό την παρουσία φωσφορικών ιόντων συνοδευόμενη από φαινόμενα υδρόλυσης και καταβύθισης αδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων (Freeman, 1986). Η συγκέντρωση



των φωσφορικών ανιόντων στην υδατική φάση ελέγχεται από το pH και ειδικότερα στην όξινη περιοχή ( $\text{pH} < 5$ ), οι φωσφορικές ενώσεις του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου παρουσιάζουν υψηλότερη σταθερότητα (**Εικόνα 18**).



**Εικόνα 18.** Διαλυτότητα φωσφορικών ενώσεων μεταλλοκατιόντων σε συνάρτηση με το pH (Stumm and Morgan, 1996).

Στον **Πίνακα 4** παρουσιάζονται συνοπτικά οι δημοσιευμένες εργασίες που αφορούν την αξιολόγηση των φωσφορικών επικαλύψεων για την πρόληψη της οξείδωσης των θειούχων υλικών. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στις εργασίες αυτές και τα κυριότερα συμπεράσματα περιγράφονται στην συνέχεια.

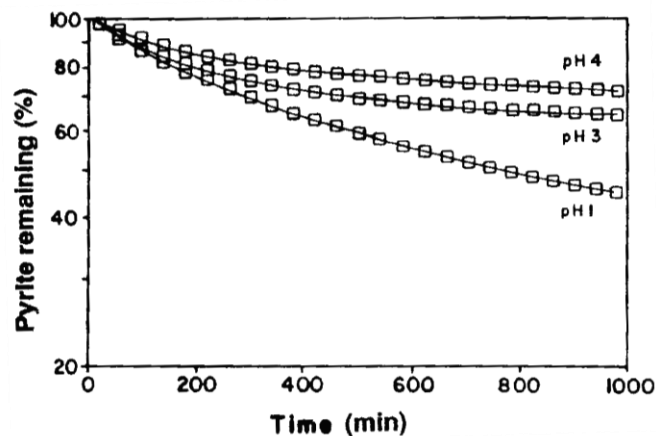
Η τεχνολογία φωσφορικής επικάλυψης αξιολογήθηκε σε μεταλλευτικά απόβλητα με μέγεθος κόκκων από 5 έως 20  $\mu\text{m}$ , που περιέχουν 6.5%  $\text{FeS}_2$ . Οι δοκιμές διενεργήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με διαλύματα, όπου η συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}_2$  κυμάνθηκε από 0.017 έως 0.173 M και η συγκέντρωση  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  από  $10^{-4}$  έως  $10^{-2}$  M. Αναφέρεται ότι αποδοτική φωσφορική επίστρωση αναπτύσσεται κατά την κατεργασία με διάλυμα που περιέχει συγκέντρωση  $10^{-3}$  M  $\text{PO}_4$ , 0.03 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  και 0.1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Το pH του διαλύματος επίστρωσης πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 5 για την καταβύθιση φωσφορικού σιδήρου, ενώ η θερμοκρασία δύναται να κυμανθεί μεταξύ 20 και 40°C (Evangelou, 1995a).

Περαιτέρω έρευνα πραγματοποιήθηκε από τον (Evangelou, 1995b) με δοκιμές σε χρωματογραφικές στήλες, ώστε να μελετηθεί η επίδραση των φωσφορικών διαλυμάτων επίστρωσης ως προς την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και ο σχηματισμός φωσφορικής επικάλυψης. Οι εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε μεταλλευτικά απόβλητα με 6.5% περιεχόμενο  $\text{FeS}_2$  (coal refuse pyritic shale) και υπέστησαν κατεργασία με διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.029, 0.073, 0.147, 0.221 M), 0.001 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.2 M NaCl σε pH 4 και 0.147 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.001 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.2 M NaCl σε pH 1, 3 και 4. Αναφέρεται ότι η φωσφορική κατεργασία (0.029 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.001 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.2 M NaCl – pH 4) περιόρισε τη διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  κατά 20% συγκριτικά με τη δοκιμή ελέγχου (0.029 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 M NaCl – pH 4).

**Πίνακας 4.** Δημοσιευμένες εργασίες σχετικές με την τεχνολογία φωσφορικών επικαλύψεων σε θειούχα υλικά.

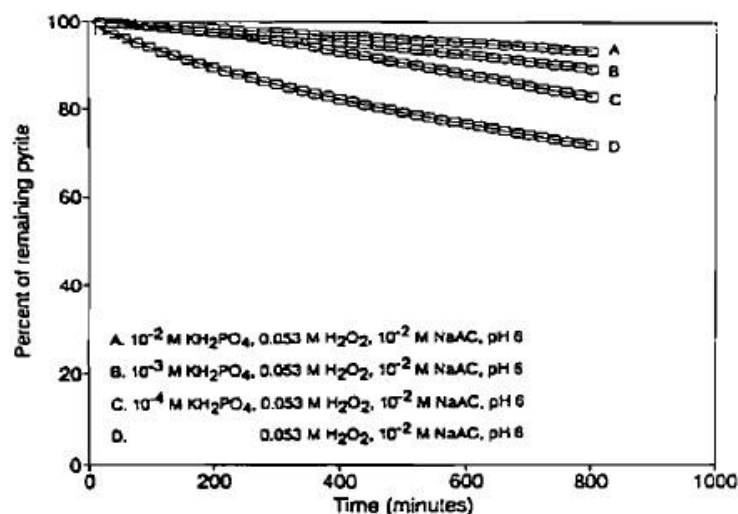
Αναφορά	Θειούχο Υλικό			Συνθήκες κατεργασίας επίστρωσης						Βαθμός Οξειδωσης (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
	Προέλευση	Περιεχόμενα θειούχα	Κοκκομετρία (μm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	PO <sub>4</sub> (M)	pH	T (°C)	Χρόνος	Είδος δοκιμής	
Nyavor and Egiebor (1995)	Inuvik, Καναδάς (καθαρός FeS <sub>2</sub> )	50% S	+850, -75	0.6	0.1	2-4	25, 40, 80	1 ώρα	Αιώρημα	Μείωση έως 40-50%
Evangelou (1995a)	Ανθρακωρυχεία, ΗΠΑ (Coal refuse pyritic shale)	6.5% FeS <sub>2</sub>	<250	0.017-0.173	0-0.01	3, 4, 5, 6	25, 40	13 ώρες	Στήλη	Μείωση έως 85-90%
Evangelou (1995b)	Ανθρακωρυχεία, ΗΠΑ (Coal refuse pyritic shale)	6.5% FeS <sub>2</sub>	<250	0.029-0.221	0.001	1,3,4	Περιβάλ.	17 ώρες	Στήλη	Μείωση έως 80%
Evangelou (1996a)	Ανθρακωρυχεία, ΗΠΑ (απόβλητα ανθρακωρυχείων)	11.5% FeS <sub>2</sub>	<250	0.018-0.159	0.0001-0.01	3, 4, 5, 6	Περιβάλ.	13 ώρες	Στήλη	Μείωση έως 92%
Fytas and Evangelou (1998)	Bouchard Hebert, Καναδάς (τέλματα FeS <sub>2</sub> )	32% S	<600	0.01-0.2	0.2-0.4	5-6	Περιβάλ.		Στήλη	Μείωση έως 75%
Harris and Lottermoser (2006a,b)	Montalbion, Αυστραλία (στείρα εξόρυξης)	1-10% S	-10000+2000	0.01-0.2	0.2-0.4	>5	Περιβάλ.	12.5 μέρες	Στήλη	Μείωση έως 80-85%
Mauric and Lottermoser (2011)	Century, Αυστραλία (στείρα εξόρυξης)	1.77% S	-30000+2000	0.01-0.5	Λίπασμα 12.5 g/L	-	Περιβάλ.	77 μέρες	Στήλη	Αύξηση έως 20%
				--	Λίπασμα		Περιβάλ.	330 μέρες	Δοκιμή υπαίθρου	Μείωση έως 50%
Ji et al. (2012)	Young-Dong, Il-Gwang, Κορέα (στείρα εξόρυξης)	1.27% S, 0.60% S	<150	0.001-0.1	0.001-0.1	6	Περιβάλ.	140 μέρες	Δοκιμή υπαίθρου	Μείωση έως 93%

Κατά τη φωσφορική κατεργασία (0.147 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.001 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.2 M NaCl) σε pH 4, 3 και 1, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη προσδιορίστηκε σε 25, 40 και 55%, αποδεικνύοντας ότι σε pH 1 δεν σχηματίζεται επίστρωση (Σχήμα 1) (Evangelou, 1995b).



Σχήμα 1. Επίδραση του pH στην οξείδωση του σιδηροπυρίτη κατά τη κατεργασία του με φωσφορικό διάλυμα (Evangelou, 1995b).

Ο Evangelou (1996a) αξιολόγησε την παρεμπόδιση οξείδωσης σε μεταλλευτικά απόβλητα με μέγεθος κόκκων ~250 μm, που περιέχουν 11.5% FeS<sub>2</sub> (Easter US coal fields) με σκοπό τη βελτιστοποίηση της τεχνολογίας επίστρωσης. Τα δείγματα υπέστησαν κατεργασία με φωσφορικά διαλύματα (0.0001-0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.018-0.159 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.01 M CH<sub>3</sub>COONa, pH 3-6). Η σταθερότητα της σχηματισθείσας επίστρωσης μελετήθηκε κατά την έκπλυση του κατεργασμένου δείγματος με οξειδωτικό διάλυμα (0.53 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 mol/L NaCl, pH 4). Η αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) πάνω από 0.053 M δε οδηγεί στην ανάπτυξη επίστρωσης μεγαλύτερου πάχους, όπως έχει αναφερθεί και από προηγούμενη έρευνα Evangelou (1995b). Τα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία επίστρωσης με διαλύματα συγκέντρωσης 0.01 mol/L PO<sub>4</sub>, 0.053 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 6 παρουσίασαν καλύτερη απόδοση ως προς την σταθερότητα του φωσφορικού καλύμματος σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς και η ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη προσδιορίστηκε σε ~5% (Σχήμα 2).



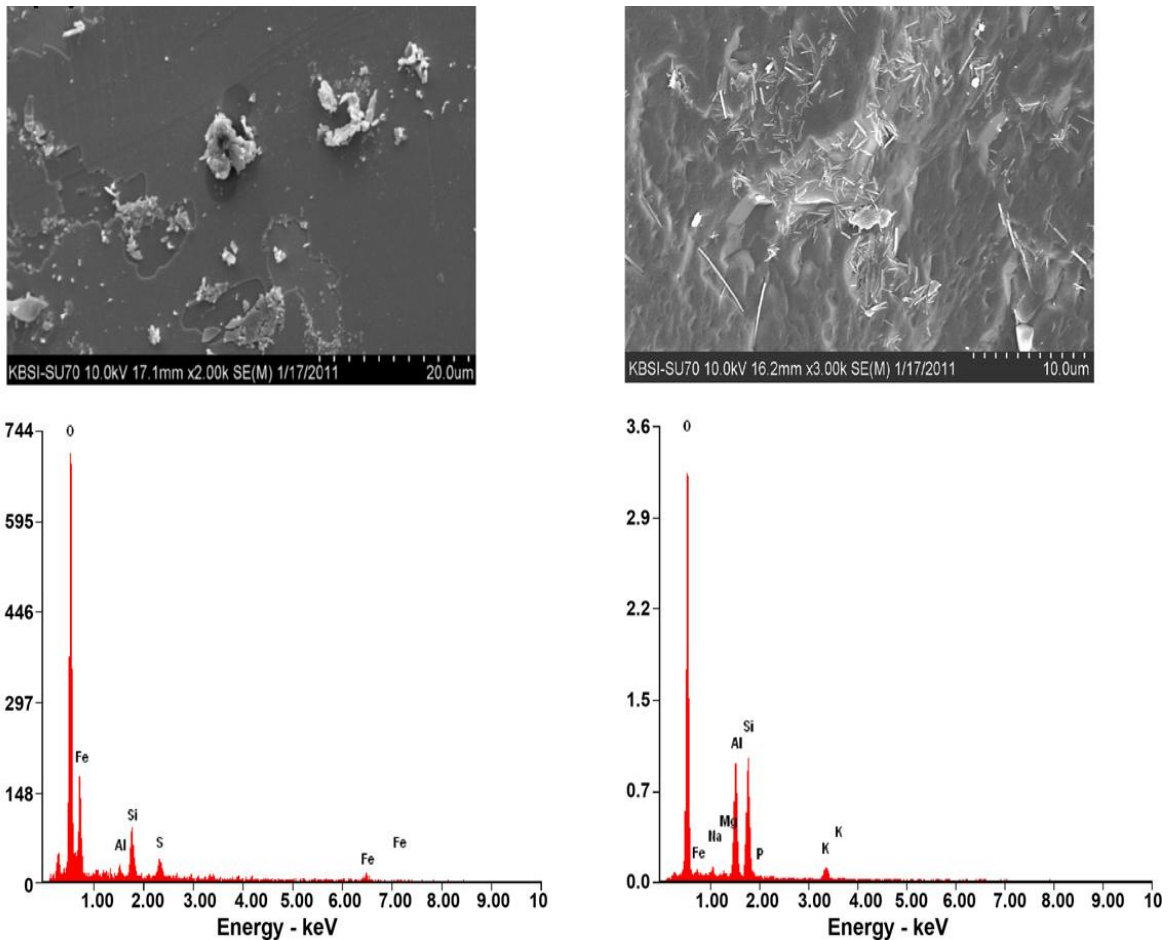
Σχήμα 2. Επίδραση της συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων ως προς την αποτελεσματικότητα της σχηματισθείσας επίστρωσης στην επιφάνεια σιδηροπυρίτη (Evangelou, 1996a).

Οι [Fytas and Evangelou \(1998\)](#) συνέχισαν την έρευνα προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η σταθερότητα της φωσφορικής επικάλυψης και επομένως του περιορισμού της οξειδωσης του σιδηροπυρίτη. Σε αυτή τη μελέτη, η τεχνολογία επίστρωσης εφαρμόστηκε σε θειούχα τέλματα με S 32% (Bouchard Hebert Mine, Canada). Τα κατεργασμένα τέλματα με φωσφορικά διαλύματα (0.2-0.4 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.01-0.2 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{pH}\sim 5.7$ ), υπέστησαν εκ νέου κατεργασία με διάλυμα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  με σκοπό το σχηματισμό συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου πάνω στο στρώμα  $\text{FePO}_4$  που επικαλύπτει τους κόκκους σιδηροπυρίτη. Το δεύτερο στάδιο κατεργασίας πραγματοποιήθηκε για να αυξηθεί η αντοχή της επικάλυψης σε μακρά κλίμακα. Η παραγόμενη επίστρωση παρεμπόδισε την οξειδωση του σιδηροπυρίτη κατά 75% σε σύγκριση με το μη κατεργασμένο δείγμα (δοκιμή ελέγχου). Απαραίτητη κρίθηκε η απομάκρυνση (με μαγνητικό διαχωρισμό) των κόκκων μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) από το θειούχο δείγμα λόγω της εκλεκτικής προτίμησης των φωσφορικών ανιόντων προς αυτούς, αντί για το σιδηροπυρίτη.

Οι [Harris and Lottermoser \(2006a, b\)](#) ήλεγξαν την εφαρμογή διαλυμάτων  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4$  σε μερικώς οξειδωμένα πολυμεταλλικά θειούχα απόβλητα (Montalbion, Australia), που περιέχουν 1-10% θειούχα ορυκτά πραγματοποιώντας δοκιμές σε στήλες καθοδικής ροής. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι η φωσφορική κατεργασία μπορεί να αναστείλει την οξειδωση των θειούχων ορυκτών και να παρεμποδίσει την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων, όπως μόλυβδος (Pb), χαλκός (Cu) και ψευδάργυρος (Zn). Ωστόσο, η εφαρμογή αυτής της τεχνικής είχε χαμηλή αποτελεσματικότητα ως προς την πρόληψη της διαλυτοποίησης του αρσενικού (As) και του αντιμονίου (Sb) σε απόβλητα, που περιέχουν στη σύνθεσή τους αρσеноπυρίτη,  $\text{FeAsS}$ , και τετραεδρίτη,  $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Η παρατήρηση των δειγμάτων με SEM/EDS έδειξε ότι ο  $\text{FeAsS}$  ήταν μερικώς επικαλυμμένος από φωσφορικές φάσεις με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζεται αισθητά η οξειδωση, ενώ αντίθετα η επίστρωση στον  $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ήταν σαφώς πιο εκτεταμένη χωρίς όμως να καλύπτεται συνολικά ο θειούχος κόκκος. Σε μεταγενέστερη μελέτη, οι [Mauric and Lottermoser \(2011\)](#) συγκρίνουν την αποτελεσματικότητα της επίστρωσης όταν τα φωσφορικά ιόντα εισάγονται στα θειούχα απόβλητα με τη μορφή στερεών ενώσεων, π.χ. φωσφορικά πετρώματα ή με τη μορφή ευδιάλυτων φωσφορικών λιπασμάτων (π.χ.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Οι δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας διεξήχθησαν σε στείρα εξόρυξης με 1.77% S. Το δείγμα υπεβλήθη σε θραύση και κοσκίνισμα για να αποκτήσει μέγεθος κόκκων μεταξύ 2 και 30 mm. Οι ανωτέρω ερευνητές αναφέρουν ότι η χρήση ευδιάλυτων φωσφορικών λιπασμάτων ήταν πιο αποτελεσματική ως προς την παρεμπόδιση της παραγόμενης οξύτητας και της διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων (Cd, Mn, Ni, Pb, Zn). Ωστόσο, όταν η τεχνική φωσφορικής επίστρωσης εφαρμόστηκε στο πεδίο (field experiments) σε αδρόκοκκα απόβλητα, η ποιότητα των εκπλυμάτων δεν βελτιώθηκε συγκριτικά με τα μη κατεργασμένα απόβλητα. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τεχνική αυτή πιθανά δεν είναι αποτελεσματική για *in situ* εφαρμογή σε αδροκοκκώδη απόβλητα. Οι ανωτέρω ερευνητές επισήμαναν τη σημασία της συγκέντρωσης του οξειδωτικού παράγοντα, έναντι της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα και του βαθμού υπερκορεσμού της υδατικής φάσης.

Οι [Ji et al. \(2012\)](#) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ως μέσο επίστρωσης σε απόβλητα από ανθρακωρυχείο με περιεχόμενο ποσοστό σε S ίσο με 1.27% (Young-Dong mine, Gangneung, Korea) και μεταλλείο χρυσού με 0.60% S (Il-Gwang mine, Busan, Korea) για να αναστείλουν την παραγωγή οξύτητας. Στο πλαίσιο των δοκιμών εργαστηριακής κλίμακας εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα διαλυμάτων με 0.001-0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.001-0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$  και 0.001-0.1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  σε λειοτριβημένα δείγματα. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και

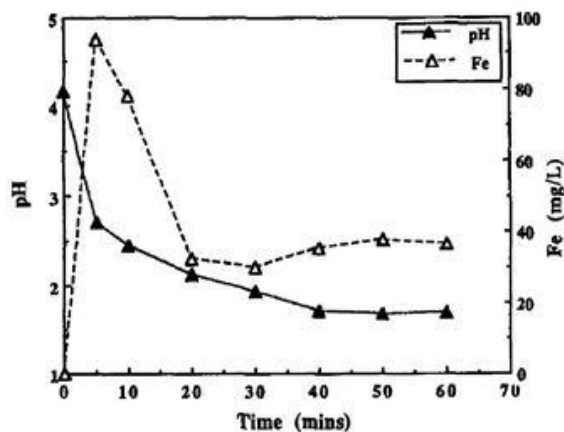
στα δύο μεταλλευτικά απόβλητα είχαν ως αποτέλεσμα τη μείωση των διαλυμένων  $\text{SO}_4^{-2}$  κατά 71-93% σε σύγκριση με τις δοκιμές ελέγχου. Από τη πιλοτική δοκιμή πεδίου (field scale pilot test) που διεξήχθη σε απόβλητα με μέγεθος κόκκων 150  $\mu\text{m}$  από το μεταλλείο χρυσού, προέκυψε ότι η εφαρμογή της τεχνικής φωσφορικής επικάλυψης μείωσε την παραγωγή θειικών ανιόντων κατά 93% (μετά την 34 ημέρα) και ελαχιστοποίησε την διαλυτοποίηση του Cu και του Mn σε συγκεντρώσεις κάτω από 0.05 mg/L. Η μελέτη των αποβλήτων από το μεταλλείο χρυσού πριν και μετά τη φωσφορική κατεργασία με SEM/EDS επιβεβαίωσε το σχηματισμό επίστρωσης φωσφορικού σιδήρου με συμμετοχή καλίου, νατρίου και μαγνησίου. Η σημειακή μικροανάλυση του κατεργασμένου δείγματος με EDS παρουσίασε μείωση ως προς το S από 4.65% σε 0%, το O από 61.88% σε 53.91%, το Fe από 21.95% σε 4.60%. Επίσης, προσδιορίστηκε αύξηση της % συμμετοχής του Al από 2.81% σε 16.53%, του Si από 8.70 σε 18.31%, του K από 0% σε 4.70% και του P από 0% σε 0.70% (**Εικόνα 19**).



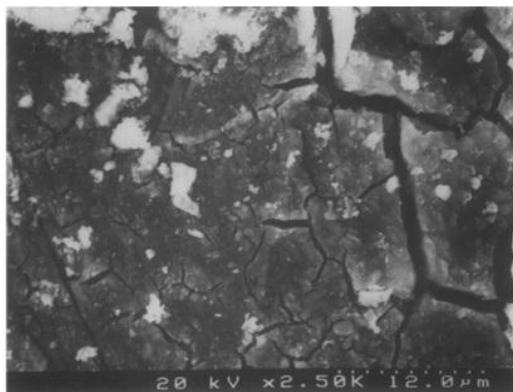
**Εικόνα 19.** Παρατήρηση με SEM θειούχου απόβλητου από τη μεταλλευτική θέση Il-Gwang και σημειακή μικροανάλυση με EDS. Αριστερά απεικονίζεται το μη κατεργασμένο δείγμα και δεξιά, μετά τη φωσφορική κατεργασία (Ji et al., 2012).

Οι Nyavor and Egiebor (1995) διερεύνησαν την ανάπτυξη φωσφορικής επίστρωσης σε δείγμα σιδηροπυρίτη (Inuvik, Yukon, Canada) με 50% S, καθώς και της σταθερότητας των επικαλύψεων που σχηματίστηκαν. Η πειραματική μεθοδολογία επίστρωσης βασίστηκε στην κατεργασία του σιδηροπυρίτη με διάλυμα από 0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  και 0.6 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε συνθήκες θερμοκρασίας 25, 40 και 80°C. Οι δοκιμές διενεργήθηκαν σε κυλινδρικό γυάλινο αντιδραστήρα (cylindrical glass reactor).

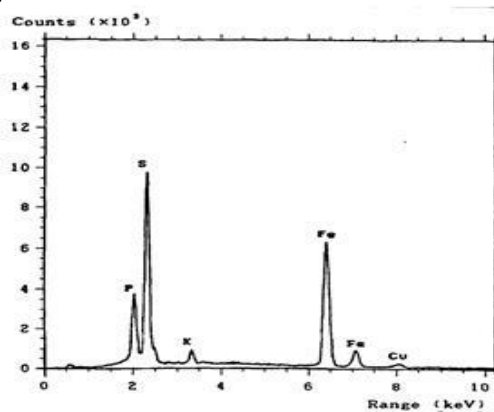
Στους 40°C, ήταν δυνατόν να διακριθούν τρία στάδια. Το 1<sup>ο</sup> στάδιο λαμβάνει χώρα στα πρώτα 5 λεπτά και συνδέεται με τη διαλυτοποίηση του σιδήρου προς την υδατική φάση, εν συνεχεία ακολουθεί η καταβύθιση του φωσφορικού σιδήρου (2<sup>ο</sup> στάδιο) και τελικά (3<sup>ο</sup> στάδιο) επέρχεται η σταθεροποίηση της τιμής του pH και της συγκέντρωσης του σιδήρου (**Εικόνα 20α**). Παρόμοια εξελίσσονται και τα πειράματα στους 25 και 80°C με τη διαφορά ότι στους 40°C σχηματίζεται επικάλυψη μεγαλύτερου πάχους συγκριτικά με τα πειράματα στους 25°C. Σύμφωνα με τους [Nyavor and Egiebor \(1995\)](#), οι παρατηρούμενες ρηγματώσεις σε μικροκλίμακα αποδεικνύουν ότι μία μεγαλύτερου πάχους επικάλυψη φωσφορικού σιδήρου σχηματίζεται με αύξηση της θερμοκρασίας (**Εικόνα 20β, γ**).



(α)



(β)



(γ)

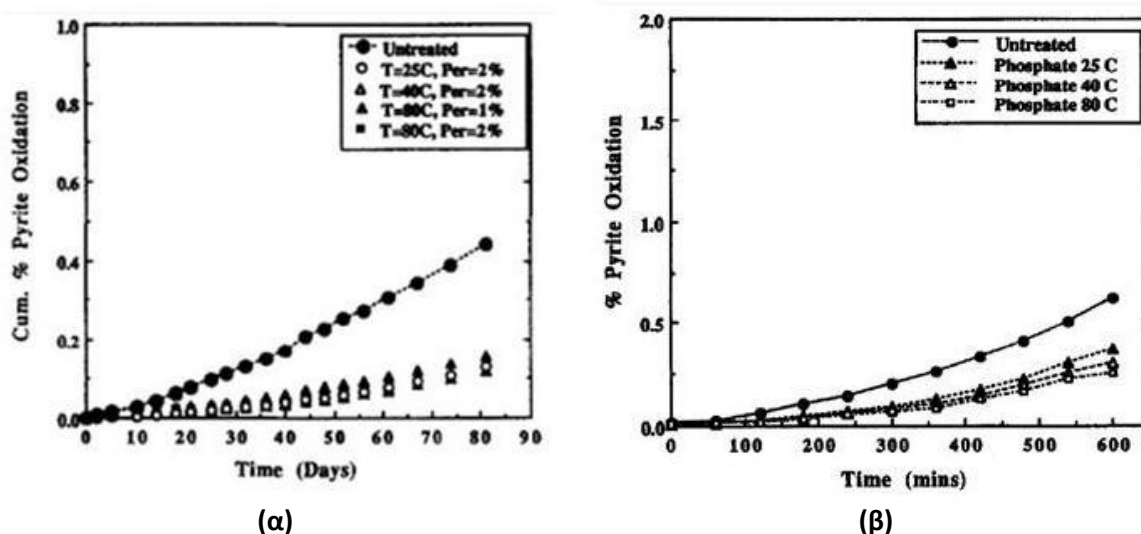
**Εικόνα 20.** (α) Μεταβολή του pH και της συγκέντρωσης Fe συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας σιδηροπυρίτη με φωσφορικό διάλυμα (0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.6 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ), (β) Μικροφωτογραφία φωσφορικής επικάλυψης και (γ) Σημειακή μικροανάλυση με EDS ενός κατεργασμένου κόκκου ([Nyavor and Egiebor, 1995](#)).

Η σταθερότητα των παραγόμενων φάσεων φωσφορικού σιδήρου στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη μελετήθηκε με δοκιμές σε στήλες επιταχυνόμενης οξείδωσης (accelerated oxidation columns) με διάλυμα 0.3 και 0.6 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , συνολικής διάρκειας 81 ημερών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η οξείδωση των φωσφορικά κατεργασμένων δειγμάτων σε 25, 40 και 80°C ήταν μειωμένη κατά 69, 71 και 73% συγκριτικά με τη δοκιμή ελέγχου (μη κατεργασμένος  $\text{FeS}_2$ ). Η μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  από 0.6 σε 0.3 M στους 80°C είχε ως αποτέλεσμα τη μικρή αύξηση του ποσοστού της οξείδωσης από 0.11 σε 0.14%. Σε σύγκριση με το



δείγμα αναφοράς, διαπιστώθηκε μία μείωση του ρυθμού οξείδωσης κατά 75% μετά από 81 ημέρες (Σχήμα 3α).

Η περαιτέρω μελέτη ως προς την οξειδωτική σταθερότητα των φωσφορικών επικαλύψεων συνεχίστηκε σε αυτόκλειστο σύστημα σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και μερικής πίεσης οξυγόνου. Με συνθήκες διεξαγωγής της δοκιμής  $T=60^{\circ}\text{C}$  και  $P_{\text{O}_2}=200$  psi, διαπιστώθηκε ότι μετά από 600 λεπτά (10 ώρες) το ποσοστό της οξείδωσης του μη κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (δοκιμή αναφοράς) ανέρχεται 0.62%, ενώ 0.36, 0.30 και 0.25% υπολογίζεται το ποσοστό της οξείδωσης για τα δείγματα κατεργασμένο με διάλυμα επίστρωσης στους 25, 40 και  $80^{\circ}\text{C}$ , αντίστοιχα (Σχήμα 3β). Τελικά αποδεικνύεται ότι η ανάπτυξη ρηγματώσεων στη φωσφορική επικάλυψη με άνοδο της θερμοκρασίας του διαλύματος επίστρωσης (έως τους  $80^{\circ}\text{C}$ ) μειώνει την αποτελεσματικότητά της, παρά το γεγονός ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση φωσφορικών από την υδατική φάση και μεγαλύτερου πάχους επιστρώσεις.

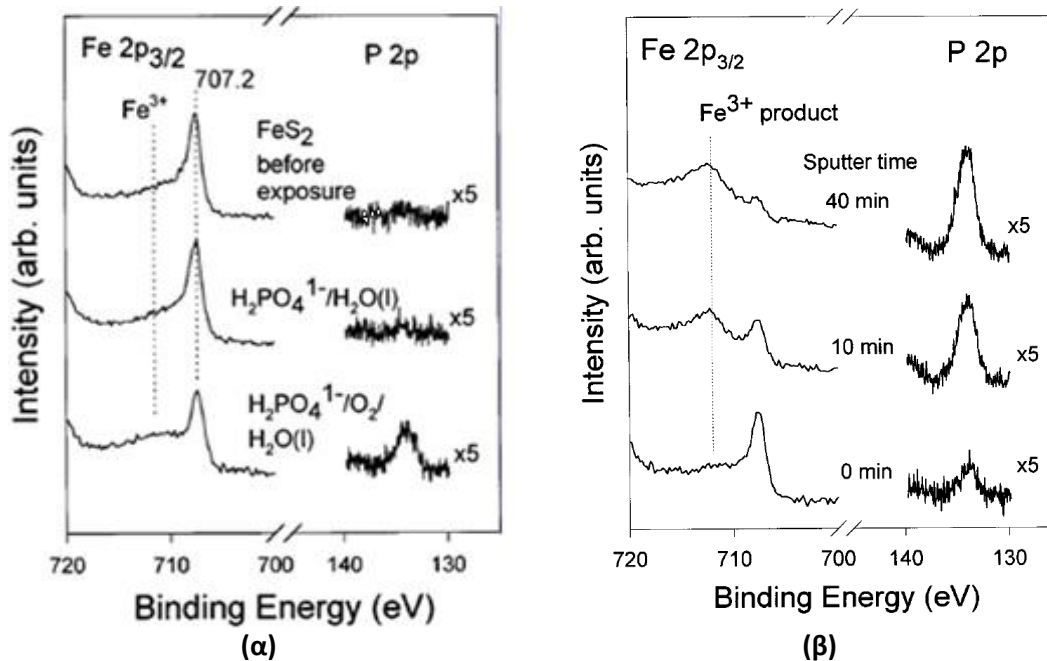


Σχήμα 3. α) Οξείδωση του σιδηροπυρίτη με χρήση  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.3 και 0.6 M πριν και μετά τη φωσφορική κατεργασία σε δοκιμές, β) Οξείδωση σε αυτόκλειστο σύστημα μη κατεργασμένου και κατεργασμένου σιδηροπυρίτη,  $T=60^{\circ}\text{C}$  και  $P_{\text{O}_2}=200$  psi (Nyavor and Egiebor, 1995).

Οι Elsetinow et al. (2001) περιέγραψαν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια (100) καθαρού σιδηροπυρίτη κατά την κατεργασία με φωσφορικό διάλυμα ( $50 \text{ mM NaH}_2\text{PO}_4$ ) υπό την παρουσία (και μη) διαλελυμένου  $\text{O}_2$  σε εύρος pH από 3 έως 6. Η διερεύνηση της διεπιφάνειας στερεού-υγρού με XPS σε pH 3 απέδειξε ότι η παρουσία φωσφορικών ιόντων στην υδατική φάση δεν έχει καμία επίδραση ως προς τον περιορισμό της οξείδωσης. Σε  $\text{pH}>5$ , τα φάσματα P 2p έδειξαν ότι τα φωσφορικά ανιόντα προσροφώνται προτιμητέα και αμετάκλητα στις δευτερογενείς φάσεις του τρισθενούς σιδήρου, οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη και περιγράφονται στα φάσματα Fe  $2p_{3/2}$  από την κορυφή στα 711 eV. Δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα ρόφησης των φωσφορικών ιόντων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε ανοξικές συνθήκες (Σχήμα 4α). Η επιφανειακή συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων είναι συνάρτηση της ποσότητας των δευτερογενών οξειδωμένων φάσεων, όπως προέκυψε κατά την παρατήρηση των φασμάτων Fe  $2p_{3/2}$  και P 2p (Σχήμα 4β).

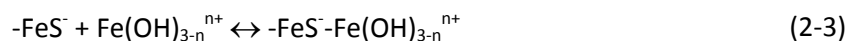
Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η παρουσία φωσφορικών ιόντων στην υδατική φάση δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη οξειδίων/υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου στο αρχικό

στάδιο της οξειδωσης, αλλά η παρουσία των δευτερογενών αυτών φάσεων είναι ουσιώδεις για την προσρόφηση, η οποία είτε: α) παρεμποδίζει την προσρόφηση μοριακού O<sub>2</sub> ή β) τροποποιεί την επιφανειακή ηλεκτρονική δομή, εμποδίζοντας την μεταφορά ηλεκτρονίων και τελικά περιορίζεται η επιφανειακή οξειδωση. Η ισχυρή προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων σε επιφανειακές θέσεις οξειδίων και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές (Davies and Kent, 1990).



**Σχήμα 4.** Φάσματα Fe 2p<sub>3/2</sub> και P 2p για την επιφάνεια {100} FeS<sub>2</sub> α) μετά την αντίδραση με μη οξυγονωμένα και οξυγονωμένα φωσφορικά διαλύματα (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> και O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> αντίστοιχα) σε pH 5, β) για αντίδραση με οξυγονωμένα φωσφορικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (Elsetinow et al., 2001).

Παρά την αδυναμία παρατήρησης φωσφορικών ενώσεων με χρήση XPS σε pH 3, έρευνες έχουν αποδείξει ότι η παρουσία σιδήρου καθιστά την επιφάνεια του σιδηροπυρίτη θετικά φορτισμένη σε pH 3, επιτρέποντας τη μερική ρόφηση ανιόντων, π.χ. φωσφορικών (Bebie et al., 1998; Bebié and Schoonen, 1999). Ακόμα και σε όξινες συνθήκες (pH~1.5) είναι δυνατή η μερική ρόφηση ανιόντων στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη, αφού θετικά φορτισμένα ιόντα σιδήρου, π.χ. Fe(OH)<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, προσροφώνται ως αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών αντιδράσεων με αρνητικά φορτισμένες μονάδες -FeS<sup>-</sup> σχηματίζοντας επιφανειακά σύμπλοκα και προσδίδοντας θετικό επιφανειακό φορτίο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Fornasiero et al., 1992):

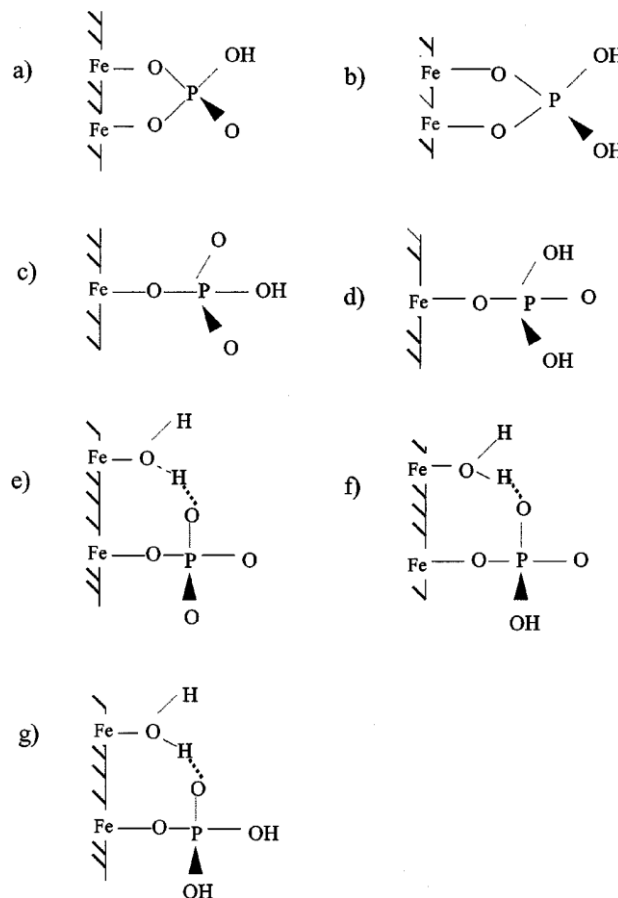


### 2.9.2 Ρόφηση φωσφορικών ιόντων σε σιδηροξείδια

Οι Arai and Sparks (2001) μελέτησαν τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων και τους μηχανισμούς της στη διεπιφάνεια σιδηροϋδρίτη-νερού συναρτήσει του pH και της ιοντικής ισχύος (I) με χρήση FTIR. Η κατεργασία εναιωρήματος FeOOH πραγματοποιήθηκε με διάλυμα αρχικής P 0.7 mmol σε εύρος pH 3 έως 11 με προσθήκη 0.1 M HCl ή NaOH. Η ιοντική ισχύς ήταν 0.01, 0.1 και 0.8 M NaCl. Οι δοκιμές διεξήχθησαν υπό ανάδευση (150 rpm) για 24 ώρες και T=25°C. Τα πειραματικά δεδομένα απέδειξαν ότι η προσρόφηση μειώνεται, καθώς η τιμή του pH αυξάνει από 3.5 σε 9.5.



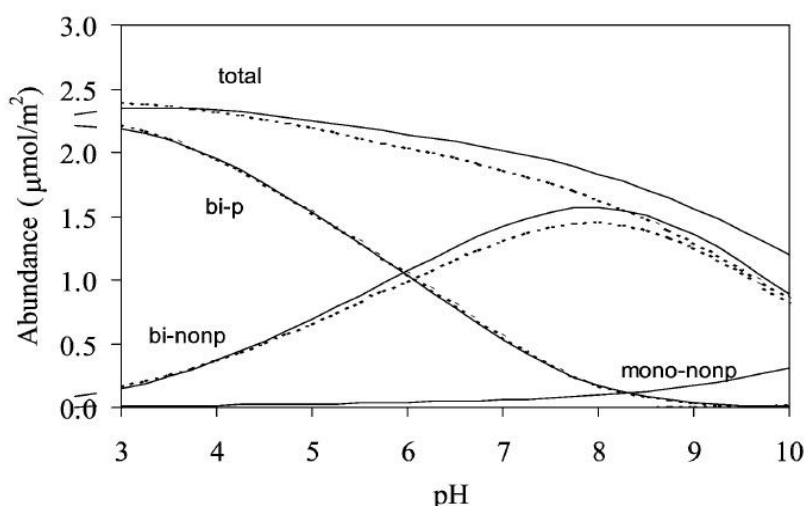
Επίσης, η προσρόφηση είναι ανεξάρτητη των μεταβολών της ιοντικής ισχύς για εύρος pH 4.5-7.5 παρουσιάζοντας μικρή αύξηση με αύξηση της ιοντικής ισχύς από  $I=0.01$  σε 0.8 για  $pH>7.5$ . Σε  $pH>7.5$  οι ανωτέρω ερευνητές προτείνουν την ανάπτυξη στην επιφάνεια μη πρωτονιωμένων, διδοντικών διπύρηνων συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας τύπου  $=Fe_2PO_4$  (nonprotonated, bidentate binuclear species) με τη συγκέντρωση P ανά μονάδα επιφάνειας του στερεού να προσδιορίζεται ίση με  $0.38 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Σε εύρος pH 4-6 αναπτύσσονται πρωτονιωμένα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (protonated inner-sphere complexes) του φωσφόρου υπό την παρουσία δεσμών υδρογόνου με τη συγκέντρωση P ανά μονάδα επιφάνειας να κυμαίνεται μεταξύ 0.38 και  $2.69 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Επιπροσθέτως, σε  $pH<7.5$  προτείνεται και η παρουσία μη πρωτονιωμένων, μονοσχιδών (monodentate), μονοπυρηνικών (mononuclear) συμπλόκων υπό την παρουσία δεσμών υδρογόνου (**Εικόνα 21**).



**Εικόνα 21.** Πιθανοί διαμορφώσεις πρωτονιωμένων φωσφορικών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας στη διεπιφάνεια σιδηροϋδρίτη (ferrihydrite)-νερού. a) μη πρωτονιωμένο διδοντικό, μονοπυρηνικό (C1), b) διπρωτονιωμένο διδοντικό μονοπυρηνικό, c) μονο-πρωτονιωμένο, μονοδοντικό μονοπυρηνικό (C1), e) μη πρωτονιωμένο, μονοδοντικό, μονοπυρηνικό με  $H^+$  δεσμευμένα από τις ομάδες  $OH^-$  του σιδηροϋδρίτη (C1), f) Μη πρωτονιωμένα, μονοπρωτονιωμένο, μονοδοντικό με  $H^+$  δεσμευμένα από τις ομάδες  $OH^-$  του σιδηροϋδρίτη (C1), g) δι-πρωτονιωμένο μονοδοντικό μονοπυρηνικό με  $H^+$  δεσμευμένα από τις ομάδες  $OH^-$  του σιδηροϋδρίτη (C1) (Arai and Sparks, 2001).

Τα χαρακτηριστικά μίας καλά κρυσταλλωμένης επιφάνειας συνθετικού υδροξειδίου του Fe(III) ( $\alpha\text{-FeOOH}$ , γκαιτίτης) κατά τη ρόφηση φωσφορικών ανιόντων έχουν μελετηθεί με βάση καμπύλη τιτλοδότησης οξέος-βάσεως ως προς την ιδιότητα της ηλεκτροφόρησης και τις ισόθερμες

προσρόφησης σε διαφορετικές τιμές pH και συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη από τους [Antelo et al. \(2005\)](#). Όπως προέκυψε από την πειραματική διαδικασία, η επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος έχει ως αποτέλεσμα υψηλά ποσοστά ρόφησης σε όξινα υδατικά για τις εξεταζόμενες τιμές ιοντικής ισχύος. Αντίστοιχα, χαμηλή ρόφηση παρατηρήθηκε σε βασικά υδατικά διαλύματα με χαμηλές τιμές ιοντικής ισχύος. Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το λογισμικό CD-Music και επιβεβαιώθηκε η καλή προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στα θεωρητικά δεδομένα. Κατά τους ανωτέρω ερευνητές, η παρουσία των ροφημένων φωσφορικών ιόντων σχετίζεται με τρία επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (μονοδοντικού μη-πρωτονιωμένου, διδοντικού μη-πρωτονιωμένου και διδοντικού πρωτονιωμένου), όπως απεικονίζεται και ακολούθως (**Σχήμα 5**).



**Σχήμα 5.** Γραφική απεικόνιση των συμπλόκων που αναπτύσσονται μεταξύ φωσφορικών ανιόντων και FeOOH συναρτήσει του pH, σύμφωνα με το λογισμικό CD-MUSIC (Ενιαία γραμμή: 0.1 M KNO<sub>3</sub>, διακεκομμένη γραμμή: 0.01 M KNO<sub>3</sub>), για συγκέντρωση φωσφορικών ανιόντων ίση με 0.4 M ([Antelo et al., 2005](#)).

Περαιτέρω έρευνα για τη μελέτη των θέσεων και τρόπων προσρόφησης των φωσφορικών ανιόντων σε τρία οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου (γκαιτίτη, α-FeOOH, ακαγκανειίτη, β-FeOOH και λεπιδοκροκίτη, γ-FeOOH), παρασκευασθέντα εργαστηριακά, συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης των φωσφορικών ανιόντων πραγματοποιήθηκε από τους [Kim et al. \(2011\)](#). Στα πλαίσια της ανωτέρω έρευνας έλαβαν χώρα μακροσκοπικά πειράματα σε εύρος pH 3-11 και συγκέντρωσης 0.1-50 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> σε λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 500 L/kg υπό συνθήκες ανάδευσης (για να αποφευχθεί η δυνητική καταβύθιση ενώσεων φωσφορικού σιδήρου). Η ποσότητα των προσροφημένων φωσφορικών ιόντων σε pH 5 αυξάνει με αύξηση της αρχικής φωσφορικής συγκέντρωσης από 0.1 σε 3 mM στο διάλυμα. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ειδική επιφάνεια του εκάστοτε υδροξειδίου του σιδήρου. Επίσης, η προσροφημένη ποσότητα φωσφορικών ιόντων μειώνεται με αύξηση του pH (για πειράματα διενεργηθέντα με 1 mM PO<sub>4</sub>), ειδικότερα πάνω από pH 7 λόγω των ηλεκτροστατικών απωθήσεων. Εν συνεχεία η μελέτη των υπολειμματικών στερεών με <sup>31</sup>P NMR στερεάς κατάστασης απέδειξε την ύπαρξη κορυφών που επιβεβαιώνουν το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας υποδεικνύοντας την παρουσία Fe(III)-O-P ομοιοπολικών δεσμών. Η σύνδεση των φωσφορικών ιόντων πραγματοποιείται με δύο άτομα οξυγόνου σε όλες τις εξετασθείσες συνθήκες και επιφάνειες υδροξειδίων.

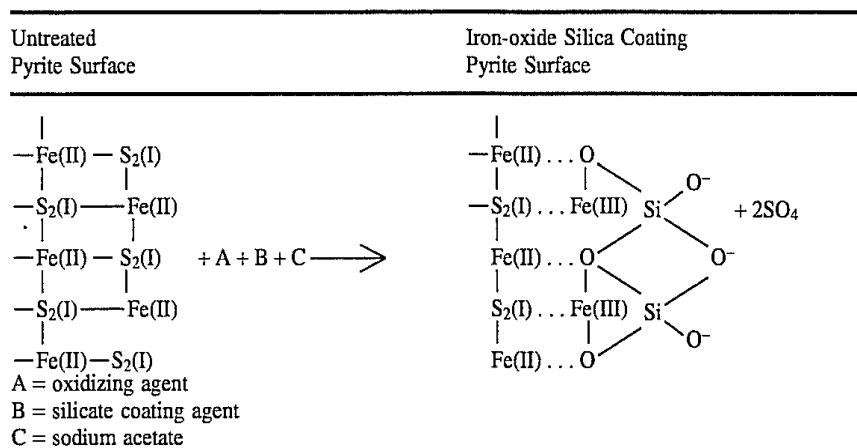
## 2.10 Πυριτική επικάλυψη σε κόκκους σιδηροπυρίτη (pyrite, FeS<sub>2</sub>)

### 2.10.1 Ανάπτυξη επίστρωσης με διαλύματα Si υπό την παρουσία ή μη οξειδωτικού μέσου

Ο σχηματισμός τεχνητής επίστρωσης πυριτικής σύστασης πάνω στην επιφάνεια κόκκων σιδηροπυρίτη αποτελεί μία ακόμα τεχνολογική εφαρμογή προς την κατεύθυνση της παρεμπόδισης της επιφανειακής οξείδωσης, η οποία συνοδεύεται από παραγωγή οξύτητας και απελευθέρωση βαρέων, τοξικών μετάλλων και μεταλλοειδών προς το περιβάλλον.

Το πυρίτιο είναι το πλέον άφθονο χημικό στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης, μετά το οξυγόνο, αγγίζοντας μία περιεκτικότητα της τάξης των 29.5% κ.β. (O'Neill, 1994). Το γεγονός αυτό προσδίδει στο πυρίτιο μία πιο φιλική περιβαλλοντικά όψη ως προς την επίτευξη σχηματισμού επιστρώσεων στο πλαίσιο της διαχείρισης θειούχων αποβλήτων.

Η τεχνική αυτή περιορισμού της οξείδωσης μελετήθηκε αρχικά σε σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη (πολύμορφο FeS<sub>2</sub>) από τον Evangelou (1996b). Η κατεργασία του θειούχου δείγματος πραγματοποιείται με ένα διάλυμα επίστρωσης (coating solution), το οποίο αποτελείται από ένα οξειδωτικό μέσο (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO, KClO ή μείξη αυτών) και μία πηγή ιόντων πυριτίου (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), ρυθμισμένο σε pH 4-6 (προτιμητέα κατά τον ανωτέρω ερευνητή σε pH 5) με οξικό νάτριο (CH<sub>3</sub>COONa). Κατά τα πρώτα στάδια της κατεργασίας, η επιφάνεια του σιδηροπυρίτη υπόκειται σε οξείδωση (λόγω της παρουσίας του οξειδωτικού μέσου) απελευθερώνοντας δισθενή σίδηρο και θειούχες ρίζες στην υδατική φάση, οι οποίες εν συνεχεία οξειδώνονται περαιτέρω προς Fe(III) και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Η υδρόλυση και καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου οδηγεί στο σχηματισμό άμορφων έως πτωχά κρυσταλλωμένων οξυ-υδροξειδίων του Fe(III) και πάνω σε αυτά προσροφώνται τα διαλυμένα πυριτικά ιόντα (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) δημιουργώντας ένα επιφανειακό υμένιο, που αποτρέπει την περαιτέρω επιφανειακή οξείδωση του σιδηροπυρίτη (Εικόνα 22).



**Εικόνα 22.** Σχηματική αναπαράσταση ως προς το σχηματισμό επίστρωσης δομημένης από οξυ-υδροξειδίων του Fe(III) και οξειδίων-υδροξειδίων του πυριτίου στην επιφάνεια σιδηροπυρίτη (Evangelou, 1996b).

Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη κατά την προσθήκη πυριτικών ιόντων στο διάλυμα επίστρωσης περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση (Kang et al., 2015):



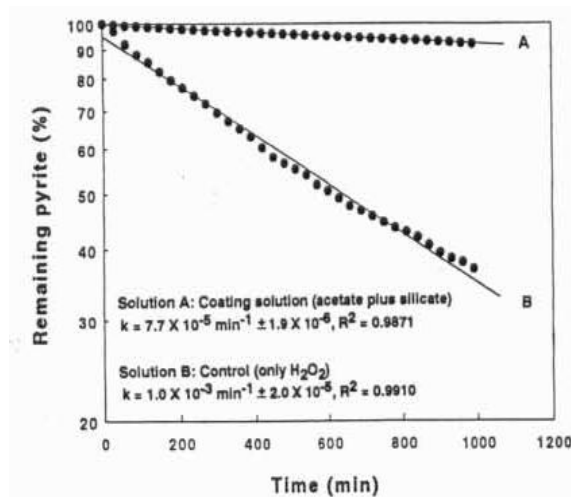
Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5) παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που αφορούν την διερεύνηση της τεχνολογίας των πυριτικών επικαλύψεων σε θειούχα υλικά.

**Πίνακας 5.** Δημοσιευμένες εργασίες σχετικές με την τεχνολογία πυριτικών επικαλύψεων σε θειούχα υλικά.

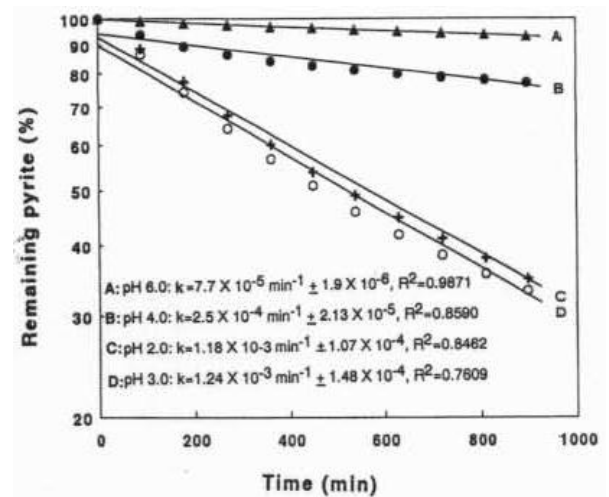
Αναφορά	Θειούχο Υλικό			Συνθήκες κατεργασίας επίστρωσης						Βαθμός Οξειδωσης ( $\text{SO}_4^{-2}$ )
	Προέλευση	Περιεχόμενα θειούχα	Κοκκομετρία ( $\mu\text{m}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ (M)	Si (mM)	pH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Χρόνος	Είδος δοκιμής	
Zhang and Evangelou (1998)	Δυτική Πενσυλβάνια, ΗΠΑ (coal refuse pyritic shale)	32% S		0.145	0-1.8	2, 3, 4, 6	Περιβάλ.	17 ώρες	Στήλη	Μείωση έως 80%
Evangelou (2001)	Ανθρακωρυχεία, ΗΠΑ (δείγματα $\text{FeS}_2$ )	6.5% S	>250	0.035	1.07	5-6	Περιβάλ.	13 ώρες	Στήλη	Μείωση έως 85%
Kargbo and Chatterjee (2005)	Περού (καθαρός $\text{FeS}_2$ )	50% S	<200	0.145	0-18	2, 4, 5, 6	Περιβάλ.	12 ώρες	Στήλη	Δεν γίνεται αναφορά σε $\text{SO}_4^{-2}$
Bessho et al. (2011)	Yanahara, Ιαπωνία (καθαρός $\text{FeS}_2$ )	50% S	<50	0	0-83	3, 5, 7, 9, 11	Περιβάλ.	6 ώρες	Αιωρήματα	Δεν γίνεται αναφορά σε $\text{SO}_4^{-2}$
Kang et al. (2015)	Νότια Κορέα (Στείρα εξόρυξης)	0.89% S	<150	0.1	50-200	6-7	Περιβάλ.	449 ημέρες	Δοκιμή υπαίθρου	Μείωση έως 97%

Η ανάπτυξη της πυριτικής επίστρωσης διερευνήθηκε με τους [Zhang and Evangelou \(1998\)](#) να διεξάγουν πειράματα επίστρωσης σε σιδηροπυρίτες από ανθρακωρυχεία της δυτικής Πενσυλβάνια (Η.Π.Α.). Ο  $\text{FeS}_2$  διαχωρίστηκε από τα δείγματα του άνθρακα και το τελικό θειούχο υλικό περιείχε 30% S. Κατά την πειραματική διαδικασία μελετήθηκε ο σχηματισμός επίστρωσης από οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου και οξείδια/υδροξείδια του πυριτίου. Οι δοκιμές διενεργήθηκαν σε χρωματογραφικές στήλες διαμέτρου 10 mm και με ρυθμό ροής 0.43 mL/min υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Στη πρώτη σειρά δοκιμών, το διάλυμα επίστρωσης αποτελείτο από 0.145 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.1 M NaCl, 0.01 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  και 0.0018 M Si σε pH 6, ενώ η δοκιμή ελέγχου πραγματοποιήθηκε με διάλυμα από 0.145 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.1 M NaCl με pH 6. Η δεύτερη σειρά δοκιμών αποβλέπει στη μελέτη της επίδρασης του pH και πραγματοποιήθηκαν με διαλύματα 0.145 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.1 M NaCl, 0.01 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  και 0.0018 M Si σε pH 2, 3, 4 και 6. Η επίδραση του Si στο διάλυμα επίστρωσης σε χαμηλό pH μελετήθηκε με διαλύματα 0.145 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.1 M NaCl σε pH 2 υπό τη παρουσία και μη 0.0018 M Si.

Τα πειραματικά αποτελέσματα από την πρώτη σειρά δοκιμών έδειξαν ότι κατά τη κατεργασία με το διάλυμα επίστρωσης, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη περιορίστηκε στο 10%, συγκριτικά με τη δοκιμή ελέγχου όπου οξείδωθηκε το 65% του συνολικού θειούχου μέσου μετά από χρόνο 1000 λεπτών (**Σχήμα 6α**). Από τη μελέτη επίδρασης του pH διαπιστώνεται ότι κατά τη κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης σε pH 2 και 3 οξειδώνεται ~70% του σιδηροπυρίτη. Για διάλυμα επίστρωσης με pH 4.0 και 6.0 οξειδώθηκε ποσοστό σιδηροπυρίτη της τάξης του 20% και 5%, αντίστοιχα (**Σχήμα 6β**). Ωστόσο, σημειώνεται ότι δοκιμές σε στήλες με διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}_2$  με ρύθμιση pH σε εύρος 4-6 και χωρίς την παρουσία του Si απέδειξε ότι η υδρόλυση/καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου αποτελεί ένα σημαντικό μηχανισμό προς σχηματισμό φυσικού επιφανειακού φραγμού από άμορφα έως πτωχά κρυσταλλωμένα οξείδια/υδροξείδια του Fe(III).



(α)



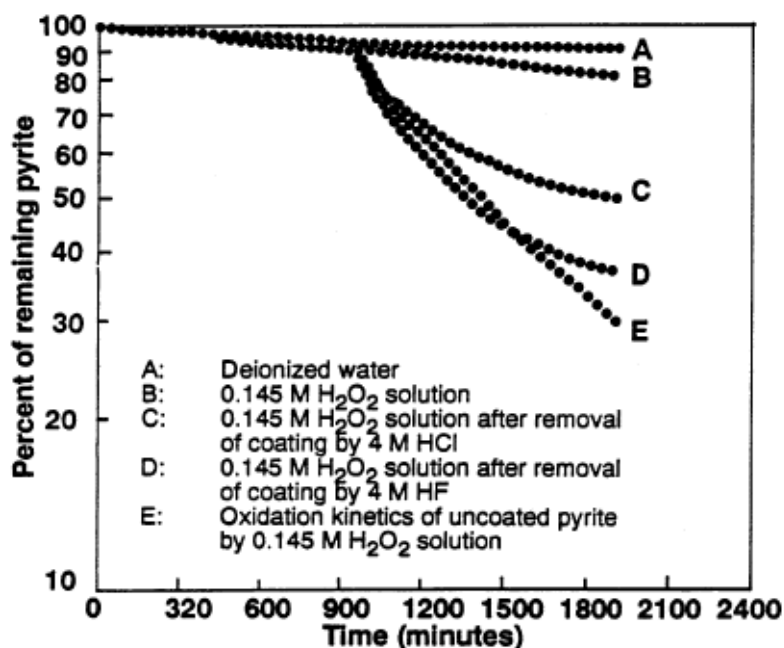
(β)

**Σχήμα 6.** α) Κινητική της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη μετά τη κατεργασία με πυριτικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου και σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου, β) Απεικόνιση της επίδρασης του pH στο διάλυμα επίστρωσης ([Zhang and Evangelou, 1998](#)).

Οι τεχνητά σχηματισθείσες πυριτικές επικαλύψεις στην επιφάνεια κόκκων σιδηροπυρίτη μελετήθηκαν ως προς τη σταθερότητά και αντοχή τους στην επίδραση ισχυρών οξέων (Evangelou, 2001; Zhang and Evangelou, 1998). Η αρχική κατεργασία των κόκκων σιδηροπυρίτη με διαλύματα πυριτικής σύστασης για συνολικό χρόνο έως 15 ώρες καταλήγει στο σχηματισμό μίας επίστρωσης αποτελούμενης από δύο στρώματα (ένα εσωτερικό από οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου και ένα εξωτερικό από υδροξείδια/οξείδια του πυριτίου).

Το στερεό υπόλειμμα υποβλήθηκε σε δοκιμές με οξειδωτικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, στη πρώτη δοκιμή το κατεργασμένο δείγμα υπέστη έκπλυση με απιονισμένο νερό. Στη δεύτερη και τρίτη δοκιμή με διάλυμα 0.145 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αφού προηγήθηκε η έκπλυσή του με διάλυμα 4 M HCl και 4 M HF, αντίστοιχα. Η τέταρτη δοκιμή αποτελεί τη δοκιμή ελέγχου αφού μη κατεργασμένος σιδηροπυρίτης υπέστη κατεργασία με διάλυμα 0.145 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και βάσει της οποίας αξιολογήθηκαν οι ανωτέρω δοκιμές.

Οι ανωτέρω ερευνητές αξιολογώντας τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι το εξωτερικό πυριτικό κάλυμμα εξακολουθεί να προστατεύει την επιφάνεια του σιδηροπυρίτη από την οξειδωτική δράση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρά την προσβολή με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl ή HF με τα ποσοστά παραμένοντος FeS<sub>2</sub> να είναι 80%, 55% και 40% αντίστοιχα, σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου, όπου το ποσοστό του παραμένοντος σιδηροπυρίτη είναι μόλις 30% (Σχήμα 7).



**Σχήμα 7.** Ποσοστά παραμένοντος σιδηροπυρίτη κατά τη μελέτη της σταθερότητας πυριτικής επικάλυψης (Evangelou, 2001; Zhang and Evangelou, 1998).

Οι Kargbo and Chatterjee (2005) πραγματοποίησαν δοκιμές για να διερευνήσουν την επίδραση του Si στην ανάπτυξη πυριτικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη υπό όξινες συνθήκες, καθώς και τη σταθερότητα της σχηματισθείσας πυριτικής επικάλυψης σε περιβάλλοντα χαμηλού pH. Για τα πειράματά τους χρησιμοποιήθηκε σιδηροπυρίτης από το Περού (με προσμίξεις 1.17% SiO<sub>2</sub> και 0.41% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο οποίος εν συνεχεία υπέστη κονιοποίηση σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 200 μm. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε στήλες συνεχούς ροής (0.5 mL/min) με διαλύματα επίστρωσης αποτελούμενα από 0.145 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 0.1 M NaCl / 0.01 M CH<sub>3</sub>COONa /



0.0018 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  σε pH 2, 4, 5, 6 και 0.145 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 0.1 M NaCl / 0.01 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  / 0.018 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  σε pH 2 και 6 σε σύγκριση με δοκιμή ελέγχου διενεργηθείσα με διάλυμα 0.145 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 0.1 M NaCl σε αντίστοιχες τιμές pH.

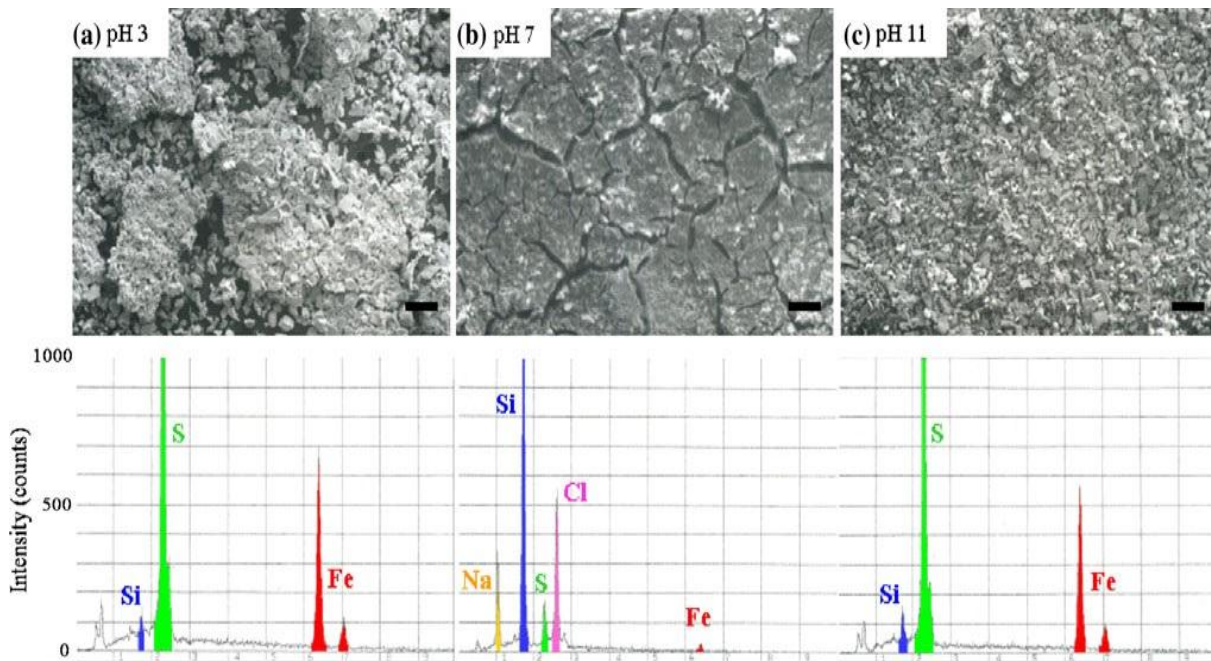
Σε pH 2, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη δεν περιορίζεται από την παρουσία των πυριτικών μορίων στην υδατική φάση και είναι ενδεικτικό της απουσίας ανεπτυγμένης πυριτικής επικάλυψης, η οποία θα προστάτευε την επιφανειακή δομή του σιδηροπυρίτη. Με αύξηση του pH στο διάλυμα επίστρωσης σε 4 και 6 παρατηρήθηκε ότι η κατεργασία περιόρισε την οξείδωση, χωρίς να διαπιστωθεί σημαντική διαφορά ως προς το περιορισμό της οξείδωσης με αύξηση του Si από 0.0018 σε 0.018 M. Η παρουσία πυριτικής επίστρωσης για τα πειράματα σε pH 6 επιβεβαιώθηκε κατά την παρατήρηση και στοιχειακή μικροανάλυση της επιφάνειας με SEM/EDS. Επίσης, τα πειραματικά δεδομένα κατά τον προσδιορισμό της χημικής κατ' είδος κατανομής του Fe έδειξαν ότι η οξείδωση για όλες τις τιμές pH δεν είναι συνάρτηση του λόγου Fe(III)/Fe(II). Η απουσία θετικής συσχέτισης μεταξύ του λόγου Fe(III)/Fe(II) και του παραμένοντος σιδηροπυρίτη αποδόθηκε κατά τους παραπάνω ερευνητές σε αντιδράσεις μοριακής ρόφησης.

Οι [Bessho et al. \(2011\)](#) μελέτησαν το ρόλο του pH και της συγκέντρωσης  $\text{SiO}_2$  σε πυριτικά διαλύματα κατά την κατεργασία δειγμάτων καθαρού σιδηροπυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ). Τα δείγματα  $\text{FeS}_2$  προέρχονται από το ανενεργό μεταλλείο Yanahara (Okayama, Japan) και παρασχέθηκαν από την εταιρεία Nichica Inc. (Kyoto). Τα πυριτικά διαλύματα παρασκευάστηκαν από μεταπυριτικό νάτριο εμπορικής προέλευσης ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan). Η πειραματική μεθοδολογία, που ακολουθήθηκε από τους ανωτέρω ερευνητές, περιλαμβάνει την κατεργασία του  $\text{FeS}_2$  (μέγεθος κόκκων <50  $\mu\text{m}$ ) με πυριτικά διαλύματα (17, 41, 83 mM  $\text{SiO}_2$ ) και συνθήκες αρχικού pH 3, 5, 7, 9, 11, συγκριτικά με πειράματα ελέγχου (0 mM  $\text{SiO}_2$ ), σε ποτήρια ζέσεως πολυπροπυλενίου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για χρονική διάρκεια έως 6 ώρες. Η ρύθμιση του pH στο εκάστοτε διάλυμα επίστρωσης πραγματοποιήθηκε με HCl ή/και NaOH. Το στερεό υπόλειμμα, που προέκυψε μετά το πέρας κάθε πειράματος υπέστη ξήρανση στους 80°C.

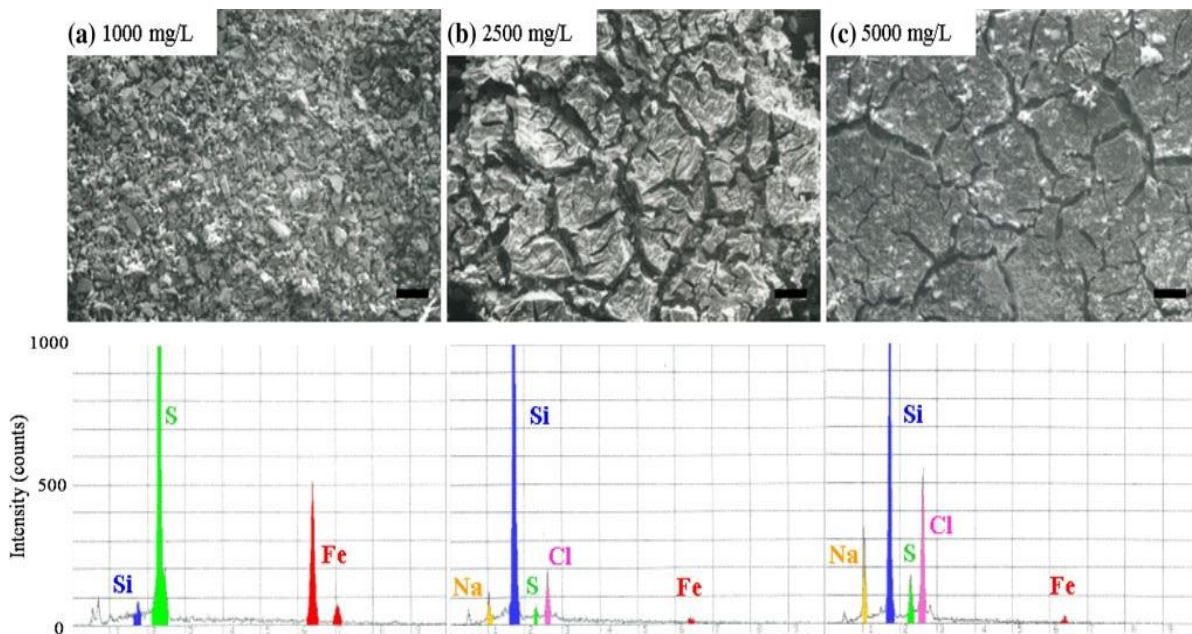
Όσον αφορά την επίδραση του pH κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων με 83 mM (5000 mg/L)  $\text{SiO}_2$  αποδεικνύεται ότι βέλτιστη πυριτική επικάλυψη σχηματίζεται, όταν το αρχικό pH του διαλύματος επίστρωσης είναι 7 δεδομένης της μέγιστης απομάκρυνσης Si από την υδατική φάση, αλλά και της περιορισμένης διαλυτοποίησης του Fe. Η παρατήρηση των κόκκων με SEM/EDS απέδειξε την εκτεταμένη κάλυψη της επιφάνειας παρά τη ρηγμάτωση, συγκριτικά με τις δοκιμές σε pH 3 και 11 (**Εικόνα 23**). Αντίστοιχα, τα πειραματικά δεδομένα για τις δοκιμές με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης  $\text{SiO}_2$  (0, 17, 41, 83 mM) απέδειξαν ότι απαιτείται συγκέντρωση μεγαλύτερη από 41 mM για το σχηματισμό επικάλυψης (**Εικόνα 24**).

Βασιζόμενοι στα πειραματικά τους δεδομένα, οι προαναφερθέντες ερευνητές περιέγραψαν σε pH 7 το μηχανισμό σχηματισμού πυριτικής επικάλυψης αποτελούμενης από δύο (2) στρώματα. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει αρχικά την διαλυτοποίηση τρισθενούς σιδήρου, λόγω της οξειδωτικής δράσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ο οποίος υδρολύεται και καταβυθίζεται μέσω της παραγωγής δευτερογενών φάσεων τύπου  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  απευθείας πάνω στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (εσωτερικό στρώμα). Ακολούθως, λαμβάνει χώρα η ρόφηση των πυριτικών μορίων (μονομερή και ολιγομερή σύμπλοκα  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) στα ήδη παρόντα οξυ-υδροξείδια του Fe(III) και πιο συγκεκριμένα σχηματίζοντας δεσμούς με τα  $\text{OH}^-$  της οξειδωμένης επιφάνειας. Η περαιτέρω συνέχιση των

φαινομένων ρόφησης και του πολυμερισμού οδηγεί στο σχηματισμό ενός επιφανειακού πυριτικού στρώματος (εξωτερικό στρώμα), όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 25**.

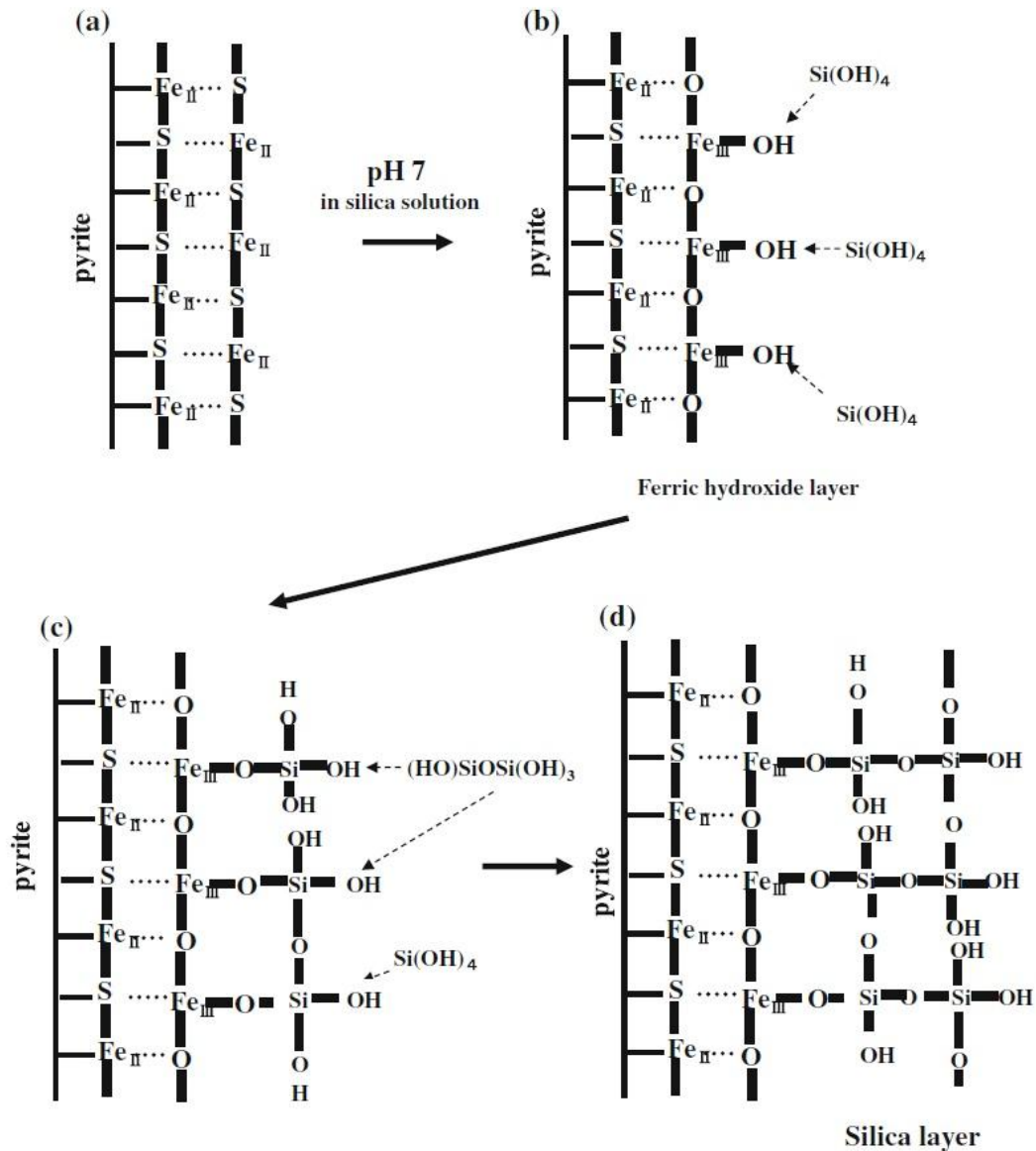


**Εικόνα 23.** Επίστρωση πάνω σε σιδηροπυρίτη αναδευόμενου για 6 ώρες με πυριτικό διάλυμα (5000 mg/L) σε αρχικές τιμές pH 3, 7 και 11 (Bessho et al., 2011).



**Εικόνα 24.** Επίστρωση πάνω σε σιδηροπυρίτη αναδευόμενου για 6 ώρες με πυριτικά διαλύματα Si 1000, 2500 και 5000 mg/L με pH ισορροπίας 4.6, 7.1 και 7.0 αντίστοιχα (Bessho et al., 2011).





**Εικόνα 25.** Αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης πυριτικής επικάλυψης στην οξειδωμένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Bessho et al., 2011).

Δοκιμή πεδίου πιλοτικής κλίμακας πραγματοποιήθηκε από τους Kang et al. (2015) για να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας αποβλήτων, που περιέχουν 0.89% S (Boeun, Chungbuk, South Korea), με διαλύματα επίστρωσης πυριτικής και φωσφορικής σύστασης ως προς τον περιορισμό της οξείδωσης των θειούχων ορυκτών. Ως παράγοντες επίστρωσης χρησιμοποιήθηκαν το Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> σε συγκέντρωση 0.05 και 0.2 M και το KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> για μία μόνο συγκέντρωση (0.05 M) σε pH 6-7 ρυθμισμένο με 0.1 M CH<sub>3</sub>COONa υπό την παρουσία 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Συνολικά 4 θέσεις μελέτης υπό κλίση 45°, διαστάσεων περίπου 2.5x3.5 m έκαστος, διαβρέχθηκαν με τα ανωτέρω διαλύματα επίστρωσης. Η αποδοτικότητα των σχηματιζόμενων επιστρώσεων παρακολούθηθηκε για συνολικά 449 ημέρες, συγκριτικά με μία θέση αναφοράς (χωρίς καμία κατεργασία), υπό συνθήκες θερμοκρασίας με εύρος από -13 έως 33°C και για ύψος βροχής μεταξύ 5.5 και 289 mm ανά μήνα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι η εφαρμογή 0.2 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> υπό την παρουσία 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο πεδίο ήταν σαφώς αποτελεσματικότερη στην πρόληψη της οξείδωσης του

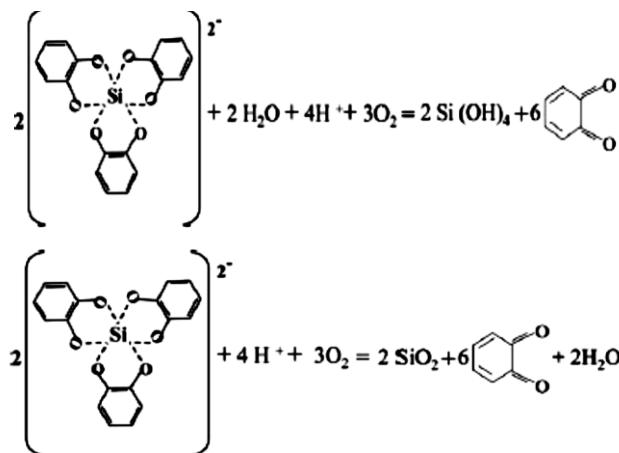
σιδηροπυρίτη, συγκριτικά με τη χρήση 0.05 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0.05 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> και τη δοκιμή αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η επιτόπου κατεργασία με 0.2 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> είχε ως αποτέλεσμα τη διατήρηση του pH πάνω από 5 και τη μείωση του διαλυτοποιήσιμου Fe(II) και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> κατά 99 και 97%, αντίστοιχα. Η μελέτη με SEM/EDS των κατεργασμένων με πυριτικά διαλύματα κόκκων σιδηροπυρίτη επιβεβαίωσε την αλλαγή της μορφολογίας της επιφάνειας λόγω του σχηματισμού του πυριτικού καλύμματος, που διατηρήθηκε καθ'όλη τη διάρκεια της δοκιμής.

### 2.10.2 Ανάπτυξη πυριτικής επίστρωσης με σύμπλοκα κατεχόλης-Si

Από τους [Jha et al. \(2008\)](#) έχει προταθεί μια διαφορετική τεχνική για την ανάπτυξη πυριτικής επικάλυψης σε κόκκους σιδηροπυρίτη, μέσω της κατεργασίας με σύμπλοκα κατεχόλης-Si. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως μικροενθυλάκωση μέσω μεταφορέα (Carrier MicroEncapsulation, CME). Η ίδια τεχνική έχει εφαρμοστεί με επιτυχία και σε δοκιμές για το σχηματισμό επίστρωσης από οξειδία του τιτανίου σε επιφάνειες σιδηροπυρίτη ([Satur et al., 2007, 2006](#)).

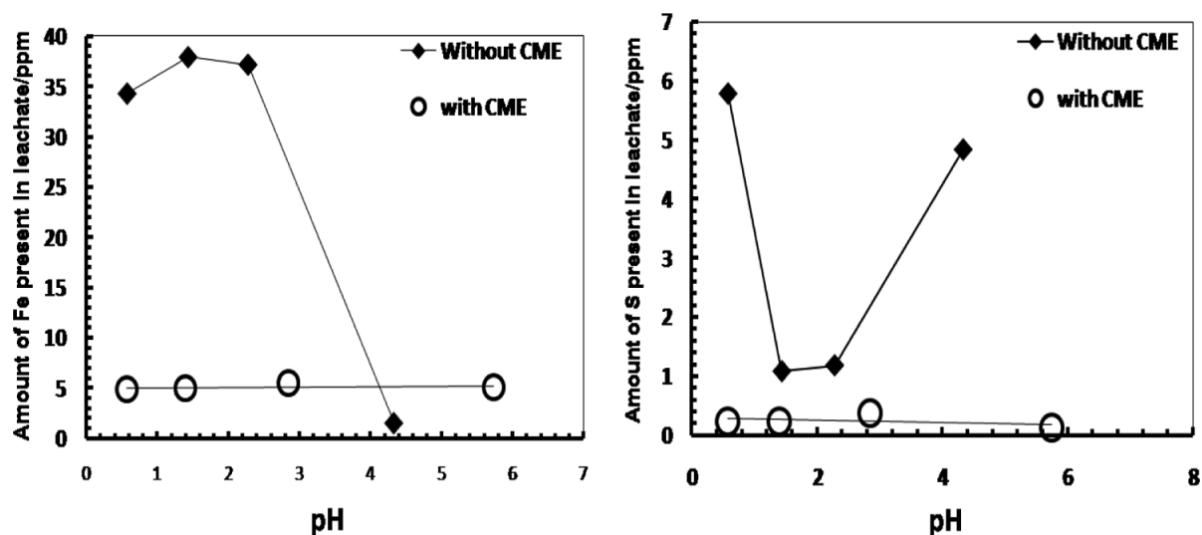
Η κατεχόλη (catechol, 1,2-dihydroxybenzene, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) αποτελεί ένα ασθενές διπρωτικό οξύ (pK<sub>a1</sub>=9.1, pK<sub>a2</sub>=13), το οποίο μπορεί να παραμείνει στην αδιάστατη μορφή για ένα μεγάλο εύρος pH ([Rodríguez et al., 1996](#)), ενώ ο σχηματισμός ενώσεων συναρμογής της κατεχόλης με το Si είναι επαρκώς τεκμηριωμένος βάσει δημοσιευμένων εργασιών ([Caulfield et al., 2001; Kansal and Laine, 1994](#)). Η οργανική αυτή ένωση συναντάται σε φυσικά υδατικά συστήματα και η αποσύνθεσή της καθίσταται δυνατή από τον αέρα, τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου ([Pracht et al. 2001](#)), τα βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς ([Bergauer et al., 2005; Pracht et al., 2001; Stoilova et al., 2006](#)).

Η ανάπτυξη πυριτικής επικάλυψης σε κόκκους σιδηροπυρίτη κατά την κατεργασία με σύμπλοκα κατεχόλης-Si (Si(cat)<sub>3</sub><sup>2-</sup>) βασίζεται σε ένα ηλεκτροχημικό μοντέλο εξελισσόμενο σε στάδια ([Jha et al., 2008](#)). Κατά το 1<sup>ο</sup> στάδιο του προταθέντος μηχανισμού, τα σύμπλοκα Si(cat)<sub>3</sub><sup>2-</sup> που βρίσκονται στην υδατική φάση προσροφώνται σε ανοδικές θέσεις του σιδηροπυρίτη και αποσυντίθενται οξειδωτικά προς σχηματισμό μορίων κινόνης (1,2-benzoquinone) και διαλελυμένων ιόντων πυριτίου, ενώ απελευθερώνονται και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια καταναλώνονται από το διαλελυμένο O<sub>2</sub> στη κάθοδο. Στο 2<sup>ο</sup> στάδιο, τα πυριτικά ιόντα υδρολύονται και καταβυθίζονται ως οξειδία ή/και υδροξειδία του Si καλύπτοντας την επιφάνεια του σιδηροπυρίτη. Ο ηλεκτροχημικός αυτός μηχανισμός περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



Οι [Jha et al. \(2012\)](#) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της πυριτικής επικάλυψης που σχηματίζεται στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη, κατά την κατεργασία για 1 ώρα με διάλυμα από σύμπλοκα κατεχόλης-Si σε λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 10 mL/g και διαφορετικές συγκεντρώσεις Si (0, 1, 5, 10 mM). Η αποτελεσματικότητα διερευνήθηκε με δοκιμές εκχύλισης, βραχείας και μακράς διάρκειας (4 εβδομάδες), σε δονούμενες φιάλες (shaking flask leaching tests) ως προς τη σταθερότητα της επίστρωσης σε οξειδωτικές συνθήκες, σε όξινες συνθήκες και υπό την παρουσία σιδηρο-οξειδωτικών βακτηρίων.

Δοκιμές εκχύλισης διάρκειας 1 εβδομάδας σε pH από 0.5 έως 6 για δείγματα κατεργασμένα με σύμπλοκα κατεχόλης-Si 5 mM έδειξαν την αποτελεσματικότητα της επίστρωσης ακόμα και σε όξινες συνθήκες. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι στα κατεργασμένα δείγματα, η μεγαλύτερη διαλυτοποίηση Fe δεν ξεπερνούσε τα 5 ppm (pH 0.5 έως 6) σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου, όπου η ποσότητα Fe που διαλυτοποιήθηκε ήταν 35-40 ppm (pH 0.5 έως 2.5). Η απελευθέρωση του S από τα κατεργασμένα δείγματα προσδιορίστηκε μειωμένη κατά 90, 50, 65% για δοκιμές εκχύλισης σε pH 0.5, 1, 3 αντίστοιχα, συγκριτικά με τις δοκιμές ελέγχου (**Σχήμα 8**).



**Σχήμα 8.** Συγκεντρώσεις Fe και S εκφρασμένες σε ppm στο υδατικό διάλυμα κατόπιν αντίδρασης με  $5 \text{ mol/m}^3 \text{ Si}(\text{cat})_3^{2-}$  σε σύγκριση με τη δοκιμή αναφοράς σε συνθήκες pH από 0.5 έως 6.0 ([Jha et al., 2012](#)).

Επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα από τις δοκιμές υπό την παρουσία βακτηρίων έδειξαν ότι η διαλυτοποίηση του Fe και του S περιορίζεται κατά 50 και 60%, αντίστοιχα, για δοκιμές έκπλυσης διάρκειας 4 εβδομάδων. Η περαιτέρω μελέτη με SEM/EDX έδειξε την παρουσία πυριτίου στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη επιβεβαιώνοντας τη δημιουργία πυριτικής επικάλυψης.



## 3. Υλικά και Μέθοδοι

### 3.1 Υλικά πειραματικής εργασίας

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η οποία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, το σύνολο των δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε δυο θειούχα υλικά, ένα συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και ένα συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy). Μεταξύ των στόχων της ερευνητικής εργασίας ήταν η κατανόηση των μηχανισμών δημιουργίας των επιφανειακών φωσφορικών και πυριτικών επικαλύψεων πάνω στα θειούχα ορυκτά, καθώς και ο προσδιορισμός της σύστασής τους. Για τον λόγο αυτό προτιμήθηκε η χρήση καθαρών υλικών, δηλ. συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy), προκειμένου να αποφευχθούν οι πιθανές παρεμβολές από προσμείξεις που συνυπάρχουν στα συνήθη μη καθαρά θειούχα απόβλητα (π.χ. τέλματα εμπλουτισμού, στείρα εξόρυξης κλπ).

Τα δύο αυτά συμπυκνώματα προέκυψαν από τη μεταλλευτική/μεταλλουργική δραστηριότητα εκμετάλλευσης μεικτών θειούχων κοιτασμάτων της Β.Α. Χαλκιδικής (Μεταλλεία Κασσάνδρας). Πιο συγκεκριμένα, το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη παραγόταν συστηματικά μέχρι το 1980 από την κατεργασία του θειούχου μεταλλεύματος των μεταλλείων Στρατωνίου, Μαντέμ-Λάκκου και Μαύρων Πετρών και παλαιότερα τροφοδοτούσε τη βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή θειικού οξέος. Το συμπύκνωμα αυτό έχει αποθεθεί στην περιοχή της στοάς +53 κοντά στον οικισμό Στρατωνίου. Από το 1980 και μετά σταμάτησε η παραγωγή συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, οπότε τα τέλματα εμπλουτισμού που παράγονται περιέχουν εκτός των άλλων στείρων υλικών, όπως αργιλοπυριτικά, και σιδηροπυρίτη (παλιό συμπύκνωμα Στρατωνίου). Το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη προέκυψε από την εκ νέου κατεργασία των παλαιών τελμάτων Ολυμπιάδας και περιέχει ποσότητα Au και Ag. Με ευθύνη της εταιρείας "Ελληνικός Χρυσός ΑΕ" πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία περίπου 50 kg από το κάθε συμπύκνωμα. Τα δείγματα απεστάλησαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, όπου και πραγματοποιήθηκε η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων βάρους ~3 kg για τα δύο συμπυκνώματα με τη μέθοδο του τετραμερισμού. Τα συλλεχθέντα δείγματα ξηράθηκαν στους 40°C για 48 ώρες και ακολούθησε η αποσβόλωση των συσσωματωμάτων με πλαστικό σφυράκι.

### 3.2 Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν χημικά αντιδραστήρια εμπορικής προέλευσης και υψηλής καθαρότητας για τη διεξαγωγή του συνόλου των δοκιμών, ώστε να αποφευχθούν παρεμβολές. Πιο συγκεκριμένα, ως οξειδωτικό μέσο για την κατεργασία των θειούχων ορυκτών χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $H_2O_2$  (Hydrogen peroxide 30% stabilized for higher storage temp. for analysis, Ref. 1.07210.1000) της εταιρείας Merck KGaA. Επίσης, από την ίδια εταιρεία χρησιμοποιήθηκε το δισόξινο φωσφορικό κάλιο ( $KH_2PO_4$ , Ref. 1.04873.1000) ως πηγή φωσφορικών ιόντων. Ως πηγή πυριτικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε πενταένυδρο μεταπυριτικό νάτριο ( $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O \geq 95\%$ , Ref. 71746) από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος σε pH 5 και 6 χρησιμοποιήθηκαν οξικό οξύ,  $CH_3COOH$  (acetic acid glacial 99-100% a.r., Ref. CL00.0116) από την εταιρεία Chem-Lab και τριένυδρο οξικό νάτριο,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  (sodium acetate trihydrate, Ref. 71188) της Sigma-Aldrich. Για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος σε εύρος τιμών pH από 7 έως 9 χρησιμοποιήθηκε τρις-(υδροξυμεθυλο)-αμινομεθάνιο (Tris(hydroxymethyl)aminomethane  $\geq 99.8\%$ , Ref. 252859) από τη Sigma-Aldrich. Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκε κατεχόλη (1,2-Dihydroxybenzene, ReagentPlus  $\geq 99\%$ , Ref. 135011) της Sigma-Aldrich. Το σύνολο των διαλυμάτων παρασκευάστηκε με απιονισμένο νερό, ενώ η οξίνιση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με υδροχλωρικό οξύ, HCl (Hydrochloric acid,  $\geq 37\%$ , Ref. 1.00317).

### 3.3 Απομάκρυνση οξειδωμένων φάσεων από τα θειούχα

Αντιπροσωπευτικές ποσότητες από τα θειούχα δείγματα υπέστησαν προκατεργασία με σκοπό τον καθαρισμό των κόκκων μέσω της διαλυτοποίησης δευτερογενών, οξειδωμένων φάσεων από την επιφάνειά τους. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την έκπλυση των δειγμάτων με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 1 N σε λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 20 mL/g για 24 ώρες. Στη συνέχεια τα δείγματα ξεπλύθηκαν επανειλημμένως με απιονισμένο νερό μέχρι το pH στο έκπλυμα να είναι  $\sim 6$ , ξηράνθηκαν στους  $40^\circ C$  για 24 ώρες και τελικά ξεπλύθηκαν μία φορά με ακετόνη (Williamson and Rimstidt, 1994).

Παραλλαγή της ανωτέρω πειραματικής μεθοδολογίας (L/S 100 mL/g και 1N HCl) χρησιμοποιήθηκε και για τη διαλυτοποίηση των εργαστηριακά παραγόμενων επιστρώσεων, που σχηματίστηκαν γύρω από τους θειούχους κόκκους με και χωρίς επίστρωση για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Διαπιστώθηκε ότι για την παραλαβή των οξειδωμένων φάσεων λόγω της συνεκτικότητάς τους ήταν απαραίτητη προηγούμενη υπερλειοτρίβηση των δειγμάτων με αχάτινο γουδί.

### 3.4 Χαρακτηρισμός διαλυμάτων

Για τις μετρήσεις pH στα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε το pH-μετρο Metrohm 827 και η βαθμονόμηση του πραγματοποιήθηκε με πρότυπα διαλύματα pH 4 και 7. Οι μετρήσεις του ORP πραγματοποιήθηκαν με το φορητό πολύμετρο Hach Lange HQ40d, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.) προσδιορίστηκε με φορητό αγωγιμόμετρο WTW LF95 (εύρος μέτρησης 0-199.9 mS/cm).

Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των μετάλλων και μεταλλοειδών στην υδατική φάση προσδιορίστηκαν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS), 2100 Perkin Elmer και φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματογράφο μάζας (ICP-MS), Thermo

Fisher Scientific X series II. Ο δισθενής σίδηρος προσδιορίστηκε με τη χρωματομετρική μέθοδο της φαιναθρολίνης (Harvey et al., 1955), χρησιμοποιώντας UV-VIS (HITACHI U-1100) σε μήκος κύματος 510 nm και τοποθετώντας το προς ανάλυση διάλυμα σε κυψελίδες χαλαζία 1X1 cm<sup>2</sup>. Ο επιλεκτικός προσδιορισμός του As(III) πραγματοποιήθηκε στην AAS με σύστημα υδριδίων, χρησιμοποιώντας ένα κιτρικό ρυθμιστικό διάλυμα (citric acid, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/sodium citrate, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>) για να καλύψει την παρουσία του As(V), όπως περιγράφηκε από τους Yamamoto et al. (1981). Η συγκέντρωση των διαλελυμένων θειικών ανιόντων (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) μετρήθηκε βαρυτομετρικά (Eaton, 2005; Rice et al., 2012), ενώ τα φωσφορικά ανιόντα (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά με τη μέθοδο της αναγωγής ασκορβικού οξέος, χρησιμοποιώντας UV-VIS (LaMotte SMART Spectro, Fisher Scientific) σε μήκος κύματος 880 nm (Townes, 1986). Η συγκέντρωση του παραμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) στην υδατική φάση προσδιορίστηκε με ογκομετρική τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας 0.02 M KMnO<sub>4</sub> (Brandhuber and Korshin, 2009).

### 3.5 Χαρακτηρισμός στερεών με υγρές μεθόδους

Για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης, τα θειούχα συμπυκνώματα υπέστησαν διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό (3:1 HCl:HNO<sub>3</sub>). Για τη διαδικασία όξινης προσβολής, 0.5 g στερεού δείγματος υφίσταται διαδοχική κατεργασία με το μίγμα υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε συσκευή χώνευσης με φούρνο μικροκυμάτων (ETHOS microwave system). Στη συνέχεια γίνεται διήθηση, έκπλυση του στερεού υπολείμματος και τελικά τα εκπλύματα παραλαμβάνονται σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL. Τα διαλύματα μετρήθηκαν ως προς τη συγκέντρωση στα στοιχεία ενδιαφέροντος (Fe, As, Zn, Pb, Cu, Ni) με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) και με φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματογράφο μάζας (ICP-MS). Το στερεό υπόλειμμα, που παρέμεινε αδιάλυτο κατά τη χώνευση με βασιλικό νερό αποδόθηκε σε SiO<sub>2</sub>.

Για τον προσδιορισμό του θείου που βρίσκεται στη μορφή θειικών (S(SO<sub>4</sub>)), 2 g από το κάθε συμπύκνωμα αναμιγνύονται με 50 mL διαλύματος 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και θερμαίνονται επί 30-40 min σε συνθήκες ήπιου βρασμού. Στη συνέχεια γίνεται διήθηση και έκπλυση του στερεού υπολείμματος. Το διήθημα και τα εκπλύματα παραλαμβάνονται σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL. Στο διάλυμα που προκύπτει γίνεται προσδιορισμός της συγκέντρωσης των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> με τη βαρυτομετρική μέθοδο που περιλαμβάνει την καταβύθιση BaSO<sub>4</sub> (Brummen, 1976; Rice et al., 2012).

Ο προσδιορισμός του στοιχειακού θείου (elemental sulfur, S<sup>0</sup>) στα θειούχα ορυκτά βασίστηκε στη μέθοδο, που περιγράφηκε από τους Pansu and Gautheyrou (2006). Κατά τη διαδικασία αυτή, 0.5 g λειοτριβημένου δείγματος τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρησης από προπυλένιο (συνολικού όγκου 80 mL) και εν συνεχεία προστέθηκαν 20 mL ακετόνης (δηλ. L/S ίσο με 40 mL/g). Η κατεργασία διήρκησε 30 λεπτά και πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες ήπιας, περιστροφικής ανάδευσης. Μετά το εναιώρημα φυγοκεντρήθηκε (5000 rpm) για 15 λεπτά για να διαχωριστεί η υδατική από τη στερεά φάση. Από το εκχύλισμα ακετόνης έγινε δειγματοληψία 5 mL και προστέθηκαν μαζί με 95 mL απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Η ογκομετρική φιάλη αρχικά ανακινήθηκε για να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Ακολούθως παρέμεινε σταθερή για 3 ώρες με περιστασιακή ανακίνηση. Τελικά, διάλυμα όγκου 10 mL τοποθετήθηκε σε ειδικές γυάλινες κυψελίδες και μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά σε μήκος απορρόφησης 420 nm (LaMotte SMART Spectro).



Ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους των θειούχων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της εκτόπισης του νερού με χρήση των πρότυπων δοχείων ειδικού βάρους Gay-Lussac (Flint and Flint, 2002). Ακολούθως προσδιορίστηκε θεωρητικά η πιθανή ειδική επιφάνεια (specific surface area, SSA) των θειούχων κόκκων με βάση το μέγεθος τους (particle size), όπως περιγράφηκε από τους Nicholson et al. (1990) χρησιμοποιώντας τη μαθηματική σχέση (3-1):

$$S = \frac{6}{\rho d} \quad (3-1)$$

όπου  $\rho$  : το ειδικό βάρος του εκάστοτε δείγματος και  $d$  : η μέση διάμετρος του κάθε δείγματος.

Ωστόσο, για δείγματα με μεγάλο εύρος ως προς το μέγεθος των κόκκων, η ανωτέρω μαθηματική σχέση τροποποιήθηκε και τελικά η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή βαρών στα επιμέρους μεγέθη σύμφωνα με τη σχέση (3-2):

$$SS = \frac{1}{\sum_{i=1}^N w_i} \sum_{i=1}^N w_i \frac{6}{\rho d_i} \quad (3-2)$$

όπου  $w_i$  : το κλάσμα βάρους με μέσο μέγεθος σωματιδίων,  $d_i$  : και  $N$  : ο συνολικός αριθμός κλασμάτων μάζας με το αναμενόμενο μέγεθος σωματιδίων.

### 3.6 Χαρακτηρισμός στερεών με μεθόδους ενόργανης ανάλυσης

#### 3.6.1 Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος με κόσκινα σε παλλόμενη τράπεζα και με ακτίνες Laser

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις των δύο θειούχων υλικών πραγματοποιήθηκαν με συνδυασμό δύο μεθόδων. Πιο συγκεκριμένα, η κατανομή σωματιδίων μεγέθους από -2830 έως +300 μm προσδιορίστηκε με χρήση μίας σειράς τυποποιημένων κοσκίνων τοποθετημένα σε παλλόμενη τράπεζα. Εν συνεχεία, η κοκκομετρική κατανομή σωματιδίων μεγέθους -300 μm προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων laser. Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων laser βασίζεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια τα οποία διέρχονται από μια δέσμη laser θα σκεδάσουν το φως σε μια γωνία η οποία είναι άμεσα εξαρτώμενη από το μέγεθος τους. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η παρατηρούμενη γωνία σκέδασης αυξάνεται λογαριθμικά. Επίσης, η ένταση της σκέδασης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, η οποία μειώνεται ανάλογα με τον όγκο των σωματιδίων. Μεγάλα σωματίδια σκεδάζουν το φως σε μικρές γωνίες με υψηλή ένταση, ενώ τα μικρά σωματίδια σκεδάζουν το φως σε ευρύτερες γωνίες με χαμηλότερη ένταση. Οι κοκκομετρικές αναλύσεις των δειγμάτων σε -300 μm έγιναν με τη συσκευή Laser Particle Analyser MALVERN Mastersizer 2000.

#### 3.6.2 Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)

Η μέθοδος της φθορισμομετρίας ακτίνων-Χ (XRF) εφαρμόστηκε, σύμφωνα με το πρότυπο EN 15309, απευθείας στα στερεά θειούχα δείγματα και προσδιόρισε την ολική περιεκτικότητα των στοιχείων στο εξεταζόμενο δείγμα. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο SPECTRO-XEPOS, με ανιχνευτή Si-Drift Detector (SDD) 10 mm<sup>2</sup>. Για τη μέτρηση, 4 g θειούχου υλικού αναμιγνύονται με 1 g κεριού (συντελεστής αραίωσης 0.8) και το μίγμα συμπιέζεται στη μορφή δισκίου διαμέτρου 32 mm.



### 3.6.3 Συσκευή μέτρησης ολικού άνθρακα και θείου (LECO)

Το ολικό θείο (S) μετρήθηκε με τη συσκευή LECO CS-200, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 15178. Τα θειούχα συμπυκνώματα (~0.2 g) τήκονται σε επαγωγικό φούρνο υψηλής συχνότητας σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>. Το S ενώνεται με το O<sub>2</sub> και το παραγόμενο SO<sub>2</sub> προσδιορίζεται με ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

### 3.6.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X κόνεως (P-XRD)

Για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ορυκτολογικών φάσεων στα θειούχα υλικά, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (P-XRD). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε λειοτριβημένο δείγμα (d<45 μm). Ποσότητα δείγματος περίπου 0.5 g πακτώνεται σε κατάλληλο δειγματοφορέα και η επιφάνειά του επιπεδώνεται με ύαλο για τη σάρωση. Εν συνεχεία, τοποθετείται στο περιθλασίμετρο Bruker D8 Focus. Τα υλικά υπέστησαν σάρωση για γωνία 2θ από 5 έως 90° με ταχύτητα 0.03°/min υπό συνθήκες ακτινοβολίας CuKα (μήκος κύματος των ακτίνων-X, λ=1.54 Å), τάση V=40 kV και ένταση I=40 mA. Η αποτίμηση των ακτινογραφημάτων βασίστηκε στο λογισμικό EVA, το οποίο είναι εγκατεστημένο στην αναλυτικό όργανο σε συνδυασμό με τη βάση δεδομένων για κρυσταλλικές δομές της Mineralogical Society of America (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>).

### 3.6.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Για την μελέτη των στερεών φάσεων στην επίστρωση των θειούχων κόκκων χρησιμοποιήθηκε μεταξύ άλλων και η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Με την τεχνική αυτή προσδιορίζονται δονήσεις δεσμών μεταξύ πολυατομικών ομάδων, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές συγκεκριμένων στερεών φάσεων. Τα ξηρά δείγματα, αρχικά, λειοτριβήθηκαν και εν συνεχεία αναμίχθηκαν με εμπορικό, υψηλής καθαρότητας KBr και τελικά παρασκευάστηκαν δισκία με χρήση πρέσσας κατά την άσκηση πίεση ~10 atm για συνολικό χρόνο 15 λεπτών. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Perkin Elmer (Spectrum 100 Optica FTIR Spectrometer) και πραγματοποιήθηκαν σε δισκία KBr με περιεκτικότητα 0.1 % κ.β. σε ξηρό στερεό δείγμα. Από την αξιολόγηση των φασμάτων, τα οποία αναπαριστούν δονήσεις δεσμών, πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση ορυκτολογικών φάσεων.

### 3.6.6 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με σύστημα διασποράς ενέργειας (SEM/EDS)

Το σύνολο των δειγμάτων (πριν και μετά την κατεργασίας τους) μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Jeol 6380LV) εφοδιασμένο με σύστημα ενέργειας διασποράς (Oxford INCA Energy Dispersive spectrometer) για τον καθορισμό της επιφανειακής στοιχειακής σύστασης. Οι πειραματικές συνθήκες εξέτασης των δειγμάτων περιλάμβαναν τάση επιτάχυνσης 15-20 kV σε υψηλό κενό για μέγιστη ανάλυση. Όπως επισημαίνεται από τον [Chatzitheodoridis \(2016\)](#), κατά τις μετρήσεις με EDS η δέσμη ηλεκτρονίων διεισδύει σε ένα μέσο βάθος περίπου 2.5 μm από την επιφάνεια του δείγματος. Το παραγόμενο φάσμα ακτίνων-X αναπαριστά τη μέση στοιχειακή σύσταση ενός ημισφαιρικού χώρου με όγκο 10 μm<sup>3</sup> τοποθετημένου μεταξύ της αναλυθείσας επιφάνειας και του μέγιστου βάθους διείσδυσης.

### 3.6.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X (XPS)

Η χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των επιστρωμένων θειούχων κόκκων διερευνήθηκε με την προηγμένη αναλυτική τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS). Κατά την

ανάλυση με τη συγκεκριμένη αναλυτική τεχνική προσδιορίστηκε το είδος των χημικών στοιχείων, που δομούν την επιφάνεια, καθώς και η οξειδωτική τους βαθμίδα στη στερεά φάση (solid speciation) για μέσο βάθος ~5 nm (50 Å).

Οι αναλύσεις XPS πραγματοποιήθηκαν στο Institute of Materials Science του University of Connecticut (USA) υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Μαρίας Χρυσόχου. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή VG Scientific ESCALAB MKII, η οποία περιλαμβάνει διπλές ανόδους Al/Mg, Ag/Ti και μονοχρωματική πηγή ακτίνων-Χ. Τα δείγματα εισήχθησαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV) με πίεση  $\sim 10^{-9}$  mbar και άρχισε η λήψη μετρήσεων XPS με ακτινοβολία  $h\nu = 1253.6$  eV, χωρίς καμία επιπλέον κατεργασία για τα δείγματα. Για κάθε εξεταζόμενο δείγμα ελήφθη φάσμα ευρείας σάρωσης από το οποίο εντοπίστηκαν αρχικά τα ανιχνεύσιμα στοιχεία (όριο ανιχνευσιμότητας κοντά στο 1% ατομικής αναλογίας προς το κύριο στοιχείο). Στη συνέχεια ελήφθησαν πιο λεπτομερή φάσματα σε επιλεγμένες στενότερες περιοχές που αντιστοιχούν σε κορυφές από ένα στοιχείο.

Επισημαίνεται ότι η παρουσία του C ανιχνεύεται πάντα στην επιφάνεια οποιουδήποτε δείγματος, ανεξάρτητα από τη χημική σύστασή του, ακόμα και αν δεν αναμένεται στο αναλυόμενο δείγμα. Κάτι τέτοιο οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την μεταφορά του δείγματος από το δοχείο φύλαξής του στο θάλαμο κενού έρχεται σε επαφή με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στρώματος επιφανειακής ρύπανσης με πάχος της τάξης των 0.5 έως 2 nm. Από τη θέση της κορυφής του C 1s (284.6 eV), που αντιστοιχεί στην ατμοσφαιρική ρύπανση, προσδιορίζεται η τιμή της ηλεκτροστατικής φόρτισης (electrostatic charging) στο δείγμα, η οποία είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της ενέργειας σύνδεσης (Binding Energy) βάσει της σχέσης (3-3):

$$B.E. = h \cdot \nu - K.E. - \text{charging} \quad (3-3)$$

όπου B.E.: η ενέργεια σύνδεσης εκφρασμένη σε eV, και K.E.: η κινητική ενέργεια σε eV, ενώ το γινόμενο  $h \cdot \nu$  αναφέρεται στην ενέργεια των ακτίνων-Χ ( $h$ : σταθερά του Planck και  $\nu$ : η συχνότητα). Η αξιολόγηση των φασμάτων βασίστηκε στη διεθνή βιβλιογραφία και στη βάση δεδομένων NIST ([Naumkin et al., 2012](#)).

Σύμφωνα με τους [Qian et al. \(2015\)](#), το XPS αποτελεί μια από τις αποτελεσματικότερες *in-situ* τεχνικές πολυστοιχειακής ανάλυσης και παρουσιάζει μεγάλο εύρος εφαρμογής στις γεωεπιστήμες κατά το χαρακτηρισμό της εξωτερικής επιφανειακής στοιβάδας σε ορυκτολογικά και γεωλογικά δείγματα, καθώς και στην επιστήμη υλικών. Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του υδρογόνου (H<sup>+</sup>) με αυτή την αναλυτική τεχνική ([Christie, 1989](#)).

### 3.7 Πειραματική μεθοδολογία επίστρωσης

#### 3.7.1 Πειράματα φωσφορικής επίστρωσης (δοκιμές σε αιωρήματα)

Δύο σειρές δοκιμών διαλείποντος έργου (batch-type tests) πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη ανάπτυξης φωσφορικής επικάλυψης στους θειούχους κόκκους των συμπυκνωμάτων σιδηροπυρίτη (Py) και αρσενοπυρίτη (AsPy). Οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 6**).

Η πρώτη σειρά πειραμάτων αποσκοπεί στη μελέτη της κινητικής της οξειδωσης των δύο θειούχων συμπυκνωμάτων (Py, AsPy) και αποτελεί τις δοκιμές αναφοράς για τα πειράματα φωσφορικής κατεργασίας. Δείγματα από τα συμπυκνώματα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy) υπέστησαν κατεργασία με διάλυμα που περιέχει 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5 ρυθμισμένο με 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa υπό την απουσία φωσφορικών ιόντων. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 100 mL/g και υπό συνθήκες ήπιας συνεχούς ανάδευσης (10 rpm) με χρήση περιστροφικού αναδευτήρα (rotary shaker).

**Πίνακας 6.** Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών φωσφορικής επίστρωσης

Παράμετροι	Σειρές δοκιμών		
	No 1. Κινητική της οξειδωσης (χωρίς PO <sub>4</sub> )	No 2. Φωσφορική κατεργασία	
Υλικό	Py, AsPy	Py	AsPy
Μέγεθος κόκκων (μm)	-250+125 -125+75 -75+45	-125+75	-125+75
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	0.1	0.01, 0.1	0.1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (M)	-	0.0, 0.01, 0.1, 0.4	0.0, 0.01, 0.1
CH <sub>3</sub> COONa (M)	0.2	0.2	0.2
pH	5.5	5.5	5.5
L/S (mL/g)	100	1, 10, 100	100
Ανάδευση	Περιστροφική (10 rpm)	Καμία, Περιστροφική (10 rpm)	Περιστροφική (10 rpm)
Χρόνος (h)	0.5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72	0.5, 1, 2, 4, 6, 24, 48	0.5, 1, 2, 4, 6, 24, 48

Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν είναι: α) το μέγεθος των κόκκων από τα συμπυκνώματα Py και AsPy και β) ο χρόνος κατεργασίας. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την προετοιμασία συνολικά 16 αιωρημάτων, που περιέχουν 0.4 g θειούχου υλικού και 40 mL διαλύματος 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 5.5) για κάθε ένα από τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα. Τα 16 αιωρήματα παραλαμβάνονταν ανά 2 σε 8 διαφορετικούς χρόνους κατεργασίας, δηλ. 0.5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 ώρες. Στο ζεύγος αιωρημάτων που απομακρυνόταν από τον αναδευτήρα, το ένα αιώρημα (A) χρησιμοποιούνταν για την χημική ανάλυση της υδατικής φάσης και το δεύτερο (B) για τον προσδιορισμό της σύστασης των καταβυθισμένων στερεών φάσεων. Στο αιώρημα A πραγματοποιούνταν απομάκρυνση των στερεών με διήθηση και η υδατική φάση αναλυόταν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των Fe, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και επιπλέον του As στην περίπτωση του AsPy. Το αιώρημα B οξινιζόταν με στόχο την εκλεκτική διαλυτοποίηση των καταβυθισμένων στερεών φάσεων. Η οξίνιση του αιωρήματος B πραγματοποιούνταν σε συνθήκες που να προσομοιάζουν την αρχική όξινη προκατεργασία των συμπυκνωμάτων (βλ. ενότητα 3.3). Συγκεκριμένα γινόταν προσθήκη 4 mL πυκνού HCl για να προκύψει τελική συγκέντρωση 1 N HCl και το αιώρημα διατηρούνταν υπό όξινες συνθήκες επί 24 ώρες. Μετά την παρέλευση των 24 ωρών πραγματοποιούνταν διήθηση και ανάλυση των Fe, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στην υδατική φάση. Η διαδικασία της οξίνισης αποσκοπούσε στον προσδιορισμό του Fe και των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που καταβυθίστηκαν σε pH 5.5.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων αποσκοπεί στη μελέτη των συνθηκών που ευνοούν το σχηματισμό φωσφορικής επικάλυψης στην επιφάνεια των θειούχων κόκκων στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy). Για την επιλογή των συνθηκών αξιοποιήθηκαν προγενέστερες σχετικές μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Evangelou, 1995a; Harris and Lottermoser, 2006b). Τα δείγματα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy) κατεργάστηκαν με διάλυμα που περιέχει  $H_2O_2$  ως οξειδωτικό μέσο,  $KH_2PO_4$  ως πηγή φωσφορικών ιόντων και  $CH_3COONa$  για τη ρύθμιση του pH σε 5.5. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης περιλαμβάνουν (α) τη συγκέντρωση του  $H_2O_2$ , (β) τη συγκέντρωση του  $KH_2PO_4$ , (γ) το λόγο υγρού προς στερεό και (δ) το χρόνο κατεργασίας.

Η πειραματική διαδικασία της φωσφορικής επίστρωσης περιλαμβάνει την προετοιμασία επτά αιωρημάτων που περιέχουν 0.9 g από σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη και 90 mL διαλύματος για κάθε συγκέντρωση  $KH_2PO_4$ . Τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό πραγματοποιήθηκαν υπό πλήρη ακινησία, προκειμένου να ευνοηθεί ο σχηματισμός της τεχνητής επικάλυψης και να αποφευχθεί πιθανή απομάκρυνση των επιφανειακών φωσφορικών καταβυθίσεων λόγω της ανάπτυξης τοπικών δυνάμεων διάτμησης. Θεωρήθηκε εντούτοις ότι οι συνθήκες πλήρους ακινησίας είναι πιθανό να προκαλούν ανομοιογένειες στην ανάπτυξη της επίστρωσης και για τον λόγο αυτό τα υπόλοιπα πειράματα φωσφορικής κατεργασίας διεξήχθησαν υπό συνθήκες συνεχούς, ήπιας περιστροφικής ανάδευσης (10 rpm).

Τελικά, το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων συγκρίθηκε με θερμοδυναμικά δεδομένα για να προσδιοριστούν δυνητικές δευτερογενείς φάσεις, που συμμετέχουν στο σχηματισμό προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους θειούχους κόκκους στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy).

### 3.7.2 Πειράματα πυριτικής επίστρωσης (δοκιμές σε αιωρήματα)

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό πυριτικής επικάλυψης, περιλαμβάνει την κατεργασία δειγμάτων από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy) με διαλύματα επίστρωσης αποτελούμενο από ένα οξειδωτικό μέσο (υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $H_2O_2$ ) και μία πηγή πυριτίου (πενταένυδρο μεταπυριτικό νάτριο,  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ ), καθώς και τη κατάλληλη ρύθμιση pH σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ( $T=22 \pm 2^\circ C$ ). Το πυριτικό διάλυμα επίστρωσης παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση στερεού πενταένυδρου μεταπυριτικού νατρίου ( $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ ) σε απιονισμένο νερό, ενώ για την αρχική ρύθμιση του pH στις επιλεγμένες τιμές χρησιμοποιήθηκε 3 N HCl. Για την περαιτέρω ρύθμιση του pH του διαλύματος επίστρωσης στις τιμές pH 5 και 6 χρησιμοποιήθηκε 0.2 M  $CH_3COONa$ , ενώ για τις τιμές 7 και 8 χρησιμοποιήθηκε 0.1 M THAM.

Το σύνολο των πειραματικών συνθηκών ως προς τις εξεταζόμενες παραμέτρους παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας 7). Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την προετοιμασία αιωρημάτων, που περιέχουν 0.9 g συμπυκνώματος και 90 mL διαλύματος επίστρωσης. Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν για συνεχή, ήπια ανάδευση (10 rpm) σε περιστροφικό αναδευτήρα (rotary shaker) και απομακρύνθηκαν για ανάλυση μετά από 0.5, 1, 2, 4, 6 και 24 ώρες. Κάθε ένα αιώρημα διηθήθηκε με ηθμό μεγέθους πόρων 0.45  $\mu m$  και το διήθημα αναλύθηκε για Fe, Si, As,  $SO_4^{2-}$  και  $H_2O_2$ . Επισημαίνεται ότι η διήθηση των αιωρημάτων ρυθμισμένων σε pH 7 πραγματοποιήθηκε με ηθμό μεγέθους πόρων 4-12  $\mu m$  λόγω της εμφάνισης γέλης πυριτικών (silica gel), που δεν επέτρεπαν τη μικροδιήθηση.

**Πίνακας 7.** Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών με διαλύματα Si-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Παράμετροι	Συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py)	Συμπύκνωμα αρσενοπυρίτη (AsPy)
Μέγεθος κόκκων (μm)	-250+125 -125+75 -75+45	-125+75
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	0.1	0.1
Si (mM)	0, 0.1, 1, 5, 10, 25, 50	0.1, 1, 5
CH <sub>3</sub> COONa (M)	0.2	0.2
L/S (mL/g)	5, 10, 20, 100	100
pH	5, 6, 7, 8	6
Ανάδευση	Περιστροφική (10 rpm)	Περιστροφική (10 rpm)
Χρόνος (h)	0.5, 1, 2, 4, 6, 24	0.5, 1, 2, 4, 6, 24

### 3.7.3 Πειράματα πυριτικής επικάλυψης σιδηροπυρίτη (Py) σε στήλες

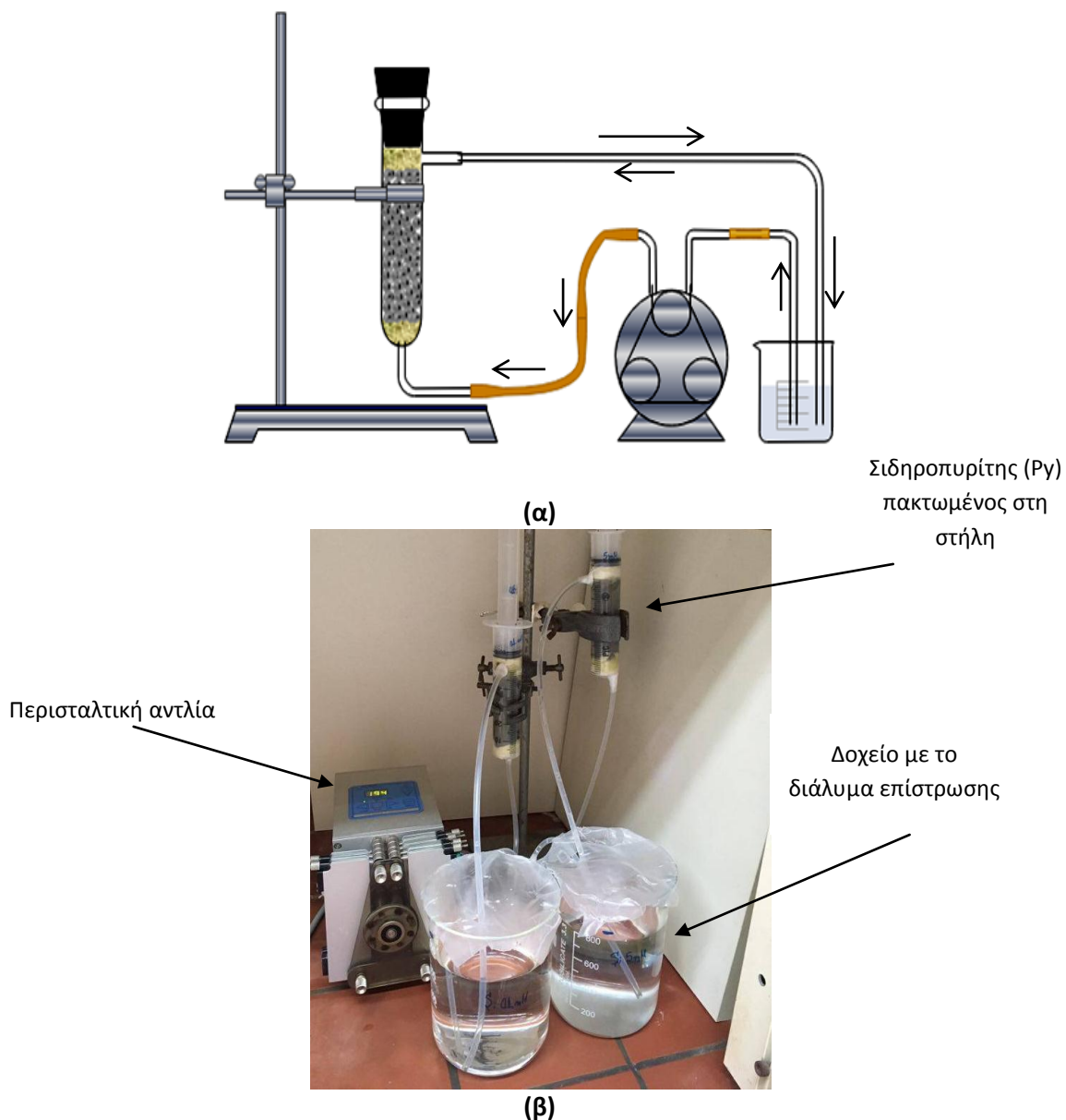
Ο σχηματισμός πυριτικής επικάλυψης σε δείγματα από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) μελετήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών σε στήλες. Στο πλαίσιο των δοκιμών αυτών, τα πυριτικά διαλύματα περιείχαν υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και πυρίτιο (Si), ενώ για την αρχική ρύθμιση του pH στη τιμή 6 χρησιμοποιήθηκε 3 N HCl και ακολούθησε η περαιτέρω ρύθμιση του pH του διαλύματος επίστρωσης στην προαναφερθείσα τιμή με χρήση 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa. Τα παρασκευασθέντα διαλύματα επίστρωσης ανακυκλωνόταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης περιλαμβάνουν (α) το λόγο υγρού προς στερεό, (β) τη συγκέντρωση Si και (γ) το χρόνο κατεργασίας (Πίνακας 8).

**Πίνακας 8.** Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών σε στήλες με διαλύματα Si-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Παράμετροι	Συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py)
Μέγεθος κόκκων (μm)	-2000+75
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	0.1
Si (mM)	0, 0.1, 1, 5
CH <sub>3</sub> COONa (M)	0.2
L/S (mL/g)	5, 10, 20
pH	6
Χρόνος (h)	0.5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72

Οι στήλες, που χρησιμοποιήθηκαν είχαν εσωτερική διάμετρο 2.63 cm και ύψος 8.50 cm. Περίπου 100 g από δείγματα Py τοποθετήθηκαν σε στρώσεις και δονήθηκαν απαλά σε διάφορα στάδια για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή τους εντός των στηλών. Ως φίλτρο για την ομοιόμορφη κατανομή των διαλυμάτων στη σταθερή κλίση τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας τόσο στην είσοδο, όσο και στην έξοδο της κάθε στήλης. Η είσοδος κάθε πακτωμένης στήλης συνδέθηκε με περισταλτική αντλία (Alitea, Sweden) και ένα δοχείο τροφοδοσίας με το εκάστοτε

διάλυμα επίστρωσης. Η υδατική φάση επίστρωσης διοχετευόταν διαμέσου των στηλών με σταθερό ρυθμό ροής ίσο με 1.2 mL/min ανοδικά για να αποφευχθεί η δημιουργία προνομιακών ροών και τελικά επέστρεφε στο δοχείο τροφοδοσίας για να διοχετευτεί εκ νέου στη στήλη. Σε προκαθορισμένους χρόνους πραγματοποιούνταν παραλαβή δείγματος 50 mL από το δοχείο τροφοδοσίας με το ανακυκλούμενο διάλυμα επίστρωσης, τα οποία αναπληρώνονταν με 50 mL νέου διαλύματος επίστρωσης (Εικόνα 26). Στο υδατικό δείγμα γινόταν μέτρηση pH, ORP και αναλύσεις ως τα Fe,  $\text{SO}_4^{2-}$  και Si. Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών επίστρωσης, πραγματοποιήθηκε έκπλυση του υλικού της κάθε στήλης με ~500 mL απιονισμένο νερό και στην συνέχεια το υλικό αφαιρέθηκε από την στήλη, παραλαμβάνοντας τρία ισομεγέθη τμήματα, στα οποία πραγματοποιήθηκαν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.



**Εικόνα 26.** Πειραματική διάταξη: (α) σχηματική αναπαράσταση και (β) απεικόνιση δύο στηλών σε ταυτόχρονη λειτουργία (πυριτική επίστρωση και δοκιμή αναφοράς).

### 3.7.4 Πειράματα πυριτικής επίστρωσης σιδηροπυρίτη με σύμπλοκα κατεχόλης

Δείγματα από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) υπέστησαν κατεργασία επίστρωσης με διαλύματα που περιέχουν σύμπλοκα Si-κατεχόλης. Τα διαλύματα επίστρωσης παρασκευάστηκαν διαλυτοποιώντας τις απαραίτητες ποσότητες από πενταένυδρο μεταπυριτικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) και κατεχόλη (1,2-dihydroxybenzene,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) σε απιονισμένο νερό, ενώ χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl 1 N για τη ρύθμιση του pH στις επιλεγμένες τιμές. Στις δοκιμές αυτές ελήφθησαν υπόψη τα συμπεράσματα που περιγράφονται στη διεθνή βιβλιογραφία (Jha et al., 2012). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης περιλαμβάνουν (α) το μέγεθος των κόκκων, (β) τη τιμή του pH και (γ) το χρόνο κατεργασίας (Πίνακας 9). Και σε αυτή τη σειρά δοκιμών, η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την προετοιμασία πέντε εναιωρημάτων, που περιείχαν 0.9 g  $\text{FeS}_2$  και 90 mL από διάλυμα επίστρωσης. Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό αναδευτήρα (10 rpm) για ομοιόμορφη ανάμειξη κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και απομακρύνθηκαν για ανάλυση στα προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Ακολούθως, κάθε αιώρημα υπέστη μικροδιήθηση με ηθμό μεγέθους πόρων 0.45  $\mu\text{m}$  και το διήθημα αναλύθηκε για Fe και Si. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ ).

**Πίνακας 9.** Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών με διαλύματα Si-κατεχόλης για το σχηματισμό πυριτικής επίστρωσης.

Παράμετροι	Συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py)
	-250+125
Μέγεθος κόκκων ( $\mu\text{m}$ )	-125+75
	-75+45
Si (mM)	50
Κατεχόλη (mM)	150
L/S (mL/g)	100
pH	3, 5, 6, 7, 9
Ανάδευση	Περιστροφική (10 rpm)
Χρόνος (h)	0.5, 1, 2, 4, 6

## 3.8 Έλεγχος αποτελεσματικότητας επίστρωσης

### 3.8.1 Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης

Προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων από όλο των εύρος των πειραματικών συνθηκών, δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης (oxidative leaching tests) πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτικές ποσότητες από τα κατεργασμένα δείγματα, σε σύγκριση με μη κατεργασμένα δείγματα για λόγους ελέγχου. Σε αυτό το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, 1 g από κατεργασμένο δείγμα αναμιγνύεται με 100 mL διαλύματος 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  για 24 ώρες υπό συνθήκες φυσικού pH (δηλ.  $\text{pH}\sim 5-6$ ). Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο περιστροφικό αναδευτήρα με ήπια ανάδευση (10 rpm). Στις 24 ώρες, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός υγρής και στερεής φάσης με χρήση φίλτρων νιτροκυτταρίνης με μέγεθος πόρων 0.45  $\mu\text{m}$  και το εκάστοτε διήθημα αναλύθηκε για τα στοιχεία ενδιαφέροντος (Fe, Si,  $\text{SO}_4^{2-}$ , As



κ.α.). Τα παραμένοντα στερεά ξεπλύθηκαν διαδοχικά με απιονισμένο νερό και ξηράθηκαν στον αέρα. Τα πειράματα οξειδωτικής έκπλυσης διεξήχθησαν εις διπλούν σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες ( $T=22\pm 2^{\circ}\text{C}$ , Υγρασία~40-45%).

### 3.8.2 Δοκιμές επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας

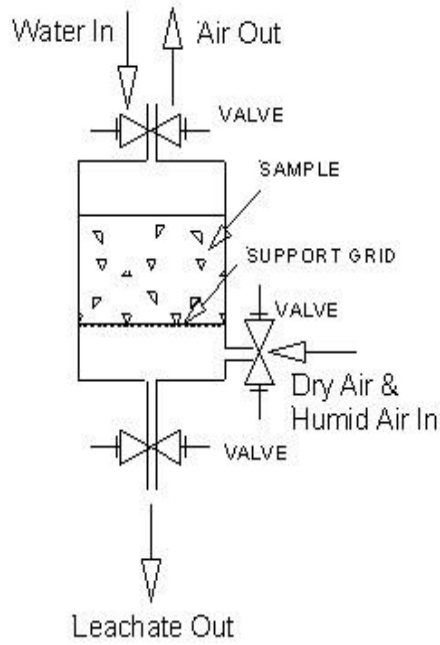
Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης (oxidative leaching tests), έγινε η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών κατεργασίας, οι οποίες και χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη φωσφορικής και πυριτικής επίστρωσης σε μια μεγάλη σχετικά ποσότητα δείγματος (~1 kg). Ο στόχος ήταν η μελέτη της μακροπρόθεσμης αποτελεσματικότητας των επιστρώσεων σε διάταξη κελιών υγρασίας, όπου επιτυγχάνεται ρεαλιστικότερη προσομοίωση της έκθεσης των υλικών σε περιβαλλοντικές συνθήκες, με την επιβολή διαδοχικών κύκλων διοχέτευσης ξηρού, υγρού αέρα και απιονισμένου νερού.

Οι δοκιμές με κελιά υγρασίας πραγματοποιήθηκαν σε κατεργασμένο δείγμα σιδηροπυρίτη με μέγεθος κόκκων  $-2000+75\ \mu\text{m}$ , συγκριτικά με ένα μη κατεργασμένο δείγμα για λόγους ελέγχου. Η διεξαγωγή των δοκιμών αυτών πραγματοποιήθηκε σε συμφωνία με το πρότυπο ASTM D5744-99 (ASTM, 2000). Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας χρησιμοποιήθηκαν κελιά, που αποτελούνται από έναν κύλινδρο από πλεξιγκλάς και υποδοχή για σωλήνες απορροής της υδατικής φάσης με διάμετρο 10.4 cm και ύψος 30.3 cm. Περίπου στα 2.5 cm από τον πυθμένα της βάσης βρίσκεται ένας αποσπώμενος διάτρητος δίσκος ή σχάρα, ο οποίος συγκρατεί το δείγμα. Για να αποφευχθεί η απομάκρυνση των λεπτομερών σωματιδίων του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη διαμέσου του διάτρητου δίσκου προς το διάλυμα απορροής, τοποθετήθηκε ηθμός με κατακράτηση κόκκων μεγέθους 2-4  $\mu\text{m}$ .

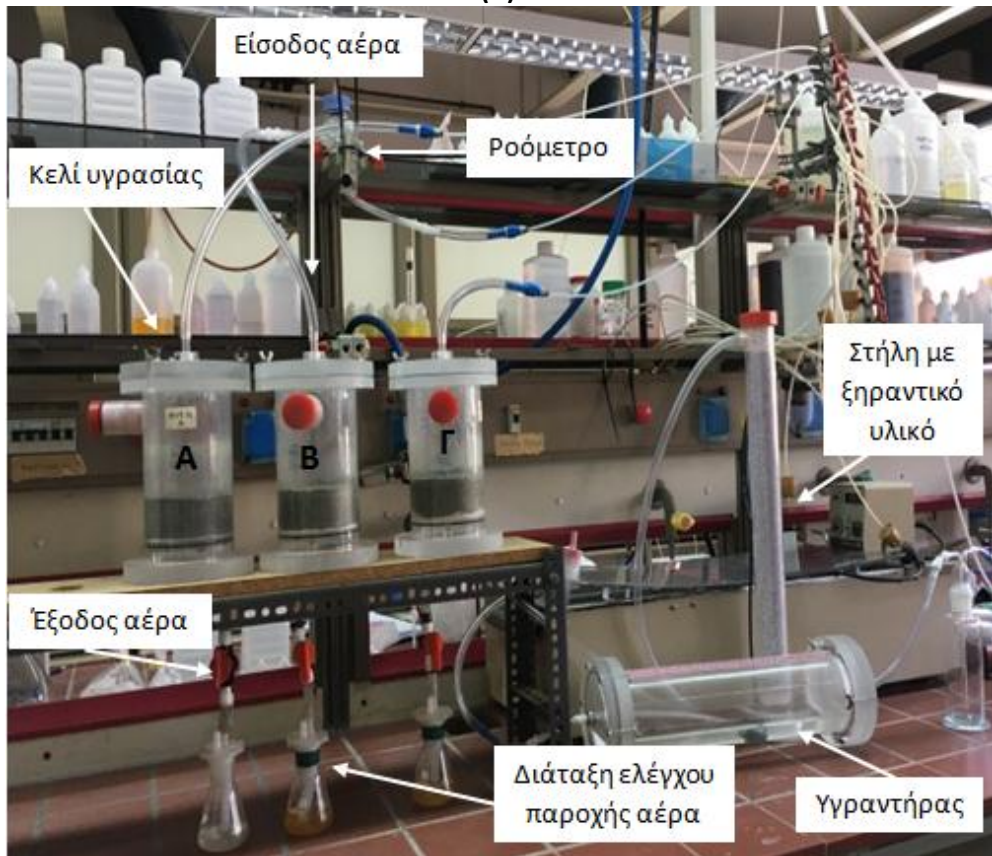
Σε κάθε ένα από αυτά τα κελιά υγρασίας, συνολικής χωρητικότητας 2 L, τοποθετήθηκαν 1000 g από κατεργασμένο και μη κατεργασμένο σιδηροπυρίτη (δείγμα αναφοράς) σχηματίζοντας μία σχετικά επίπεδη επιφάνεια (Εικόνα 27). Στη συνέχεια διοχετεύεται με συνεχή ρυθμό αέρας με αντλία εντός του κελιού. Ένας κύκλος δοκιμής διαρκεί 7 ημέρες. Οι πρώτες 3 ημέρες του κύκλου είναι το «ξηρό» στάδιο του κύκλου κατά τη διάρκεια του οποίου διοχετεύεται ξηρός αέρας διαμέσου του θειούχου δείγματος (κατεργασμένου ή μη). Ο αέρας έχει προηγουμένως διοχετευτεί σε στήλη άνυδρου  $\text{CaSO}_4$  (W.A. Hammond Drierite Company Ltd.) για την απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας. Η περίοδος των επόμενων 3 ημερών είναι το «υγρό» στάδιο του κύκλου της δοκιμής, κατά το οποίο ο αέρας πρώτα εισάγεται σε μία μονάδα ύγρανσης και ακολούθως διοχετεύεται στο εκάστοτε κελί. Την τελευταία ημέρα του κύκλου της δοκιμής (7<sup>η</sup> ημέρα) πραγματοποιείται έκπλυση/εκχύλιση του δείγματος με γνωστό όγκο (500 mL) απιονισμένου νερού στο επάνω μέρος του κελιού. Τα θειούχα δείγματα αφήνονται να διαποτιστούν για 1 ώρα και στη συνέχεια η οπή αποστράγγισης αποσφραγίζεται μέχρι την επόμενη ημέρα και παραλαμβάνεται το διάλυμα απορροής σε υποκείμενο δοχείο συλλογής. Η ποσότητα νερού που προστίθεται στο δείγμα επαρκεί, ώστε να διαποτιστεί η στερεά φάση και να παραληφθούν τουλάχιστον 350-400 mL εκχυλίσματος. Η ακριβής ποσότητα νερού, που παραλαμβάνεται σε δοχείο συλλογής από το σωλήνα απορροής, καταγράφεται σε εβδομαδιαίο φύλλο εργασίας.

Το εβδομαδιαίο έκπλυμα που προκύπτει από την εκχύλιση, διηθείται αμέσως μετά την παραλαβή του από μικρόφιλτρο με διάμετρο σπών 0.45  $\mu\text{m}$  και ~100 mL από το διήθημα εισάγονται σε φιαλίδιο πολυαιθυλενίου και οξινίζεται με πυκνό νιτρικό οξύ σε  $\text{pH}<1.5$  για τη μέτρηση των στοιχείων ενδιαφέροντος (Fe, Si, Pb, Zn, Cu, As).





(α)



A. Σιδηροπυρίτης χωρίς κατεργασία (δοκιμή αναφοράς)

B. Σιδηροπυρίτης κατεργασμένος με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης

Γ. Σιδηροπυρίτης κατεργασμένος με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης

(β)

**Εικόνα 27.** (α) Σχηματική αναπαράσταση ενός κελιού υγρασίας και (β) Εμπρόσθια όψη από συστοιχία τριών κελιών υγρασίας εν λειτουργία.

Επίσης, 200 mL του μη οξινισμένου δείγματος φυλάσσονται σε φιάλη πολυαιθυλενίου για το προσδιορισμό ανιόντων ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ), ενώ ~25 mL χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού με τη βοήθεια βαθμονομημένων οργάνων. Η εβδομαδιαία έκπλυση του σιδηροπυρίτη με απιονισμένο νερό είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση προϊόντων εξαλλοίωσης που έχουν συσσωρευτεί σε κάθε κελί κατά τη διάρκεια του “ξηρού” και “υγρού” σταδίου του κύκλου. Μετά την έκπλυση/εκχύλιση του θειούχου μέσου ξεκινά ένας νέος κύκλος με τη διοχέτευση «ξηρού» αέρα.

Η συνολική διάρκεια των δοκιμών με κελιά υγρασίας στη παρούσα διδακτορική διατριβή ήταν 41 εβδομάδες, δηλ. αυξημένη χρονικά κατά 50% από την απαιτούμενη διάρκεια που αναφέρεται στη πρότυπη δοκιμή. Οι δοκιμές με κελιά υγρασίας πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, υλικά όπως ηθμοί, γεωφάσματα κτλ. τοποθετούνται επί του διάτρητου δίσκου, προκειμένου να συγκρατηθούν τα λεπτομερή σωματίδια του δείγματος και να μην περνούν από το διάτρητο δίσκο προς το διάλυμα απορροής.

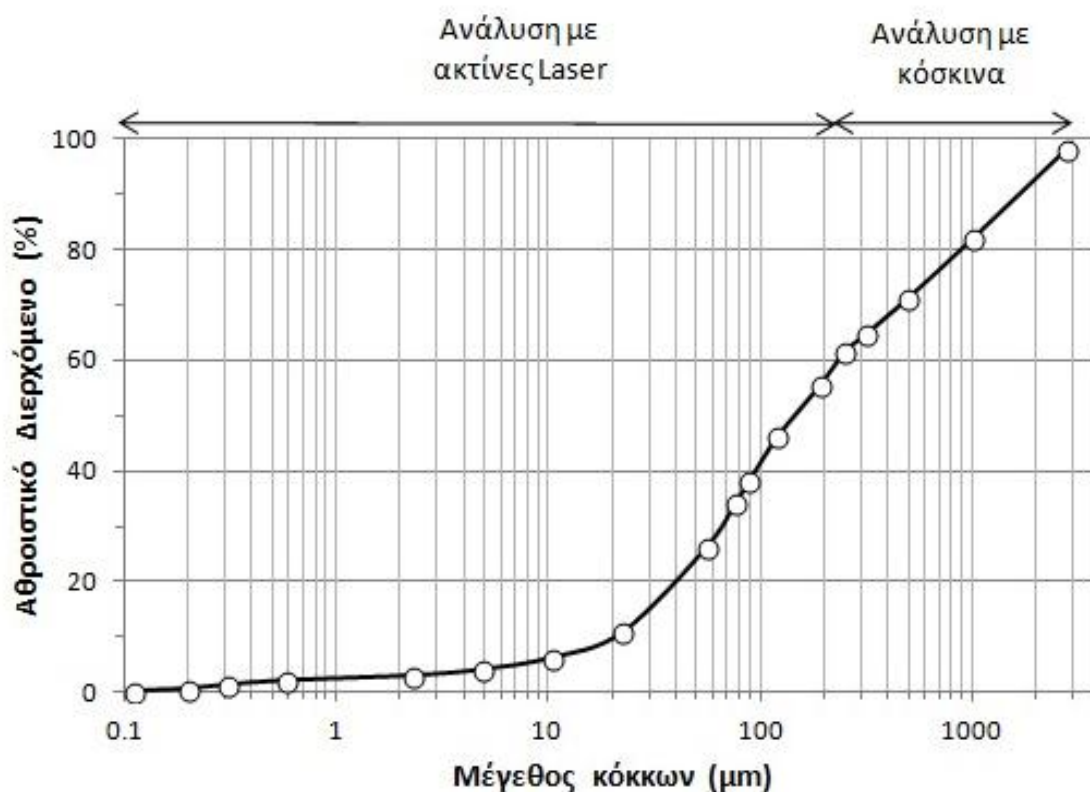
## 4. Χαρακτηρισμός θειούχων συμπυκνωμάτων

### 4.1 Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py)

#### 4.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος

Η κοκκομετρική ανάλυση σε αντιπροσωπευτικό δείγμα του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση σειράς τυποποιημένων κοσκίνων (Dry sieving analysis) και τον αναλυτή Laser (Laser particle analysis), παρουσιάζεται στο **Σχήμα 9**. Όπως παρατηρείται από το **Σχήμα 9**, το 95% από το δείγμα έχει μέγεθος μικρότερο των 2000  $\mu\text{m}$ . Το 80% των κόκκων είναι μικρότερο από 1000  $\mu\text{m}$  ( $d_{80}=1000 \mu\text{m}$ ),  $d_{65}=250 \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=185$  και  $d_{10}=22.5 \mu\text{m}$ .

Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών επιλέχθηκαν τρία (3) κοκκομετρικά κλάσματα περιορισμένου εύρους κατανομής, -250+125, -125+75 και -75+45  $\mu\text{m}$ , καθώς και ένα κλάσμα με μεγάλο εύρος, -2000+75  $\mu\text{m}$ . Η επιλογή των κλασμάτων -250+125  $\mu\text{m}$ , -125+75  $\mu\text{m}$  και -75+45  $\mu\text{m}$  αποσκοπούσε στη διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους των κόκκων στη κινητική της οξειδωσης του θειούχου υλικού. Η επιλογή του κοκκομετρικού κλάσματος ευρύτερης κατανομής (-2000+75  $\mu\text{m}$ ) θεωρήθηκε αναγκαία για την εφαρμογή των τεχνικών επίστρωσης στήλες καθώς και για την προετοιμασία των μεγάλων ποσοτήτων δείγματος που ήταν απαραίτητες για την διεξαγωγή των δοκιμών στα κελιά υγρασίας (~ 1 kg δείγματος ανά κελί). Προτιμήθηκε η απομάκρυνση των πολύ λεπτομερών σωματιδίων (<75  $\mu\text{m}$ ) για να αποφευχθούν προβλήματα χαμηλής διαπερατότητας ή και πλήρους απόφραξης των πόρων.



Σχήμα 9. Κοκκομετρική καμπύλη του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py).

#### 4.1.2 Ειδικό βάρος και ειδική επιφάνεια

Αρχικά στα τέσσερα (4) κοκκομετρικά κλάσματα (-250+125, -125+75, -75+45 και -2000+75 μm) που επιλέχθηκαν, προσδιορίστηκε το ειδικό βάρος και εν συνεχεία έγινε ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (βλ. ενότητα 3.5). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 10).

Πίνακας 10. Προσδιορισμός ειδικού βάρους και ειδικής επιφάνειας (SSA) στα κοκκομετρικά κλάσματα του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py).

Κοκκομετρικό κλάσμα	Μέσος		Ειδικό βάρος g/cm <sup>3</sup>	Ειδική επιφάνεια, SSA cm <sup>2</sup> /g
	μm	cm		
(-250+125)	185	0.0185	4.48	72.39
(-125+75)	100	0.0100	4.62	129.76
(-75+45)	60	0.006	4.63	215.84
(-2000+75)	--	--	4.63	60.29

#### 4.1.3 Χημική ανάλυση

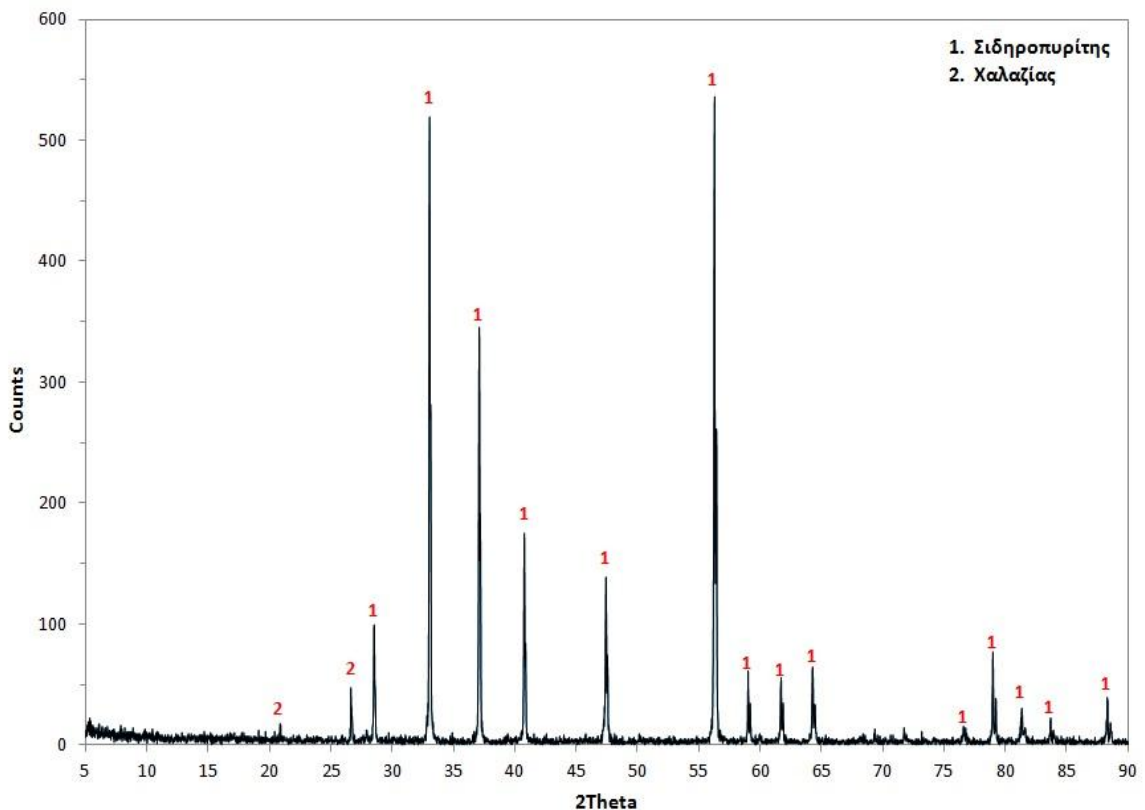
Η περιεκτικότητα του δείγματος σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος δίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11). Το σύνολο των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε εις διπλούν και η μέση τιμή παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες, Η σχετική ποσοστιαία διακύμανση για τις διπλές μετρήσεις είναι χαμηλή, δηλ. <4%.

**Πίνακας 11.** Χημική ανάλυση των δειγμάτων σιδηροπυρίτη (Py) σε σύγκριση με το μέγεθος κόκκων (μέσες τιμές διπλών μετρήσεων, %).

	Συμπύκνωμα Σιδηροπυρίτη (Py)			
	-250+125 $\mu\text{m}$	-125+75 $\mu\text{m}$	-75+45 $\mu\text{m}$	-2000+75 $\mu\text{m}$
<i>Κύρια στοιχεία</i>				
Fe	43.82	45.60	44.41	40.06
S	45.30	47.33	47.10	42.58
<i>Αδιάλυτα</i>				
SiO <sub>2</sub>	6.89	6.18	6.49	12.40
<i>Δευτερεύοντα στοιχεία</i>				
As	0.34	0.34	0.34	0.55
Pb	0.049	0.036	0.031	0.16
Zn	0.078	0.046	0.036	0.048
Cu	0.061	0.067	0.051	0.062
Ni	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008

#### 4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση

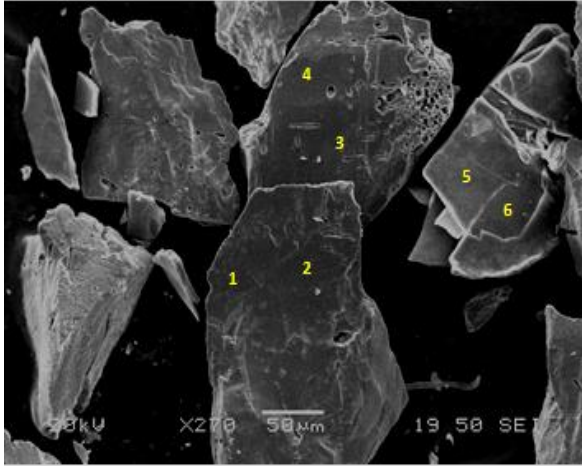
Οι κρυσταλλικές ορυκτολογικές φάσεις, που ανιχνεύτηκαν κατά την ανάλυση του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με P-XRD, είναι ο σιδηροπυρίτης (pyrite, FeS<sub>2</sub>) και ο χαλαζίας (quartz, SiO<sub>2</sub>) (Σχήμα 10).



**Σχήμα 10.** Ακτινογράφημα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py).

#### 4.1.5 Ανάλυση με SEM/EDS

Οι θειούχοι κόκκοι από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) μελετήθηκαν με SEM/EDS μετά την κατεργασία “καθαρισμού” τους με 1 N HCl για την απομάκρυνση των οξειδωμένων φάσεων. Κατά τις στοιχειακές μικροαναλύσεις ανιχνεύθηκαν ο σίδηρος (Fe) και το θείο (S), όπως αναμενόταν (**Εικόνα 28**). Τα ατομικά ποσοστά του Fe κυμάνθηκαν μεταξύ 32.9 και 33.8%, ενώ του S από 66.2 έως 67.2%.



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
S K	67.15	66.57	67.01	66.98	67.03	66.19
Fe K	32.85	33.43	33.03	33.02	32.97	33.81
Totals	100.00					

**Εικόνα 28.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeS<sub>2</sub>.

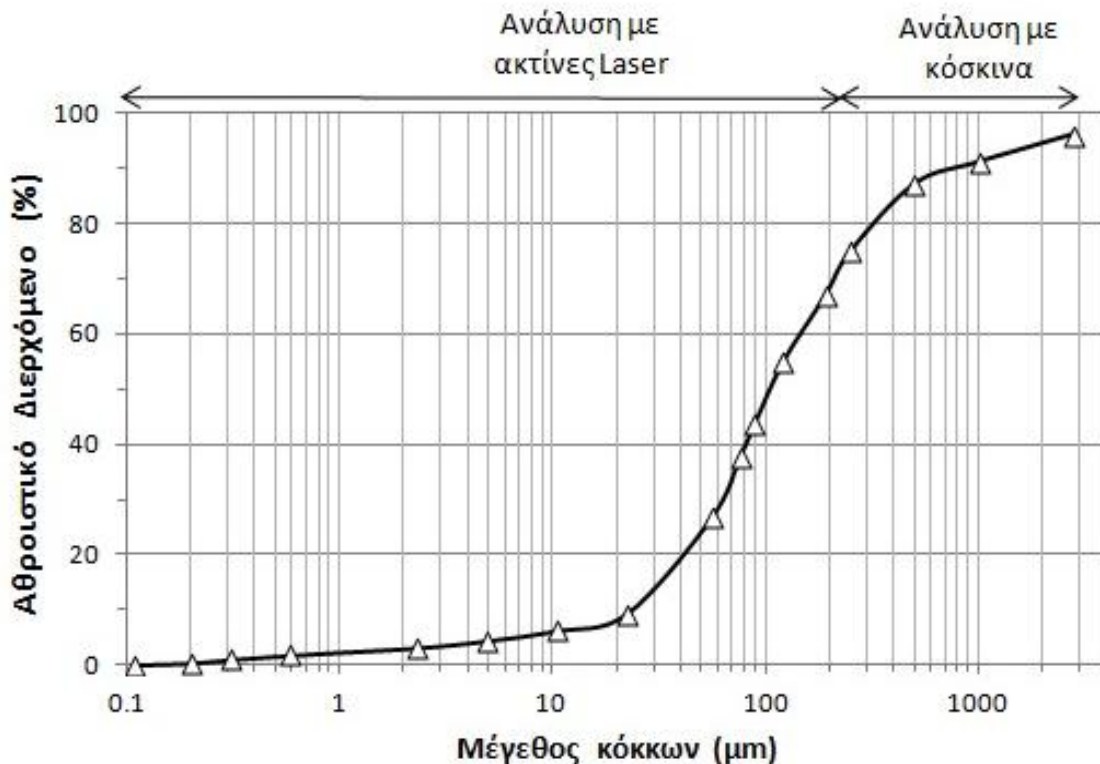
## 4.2 Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy)

### 4.2.1 Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος

Η κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος από το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 11). Από την κοκκομετρική καμπύλη προκύπτει ότι το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη είναι περισσότερο λεπτομερές, συγκριτικά με το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py). Το 80% των κόκκων του AsPy είναι μικρότερο των 300  $\mu\text{m}$  ( $d_{80}=300 \mu\text{m}$ ),  $d_{65}=200 \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=100 \mu\text{m}$  και  $d_{10}=20 \mu\text{m}$ .

### 4.2.2 Χημική ανάλυση

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12). Το σύνολο των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε εις διπλούν και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. Η σχετική ποσοστιαία διακύμανση για τις διπλές μετρήσεις είναι χαμηλή, δηλ. <4%.



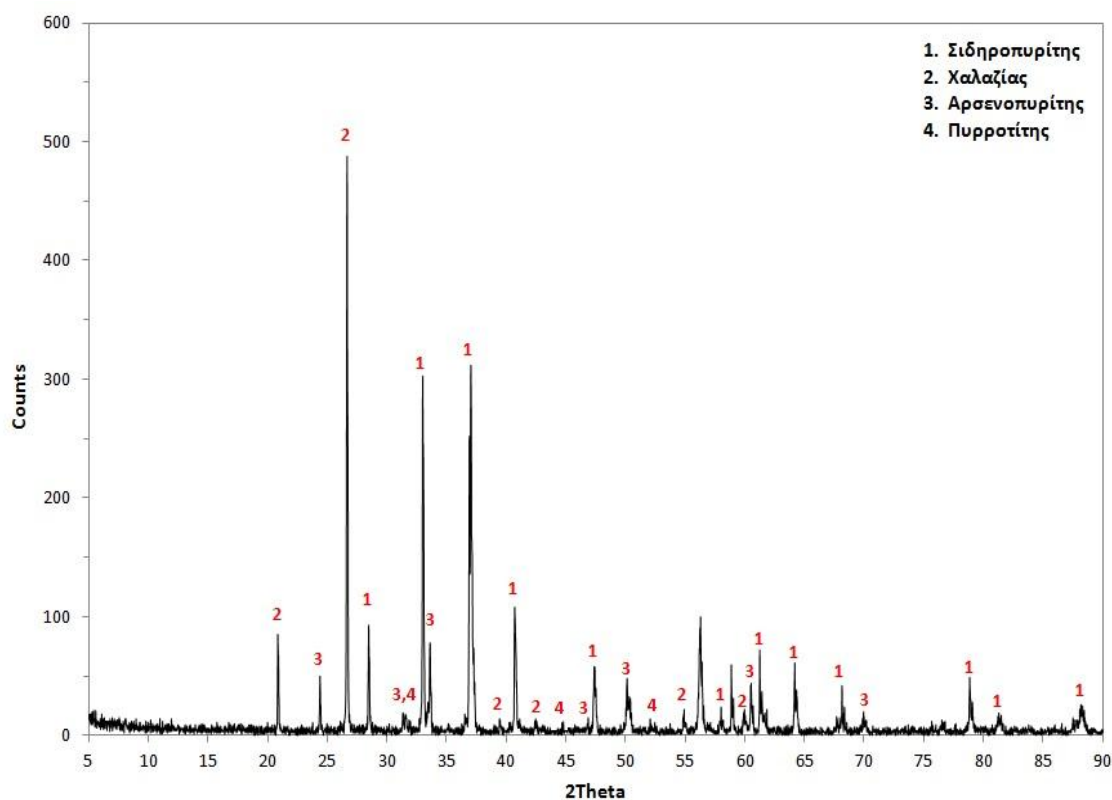
Σχήμα 11. Κοκκομετρική καμπύλη του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy).

**Πίνακας 12.** Χημική σύσταση των δειγμάτων αρσеноπυρίτη (AsPy) σε σύγκριση με το μέγεθος κόκκων (μέσες τιμές διπλών μετρήσεων, %).

	Συμπύκνωμα Αρσеноπυρίτη (AsPy)		
	-250+125 μm	-125+75 μm	-75+45 μm
<i>Κύρια στοιχεία</i>			
Fe	26.61	36.80	37.67
S	28.39	33.60	32.51
As	10.35	15.21	18.64
<i>Αδιάλυτα</i>			
SiO <sub>2</sub>	32.83	10.30	5.35
<i>Δευτερεύοντα στοιχεία</i>			
Zn	0.635	0.393	0.328
Pb	0.082	0.060	0.052
Cu	0.075	0.046	0.037
Ni	<0.008	<0.008	<0.008

#### 4.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ανάλυση με P-XRD του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη επιβεβαίωσε την παρουσία τεσσάρων (4) κρυσταλλικών φάσεων. Οι φάσεις αυτές είναι αρσеноπυρίτης (FeAsS), χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, καθώς και ίχνη πυρροτίτη (Fe<sub>1-x</sub>S) (Σχήμα 12). Με βάση την χημική σύσταση τα εκτιμώμενα ποσοστά συμμετοχής είναι 33.1%, 10.3%, 50.5% και ~4.0%, αντίστοιχα.

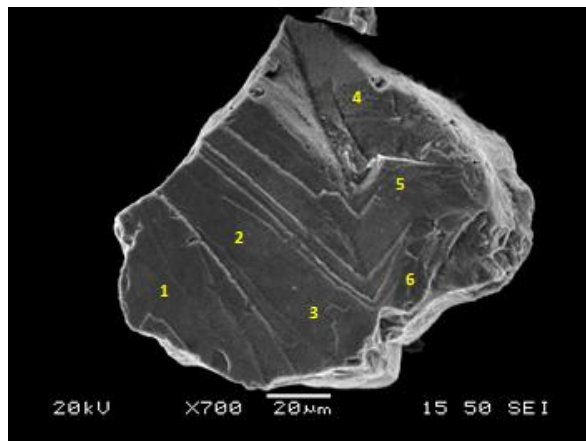


**Σχήμα 12.** Ακτινογράφημα συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy).



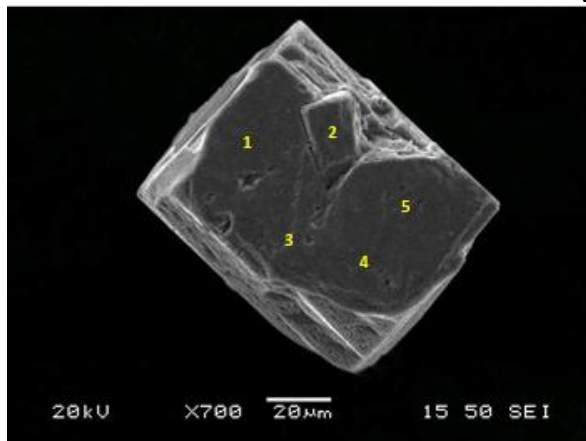
#### 4.2.4 Ανάλυση με SEM/EDS

Η μελέτη του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη ( $AsPy$ ) με SEM/EDS επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (βλ. ενότητα 4.2.3) ως προς τη συμμετοχή των θειούχων κόκκων (αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης), αλλά απέδειξε περαιτέρω ότι οι κόκκοι  $FeS_2$  περιέχουν αρσενικό στη δομή τους. Κατά την στοιχειακή μικροανάλυση με EDS σε αντιπροσωπευτικό κόκκο  $FeAsS$  διαπιστώθηκε ότι το εύρος του ατομικού ποσοστού του Fe κυμάνθηκε από 30.9 έως 36.6%, του S μεταξύ 33.6 και 38.4%, ενώ του As από 27.7 έως 35.3%. Η ανάλυση με EDS της επιφάνειας από κόκκο αρσενικούχου σιδηροπυρίτη ( $As-FeS_2$ ) έδειξε ότι το ατομικό ποσοστό του Fe αντιστοιχούσε σε εύρος μεταξύ 31.7 και 32.2%, του S από 66.9 έως 67.8% και του As μεταξύ 0.53 και 0.91% (Εικόνα 29).



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
S K	37.04	36.40	34.98	38.41	33.58	38.26
Fe K	34.42	33.92	36.55	33.88	31.12	30.97
As L	28.54	29.68	28.46	27.71	35.29	30.77
Totals	100.00					

(α)



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
S K	67.81	67.50	67.21	66.94	67.37
Fe K	31.66	31.78	32.19	32.18	31.68
As L	0.53	0.72	0.63	0.88	0.91
Totals	100.00				

(β)

Εικόνα 29. Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανλύσεις EDS από αντιπροσωπευτικούς κόκκους (α)  $FeAsS$  και (β)  $As-FeS_2$ .



## 5. Φωσφορικές επικαλύψεις

### 5.1 Σκοπός των δοκιμών

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που αφορούν την ανάπτυξη των φωσφορικών επικαλύψεων για την αποτροπή της οξειδωσης των θειούχων ορυκτών, και ειδικότερα του  $\text{FeS}_2$  και του  $\text{FeAsS}$ . Για την δημιουργία της φωσφορικής επικάλυψης επιδιώκεται η επιταχυνόμενη οξείδωση των θειούχων ορυκτών με χρήση  $\text{H}_2\text{O}_2$ , έτσι ώστε να αποδεσμευθούν ιόντα  $\text{Fe}$  και να σχηματίσουν ενώσεις με τα φωσφορικά. Παράλληλα γίνεται ρύθμιση του pH σε τιμές 5-6 για να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις καταβύθισης. Για την αποτελεσματικότερη κατανόηση των μηχανισμών οξείδωσης-καταβύθισης, μια αρχική σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε χωρίς την παρουσία  $\text{PO}_4^{-3}$  και δόθηκε έμφαση στην επίδραση του μεγέθους των κόκκων στην κινητική της οξείδωσης, καθώς και στη μελέτη των καταβυθίσεων όταν απουσιάζουν τα φωσφορικά ιόντα.

Στις επόμενες δοκιμές πραγματοποιήθηκε η μελέτη των φωσφορικών επικαλύψεων, με κύριο στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης της επίστρωσης (λόγος υγρού-στερεού, συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου και φωσφορικών, χρόνος κατεργασίας κλπ.). Οι παράμετροι που επεξεργάστηκαν παρουσιάζονται λεπτομερώς στην ενότητα 3.7.1 (**Πίνακας 6**). Δόθηκε έμφαση στον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων με συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών (χημική σύσταση, FTIR, SEM/EDS, XPS) και λεπτομερή θερμοδυναμική ανάλυση του κάθε συστήματος.

Η αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων, συναρτήσει των συνθηκών κατά την διαδικασία επίστρωσης, αξιολογήθηκε με την εκτέλεση δοκιμών οξειδωτικής εκχύλισης στα επιστρωμένα δείγματα. Με βάση τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων έγινε ο προσδιορισμός των καταλληλότερων συνθηκών για την παραγωγή του επιστρωμένου υλικού που χρησιμοποιήθηκε στις μακροπρόθεσμες δοκιμές αποτελεσματικότητας σε κελιά υγρασίας.

## 5.2 Οξείδωση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5 (απουσία PO<sub>4</sub>)

### 5.2.1 Χημισμός υδατικής φάσης και οξειδωμένων στερεών επικαθίσεων

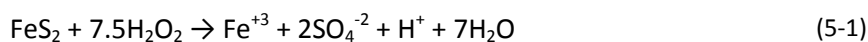
Στο **Σχήμα 13** παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές οξείδωσης απουσία φωσφορικών στα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), -250+125 μm, -125+75 μm και -75+45 μm. Το διάλυμα περιείχε 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ρύθμιση του pH στην τιμή 5.5, ο λόγος υγρού προς στερεό (L/S) ήταν 100 mL/g και η δοκιμή πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες ήπιας συνεχούς ανάδευσης (10 rpm).

Η εξέλιξη της διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης απεικονίζεται στο **Σχήμα 13(α)**. Η ποσότητα των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που απελευθερώνεται, αυξάνεται σταθερά και για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα του FeS<sub>2</sub> για 24 ώρες και ακολούθως επέρχεται ισορροπία. Στις 72 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση των διαλελυμένων SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ήταν ίση με 2.28, 2.64 και 2.95 mM για το αδρόκοκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο κλάσμα, αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, ο λόγος στερεού προς το διάλυμα επίστρωσης είναι 1 g ανα 100 mL ενώ το περιεχόμενο S στο FeS<sub>2</sub> είναι 45.3, 47.3, 47.1%. Συνεπώς το συνολικό S στα αιωρήματα είναι ίσο με 142, 148 και 147 mM για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κλάσμα, αντίστοιχα. Με βάση την συγκέντρωση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στο διάλυμα, υπολογίζεται ότι ο βαθμός οξείδωσης του S είναι τουλάχιστον 1.61, 1.78 και 2.0% για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα του Py, αντίστοιχα, σε διάστημα 72 ωρών.

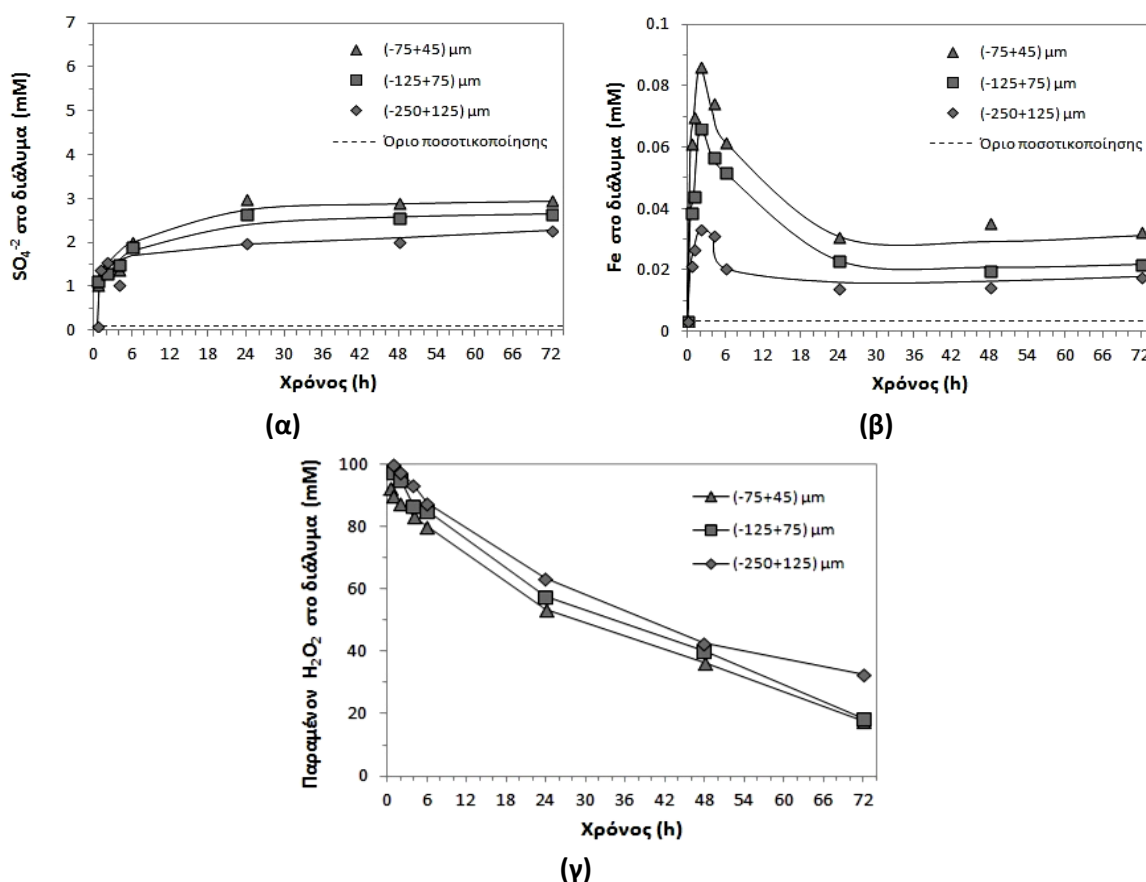
Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 13(β)**, η ποσότητα του σιδήρου (Fe) που απελευθερώνεται προς την υδατική φάση ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (FeS<sub>2</sub>) από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι πολύ χαμηλή. Ο διαλελυμένος Fe και για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα αυξάνεται σταθερά κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων ωρών με μέγιστη συγκέντρωση 0.03, 0.07 και 0.09 mM. Μετά τις 2 ώρες η συγκέντρωση του διαλελυμένου Fe μειώνεται μέχρι και τις 24 ώρες κατεργασίας και τελικά σταθεροποιείται στην τιμή 0.018 mM, 0.023 mM και 0.032 mM για το αδρόκοκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο κλάσμα, αντίστοιχα. Η χαμηλή συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα είναι αναμενόμενη λόγω των συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων (pH 5.5) οι οποίες ευνοούν την καταβύθιση του Fe στην μορφή δευτερογενών άμορφων ή πτωχά κρυσταλλωμένων φάσεων.

Η υπολειμματική συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου απεικονίζεται στο **Σχήμα 13(γ)**. Η κατανάλωση του οξειδωτικού μέσου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ήταν μεγαλύτερη στα πειράματα με το λεπτομερές κλάσμα (-75+45 μm). Όπως προκύπτει, όμως, στις 6 ώρες αντίδρασης και ενώ η οξείδωση και των τριών κοκκομετρικών κλασμάτων FeS<sub>2</sub> παρουσίαζε μία σημαντική επιβράδυνση, ένα σημαντικό ποσοστό από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~75-80%) εξακολουθούσε να διατηρείται στο διάλυμα. Η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συνέχιζε να μειώνεται συναρτήσει του χρόνου και στις 72 ώρες η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αντιστοιχούσε σε μόλις 19-35% της αρχικής συγκέντρωσης. Η κατανάλωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν αντιστοιχεί στοιχειομετρικά στην ποσότητα του οξειδωμένου FeS<sub>2</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η τελική συγκέντρωση SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στις 72 ώρες κατεργασίας ήταν 2.28, 2.64 και 2.95 mM, προκύπτει ότι ποσότητα του FeS<sub>2</sub> που έχει οξειδωθεί αντιστοιχεί περίπου σε 1.14, 1.32 και 1.47 mmol ανά λίτρο αιωρήματος για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα. Βάσει της στοιχειομερίας της αντίδρασης (5-1) απαιτούνται 7.5 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ανα mol FeS<sub>2</sub>, δηλ. η κατανάλωση του οξειδωτικού θα έπρεπε να είναι 8.6, 9.9 και 11 mM. Οι

πειραματικές τιμές, 68, 82 και 83 mM, είναι περίπου 7.5 με 8.5 φορές υψηλότερες από τις στοιχειομετρικά προβλεπόμενες.

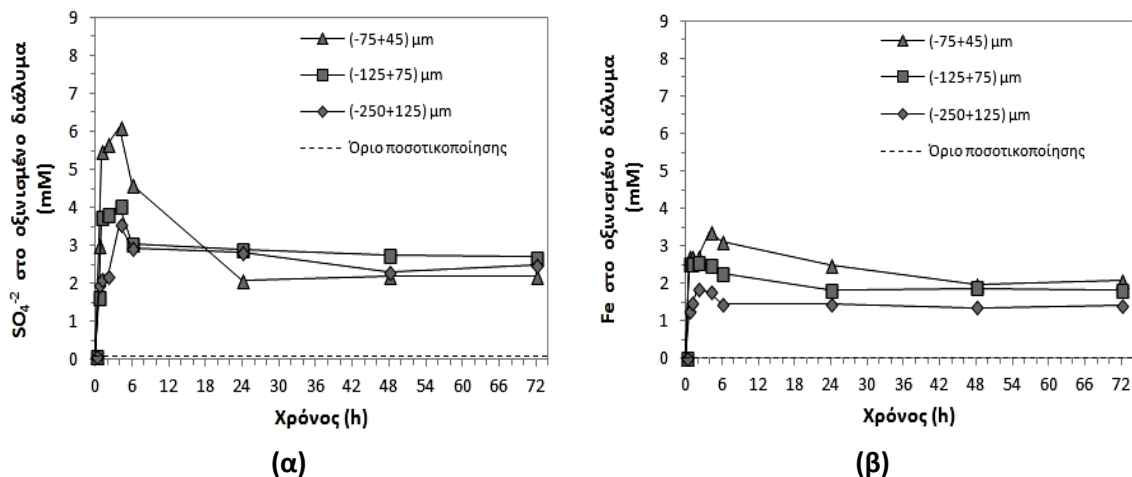


Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές, που μελετούν την οξείδωση του  $\text{FeS}_2$  από το  $\text{H}_2\text{O}_2$  και έχει αποδοθεί στην παρουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου (Antonijević et al., 1997; Dimitrijević et al., 1999; McKibben and Barnes, 1986). Ο καταλυτικός ρόλος του Fe(III) στη διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  έχει αρχικά αποδειχτεί από τον Eary (1985). Πιο πρόσφατα, έχει αποδειχτεί από τους Chirita (2009, 2007) ότι υπό την παρουσία σιδηροπυρίτη, η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου καταλύεται τόσο από τις επιφανειακές θέσεις Fe του  $\text{FeS}_2$  (ετερογενής αντίδραση), όσο και από τα εν διαλύσει ιόντα τρισθενούς σιδήρου (ομογενής αντίδραση). Η οξείδωση της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη λαμβάνει χώρα με τη ρόφηση και διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε επιφανειακές θέσεις με τις περισσότερες ατέλειες (Chirita, 2004; McKibben and Barnes, 1986). Επίσης, οι Lin and Gurol (1998) επισήμαναν ότι η διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  καταλύεται ετερογενώς από την παρουσία άμορφων ή/και πτωχά κρυσταλλωμένων υδροξειδίων του σιδήρου. Υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (pH 5.5), η διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  καταλύεται κατά κύριο λόγο από τις οξειδωμένες επιφάνειες του σιδηροπυρίτη, οι οποίες καλύπτονται από καταβυθισμένα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, και σε μικρότερο βαθμό από τα ιόντα Fe στην υδατική φάση.



**Σχήμα 13.** Συγκέντρωση (α)  $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe και (γ) παραμένοντος  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου στα πειράματα οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (Py) υπό την απουσία φωσφορικών ιόντων (pH 5.5).

Όπως αναφέρθηκε στην **ενότητα 3.7.1**, μια δεύτερη σειρά αιωρημάτων οξινίστηκε με HCl, έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση 1 N HCl, με σκοπό να διαλυτοποιηθούν οι επιστρώσεις και να ανακτηθεί η συνολική ποσότητα καταβυθιζόμενου Fe και  $\text{SO}_4^{-2}$ . Οι συγκεντρώσεις Fe και  $\text{SO}_4^{-2}$  στο οξινισμένο διάλυμα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 14**.



**Σχήμα 14.** Συγκέντρωση (α)  $\text{SO}_4^{-2}$  και (β) Fe στο όξινο διάλυμα (1 N HCl), εκφρασμένη σε mM, συναρτήσει του χρόνου και του μεγέθους κόκκων από τα πειράματα οξείδωσης του συμπυκνώματος Py χωρίς λειοτρίβηση των στερεών.

Η εξέλιξη των ανακτώμενων θειικών ανιόντων στο όξινο διάλυμα 1 N HCl απεικονίζεται στο **Σχήμα 14(α)**. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στις πρώτες 4 ώρες είναι ίσες με 3.5, 4.0 και 6.1 mM για τα κοκκομετρικά κλάσματα (-250+125), (-125+75) και (-75+45) μm, αντίστοιχα. Στη συνέχεια υπήρξε μία σταδιακή μείωση των μετρούμενων συγκεντρώσεων, οι οποίες τελικά σταθεροποιήθηκαν στο 2.3, 2.7 και 2.2 mM για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και λεπτομερές κλάσμα, αντίστοιχα. Η μείωση αυτή των θειικών στο όξινο διάλυμα όταν αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας είναι μη αναμενόμενη. Λεπτομερής αναζήτηση στην διεθνή βιβλιογραφία και σε διαθέσιμες βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων έδειξε όλες οι γνωστές φάσεις τύπου Fe(III)-Fe(II)- $\text{SO}_4$  (π.χ. σβερτμαννίτης, γιαροσίτης, μελαντερίτης, κλπ.) διαλυτοποιούνται σε υδατικό περιβάλλον με οξύτητα 1 N HCl.

Στο **Σχήμα 14(β)** απεικονίζεται η συγκέντρωση του σιδήρου στο εκχύλισμα 1 N HCl συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται, ο ανακτώμενος Fe ακολουθεί παρόμοια τάση με αυτή που παρατηρείται για την περίπτωση των θειικών ανιόντων. Ο ανακτώμενος Fe στο όξινο διάλυμα κυμαίνεται από 1.3 έως 3.4 mM και είναι δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερος, σε σύγκριση με το αρχικό μη οξινισμένο διάλυμα. Ωστόσο, η όξινη προσβολή του στερεού δείγματος με 1 N HCl δεν ήταν ικανή να διαλυτοποιήσει όλες τις δευτερογενείς φάσεις του Fe(III). Κατά τις πρώτες 2-4 ώρες η ανακτώμενη κατά την όξινη προσβολή ποσότητα Fe αυξάνεται με μέγιστη συγκέντρωση 1.8, 2.6 και 3.4 mM, ενώ μετά τις 4 ώρες η συγκέντρωση του σιδήρου μειώνεται σε 1.4, 1.8 και 2.1 mM για τα τρία επιλεγθέντα κοκκομετρικά κλάσματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι δευτερογενείς φάσεις του σιδήρου, που σχηματίζονται μετά από 2-4 ώρες της οξειδωτικής κατεργασίας είναι πολύ ανθεκτικές και δεν είναι δυνατή η ποσοτική διαλυτοποίησή τους σε διάλυμα 1 N HCl.

Με βάση σχετικές δημοσιευμένες εργασίες υπάρχουν διάφορα οξείδια και οξυ-υδροξείδια του Fe τα οποία εμφανίζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα σε όξινο περιβάλλον. Οι Sidhu et al. (1981)

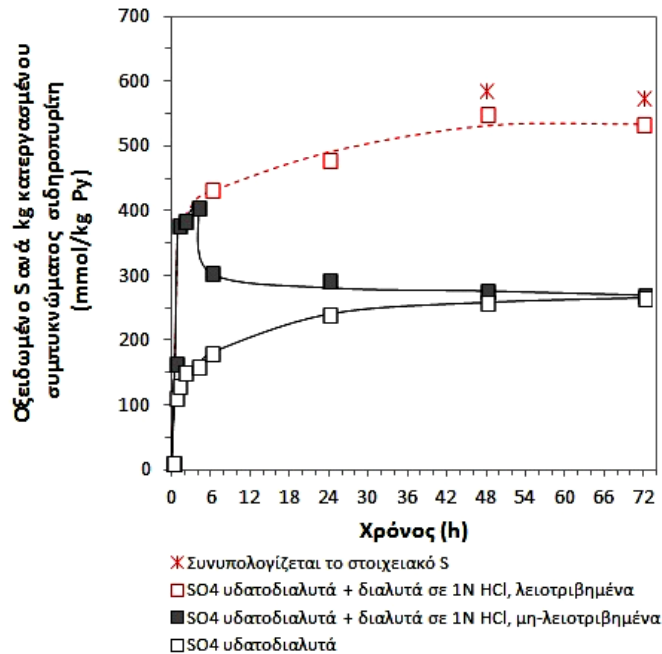
μελέτησαν την διαλυτοποίηση χαρακτηριστικών οξειδίων του Fe(III), δηλ. γκαϊτίτη, λεπιδοκροκίτη, μαγνητίτη, μαγκεμίτη και αιματίτη, σε διαλύματα HCl και διαπίστωσαν ότι σε συγκέντρωση 0.5 N HCl, μετά από 80 ώρες κατεργασίας σε 25°C, ο λεπιδοκροκίτης και ο μαγνητίτης διαλυτοποιούνται σε σχετικά υψηλά ποσοστά (>40%), ενώ τα ποσοστά διαλυτοποίησης των άλλων οξειδίων είναι 12%, 0.8% και 0.6% για τον μαγκεμίτη, τον γκαϊτίτη και το αιματίτη, αντίστοιχα. Οι [Cornell et al. \(1976\)](#) μελέτησαν την διαλυτοποίηση του γκαϊτίτη σε συγκεντρώσεις από 0.1 μέχρι 1.8 N HCl και σε θερμοκρασίες 10, 20 και 40°C. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι η ταχύτητα διαλυτοποίησης τριπλασιάζεται περίπου όταν η συγκέντρωση του HCl αυξάνεται από 0.5 σε 1 N, παραμένει όμως μια ιδιαίτερα βραδεία δράση στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Με βάση τους αναφερόμενους ρυθμούς αντίδρασης υπολογίζεται ότι το ποσοστό διαλυτοποίησης του γκαϊτίτη είναι μικρότερο του 10% για κατεργασία σε 1 N HCl επί 24 ώρες.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι, αντίθετα από ότι συμβαίνει για τα θειικά, στην περίπτωση του Fe η μείωση των συγκεντρώσεων στο όξινο διάλυμα, όταν αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας (**Σχήμα 14β**) μπορεί να ερμηνευθεί. Συγκεκριμένα, η μείωση αυτή υποδεικνύει ότι αρχίζουν να σχηματίζονται σταθερότερες στερεές φάσεις οξυ-υδροξειδίων και οξειδίων του σιδήρου, όπως π.χ. ο γκαϊτίτης και ο αιματίτης, που δεν προσβάλλονται από το 1 N HCl. Το φαινόμενο αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τον κανόνα Stransky, με βάση τον οποίο από υπέρκορα διαλύματα καταβυθίζονται αρχικά μετασταθείς φάσεις, οι οποίες σταδιακά μετασχηματίζονται στις θερμοδυναμικά σταθερότερες φάσεις ([Blesa and Matijević, 1989](#); [Demopoulos, 2009](#)).

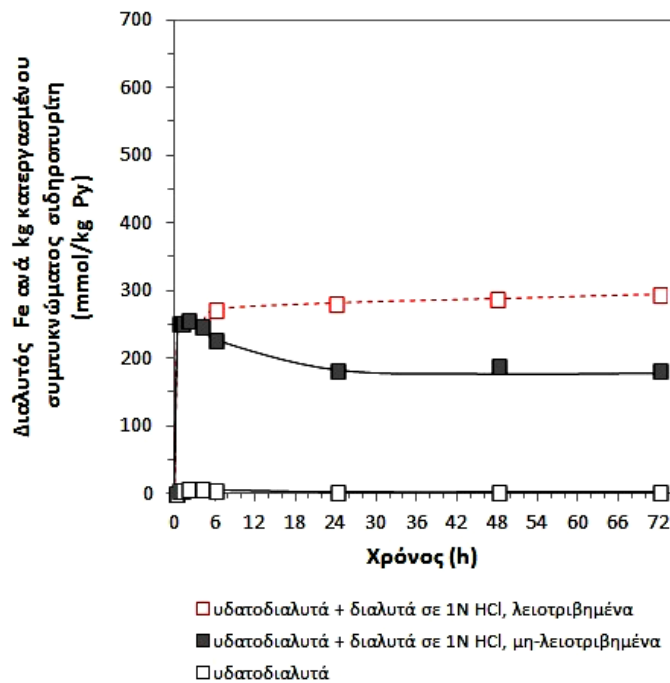
Η δημιουργία επιφανειακού στρώματος από ανθεκτικά οξυ-υδροξείδια μπορεί να ερμηνεύσει και την μη αναμενόμενη συμπεριφορά των θεικών. Συγκεκριμένα είναι πιθανό το στρώμα των ανθεκτικών οξειδίων, το οποίο δημιουργείται μετά τις πρώτες 4-6 ώρες κατεργασίας, να εγκλωβίζει υποκείμενο στρώμα στερεών φάσεων Fe-SO<sub>4</sub>. Για να ελεγχθεί η υπόθεση αυτή πραγματοποιήθηκε μια άλλη σειρά δοκιμών, στο μεσαίο κοκκομετρικό κλάσμα (-125+75 μm), τροποποιώντας την πειραματική διαδικασία. Στην τροποποιημένη διαδικασία παρεμβλήθηκε ένα στάδιο υπερλειοτριβήσης του κατεργασμένου Py, πριν από την όξινη προσβολή, έτσι ώστε να “απελευθερωθούν” όλα τα δευτερογενή προϊόντα καταβύθισης. Η όλη πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την προετοιμασία 4 αιωρημάτων, τα οποία υποβλήθηκαν στην κατεργασία οξείδωσης για 6, 24, 48 και 72 ώρες. Στο συγκεκριμένο χρόνο το κάθε αιώρημα διηθούνταν, ακολουθούσε έκπλυση του στερεού στον ηθμό με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια το στερεό τοποθετούνταν σε ξηραντήρα υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Μετά από 24 ώρες ακολουθούσε υπερλειοτριβήση του κατεργασμένου στερεού και ανάμιξη με διάλυμα 1 N HCl σε αναλογία 1/100 g/mL. Σε υπερλειοτριβήση και όξινη κατεργασία υποβλήθηκε και δείγμα μη κατεργασμένου σιδηροπυρίτη για λόγους ελέγχου. Διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία της υπερλειοτριβήσης δεν προκαλεί μετρήσιμη οξείδωση του FeS<sub>2</sub>, δεδομένου ότι τόσο η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, όσο και αυτή του Fe δεν υπερέβαιναν τα όρια ποσοτικοποίησης των αναλυτικών μεθόδων, δηλ. 10 και 0.35 mmol ανα kg στερεού για τα SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και τον Fe αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της όξινης κατεργασίας των λειοτριβημένων δειγμάτων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 15** σε σύγκριση με τα μη λειοτριβημένα δείγματα, καθώς και με τις ποσότητες SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και Fe που παραλαμβάνονται στην υδατική φάση. Στην περίπτωση των μη λειοτριβημένων δειγμάτων, επειδή δεν μεσολαβούσε διαχωρισμός υγρών-στερεών, οι συγκεντρώσεις που μετρούνταν στο όξινο διάλυμα περιλάμβαναν τόσο τις υδατοδιαλυτές μορφές όσο και τις ποσότητες που διαλυτοποιούνταν από τις δευτερογενείς καταβυθίσεις. Στην τροποποιημένη διαδικασία

μετρήθηκαν χωριστά τα υδατοδιαλυτά συστατικά από αυτά που διαλυτοποιούνται στο όξινο διάλυμα. Για να είναι συγκρίσιμα με τα προηγούμενα αποτελέσματα στα διαγράμματα του ακόλουθου σχήματος (Σχήμα 15), οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα λειοτριβημένα δείγματα περιλαμβάνουν το άθροισμα της υδατοδιαλυτής ποσότητας με την ποσότητα που διαλύεται κατά την όξινη προσβολή.



(α)



(β)

**Σχήμα 15.** Ποσότητα (α) οξειδωμένου S και (β) διαλυτού Fe στερεών, συναρτήσεϊ του χρόνου κατεργασίας στην υδατική φάση και σε όξινο διάλυμα (1 N HCl) με και χωρίς λειοτρίβηση των οξειδωμένων κόκκων (σε mmol/kg Py).



Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 15(α)**, τα συνολικά  $\text{SO}_4^{-2}$  που ανακτώνται από τα λειοτριβημένα δείγματα δεν παρουσιάζουν την μείωση των συγκεντρώσεων που είχε παρατηρηθεί στα μη λειοτριβημένα δείγματα από τις 6 ώρες και μετά. Αντίθετα παρατηρείται ελαφρά αυξητική πορεία από τα 405 mmol/kg που είχαν μετρηθεί στις 4 ώρες, σε 432, 479, 549 και 532 mmol/kg  $\text{FeS}_2$  στις 6, 24, 48 και 72 ώρες αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται δηλαδή η υπόθεση ότι στα μη λειοτριβημένα δείγματα σημαντική ποσότητα των θεικών (~50%) παρέμενε “εγκλωβισμένη” και μη προσβάσιμη από τα υδρογονοκατιόντα κατά την όξινη προσβολή, πιθανότατα λόγω της δημιουργίας εξωτερικού επιφανειακού στρώματος δυσδιάλυτων οξυ-υδροξειδίων. Στα λειοτριβημένα δείγματα των 48 και 72 ωρών πραγματοποιήθηκαν επίσης αναλύσεις στοιχειακού S, οι οποίες επιβεβαίωσαν την παρουσία του, αλλά σε μικρές ποσότητες σε σύγκριση με τα  $\text{SO}_4^{-2}$ . Συγκεκριμένα, οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν 36 και 40 mmol/kg.

Η συνολική ποσότητα του διαλυτοποιούμενου Fe από τα λειοτριβημένα δείγματα απεικονίζεται στο **Σχήμα 15(β)**. Όπως και στην περίπτωση των  $\text{SO}_4^{-2}$  δεν παρατηρείται η μείωση των συγκεντρώσεων που είχε εμφανιστεί στα μη λειοτριβημένα δείγματα, αλλά μια συνεχής μικρή αυξητική πορεία από 251 mmol/kg στις 4 ώρες, σε 270 mmol/kg στις 6 ώρες έως 293 mmol/kg στις 72 ώρες. Στα δείγματα των 48 και 72 ωρών πραγματοποιήθηκε και ανάλυση Fe(II) και προσδιορίστηκαν οι τιμές 68 και 71 mmol/kg.

Στα δείγματα των 48 και 72 ωρών η στοιχειομετρική αναλογία του οξειδωμένου S ως προς τον Fe που ανακτάται στο διάλυμα 1 N HCl είναι 2.3 και 2.2 αντίστοιχα, δηλαδή λίγο μεγαλύτερη της στοιχειομετρίας του  $\text{FeS}_2$ . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην δυσκολία πλήρους διαλυτοποίησης των οξειδωμένων φάσεων του Fe ακόμη και στα υπερλειοτριβημένα δείγματα. Μια εναλλακτική λύση για την ποσοτική ανάκτηση όλων των φάσεων του Fe, θα ήταν ο συνδυασμός της όξινης προσβολής με τη χρήση κατάλληλου αναγωγικού αντιδραστηρίου, όπως π.χ. η υδροξυλαμίνη, υπό την προϋπόθεση ότι διαλυτοποιούνται μόνον οι οξειδωμένες φάσεις και όχι το υπόστρωμα του σιδηροπυρίτη.

Αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλες τις προγενέστερες δημοσιευμένες εργασίες η εκτίμηση για το ποσοστό οξείδωσης των θειούχων ορυκτών, στηριζόταν στην μέτρηση των υδατοδιαλυτών θειικών ανιόντων. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι με αυτό τον τρόπο μπορεί να υπάρχει σημαντική υποεκτίμηση του πραγματικού ποσοστού οξείδωσης. Για παράδειγμα, στο δείγμα Py ενδιάμεσης κοκκομετρίας, το υπολογιζόμενο ποσοστό οξείδωσης είναι 1.78% με βάση τα υδατοδιαλυτά  $\text{SO}_4^{-2}$ , και 3.9% με βάση το σύνολο του οξειδωμένου S.

### 5.2.2 Προσεγγιστική εκτίμηση του πάχους επίστρωσης

Από το συνολικό ποσοστό οξείδωσης 3.9% του  $\text{FeS}_2$  στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα του συμπυκνώματος Py και το γεγονός ότι το 100% περίπου του Fe και το 50% του S παραμένουν δεσμευμένα σε στερεές φάσεις, μπορεί να γίνει μια προσεγγιστική εκτίμηση του πάχους επίστρωσης. Η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου κοκκομετρικού κλάσματος ανέρχεται σε 130  $\text{cm}^2/\text{g}$  (βλ. ενότητα 4.1.2). Οι ποσότητες Fe και  $\text{SO}_4$  που παραμένουν στα οξειδωμένα προϊόντα επίστρωσης αντιστοιχούν περίπου σε 0.290 mmol/g  $\text{FeS}_2$  (βλ. **Σχήμα 15α, β**). Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 13**) παρουσιάζονται μια σειρά πιθανών ενώσεων οξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του Fe, καθώς και ενώσεων  $\text{Fe-SO}_4^{-2}$ . Στον Πίνακα δίνεται ο μοριακός τους τύπος και το ειδικό τους βάρος, καθώς και το πάχος επίστρωσης το οποίο υπολογίζεται θεωρώντας ότι το σύνολο

του Fe ή και των  $SO_4^{-2}$ , σχηματίζουν την συγκεκριμένη ένωση. Το πάχος έχει υπολογιστεί με βάση την εξίσωση (5-2):

$$x_i = \frac{M_{pr}}{SSA} \cdot \frac{MW_i}{N_{Fei}} \cdot \rho_i \cdot 10 \quad (5-2)$$

Όπου:

$x_i$ : το πάχος επίστρωσης για την ένωση i (μm)

$M_{pr}$ : ο Fe στα καταβυθισμένα στερεά (mmol/g  $FeS_2$ )

$SSA$ : ειδική επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη ( $cm^2/g FeS_2$ )

$MW_i$ : μοριακό βάρος της ένωσης i (g/mol)

$N_{Fei}$ : αριθμός ατόμων Fe ανά mol ένωσης i (mol/mol)

$\rho_i$ : ειδικό βάρος ένωσης i ( $g/cm^3$ )

**Πίνακας 13.** Εκτίμηση πάχους οξειδωμένου στρώματος για πιθανές δευτερογενείς φάσεις.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Ειδικό βάρος* ( $g/cm^3$ )	Υπολογιζόμενο πάχος** (μm)
Σιδηροϋδρίτης	$Fe(OH)_3$	3.93	0.48
Γκαιίτης	$\alpha-FeOOH$	4.27	0.47
Αιματίτης	$Fe_2O_3$	5.26	0.34
Μαγνητίτης	$Fe_3O_4$	5.15	0.33
Ροζενίτης	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	2.32	2.16
Κοπιαπίτης	$Fe^{+2}Fe^{+3}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$	2.10	2.66
Σβερτμανίτης	$Fe^{+3}_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$	3.74	0.58
Γιαροσίτης	$KFe^{+3}_3(OH)_6(SO_4)_2$	3.10	1.20

\* Από [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)

\*\* Υπολογιζόμενα για ποσότητα Fe (ή και  $SO_4^{-2}$ ) 0.290 mmol/g  $FeS_2$  και ειδική επιφάνεια  $130 cm^2/g FeS_2$

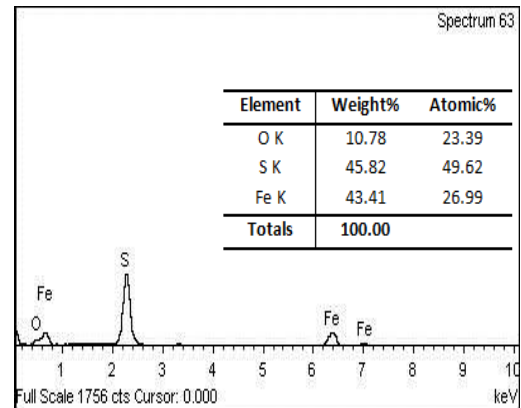
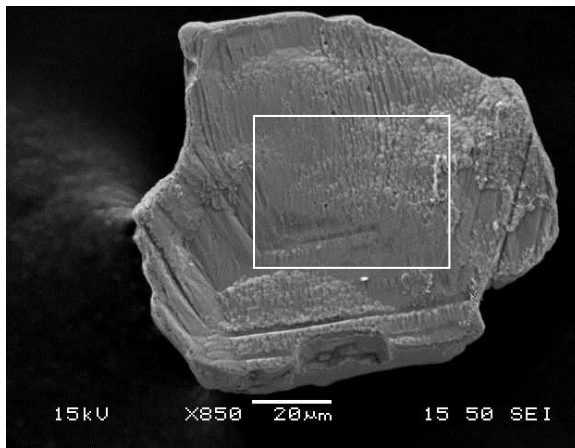
Όπως φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα, το πάχος του στρώματος επίστρωσης μπορεί να κυμαίνεται από 0.33 μέχρι και 2.66 μm, με τις περισσότερες τιμές να είναι μικρότερες των 1.5 μm.

### 5.2.3 Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με SEM/EDS

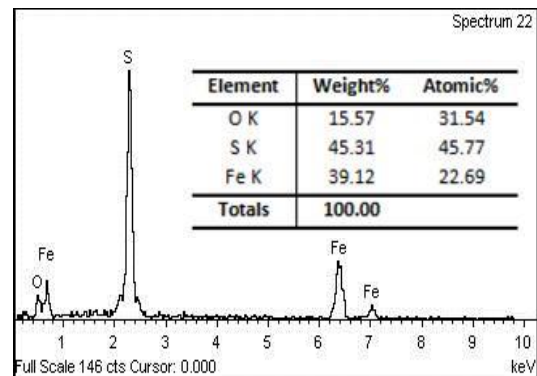
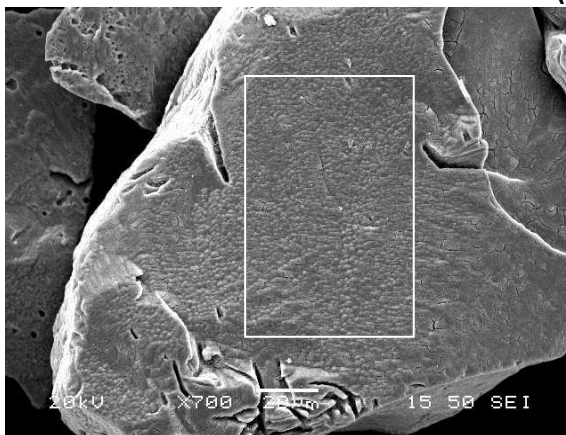
Τα δείγματα σιδηροπυρίτη, μετά την κατεργασία τους με το διάλυμα 0.1 M  $H_2O_2$  σε pH 5.5 για 24, 48 και 72 ώρες μελετήθηκαν με SEM/EDS. Με το SEM παρατηρήθηκαν τα χαρακτηριστικά της επιφανειακής δομής των κατεργασμένων κόκκων, ενώ οι αναλύσεις με EDS απέδειξαν την παρουσία οξειδωμένων φάσεων σε όλες τις εξεταζόμενες επιφάνειες. Όπως έχει ήδη επισημανθεί (βλ. ενότητα 3.6.6) με την ως άνω τεχνική, η στοιχειακή μικροανάλυση ανά σημείο αφορά ένα βάθος διείσδυσης ακτίνων-X της τάξης των ~2.5 μm. Επομένως, τα ατομικά ποσοστά του Fe και του S δεν είναι πλήρως αντιπροσωπευτικά της χημικής σύστασης του προστατευτικού καλύμματος λόγω της παρεμβολής του υποκείμενου  $FeS_2$ .

Η οξειδωτική κατεργασία υπό την απουσία φωσφορικών ιόντων είχε ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της επιφάνειας των κόκκων  $FeS_2$ . Στους κατεργασμένους κόκκους για 24 ώρες

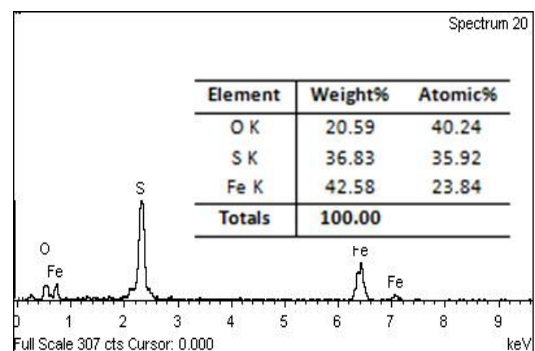
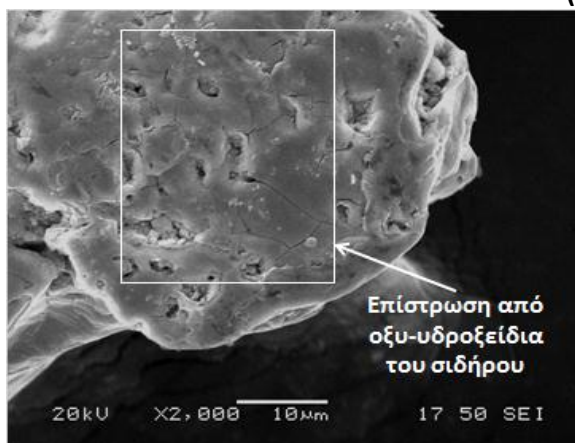
παρατηρήθηκαν περιοχές με εμφανή τα αποτελέσματα της οξείδωσης (π.χ. καταβυθίσεις) και περιοχές που δείχνουν “καθαρές” σε μικροκλίμακα. Ωστόσο, από το EDS διαπιστώθηκε ότι οι επιφάνειες είναι καλυμμένες με οξειδωμένες, δευτερογενείς φάσεις. Πιο συγκεκριμένα, η μικροανάλυση της κατεργασμένης επιφάνειας σε αντιπροσωπευτικό κόκκο  $\text{FeS}_2$  κατεργασμένο για 24 ώρες έδειξε ότι το ατομικό ποσοστό του O ήταν 23.3% (Εικόνα 30α). Για χρόνο κατεργασίας 48 ωρών, το ατομικό ποσοστό του O ανιχνεύθηκε ίσο με 31.5% (Εικόνα 30β).



(α)



(β)



(γ)

**Εικόνα 30.** Μικροφωτογραφίες SEM και μικροαναλύσεις EDS από αντιπροσωπευτικούς κόκκους  $\text{FeS}_2$  μετά από κατεργασία υπό συνεχή ανάδευση με διάλυμα που περιέχει 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  για (α) 24, (β) 48 και (γ) 72 ώρες.

Με περαιτέρω αύξηση του χρόνου κατεργασίας σε 72 ώρες, το ποσοστό συμμετοχής του O στην επιφανειακή δομή αυξήθηκε. Η ανάλυση με EDS απέδειξε ότι το ατομικό ποσοστό του O ήταν 40.2% (**Εικόνα 30γ**). Συμπερασματικά προκύπτει ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 24 σε 72 ώρες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των οξειδωμένων φάσεων στην επιφάνεια των κόκκων  $\text{FeS}_2$  κατά ~42% και επιβεβαιώνεται αφενός μεν η οξείδωση της επιφάνειας, αφετέρου δε ο σχηματισμός επίστρωσης με οξείδια και υδροξείδια του Fe.

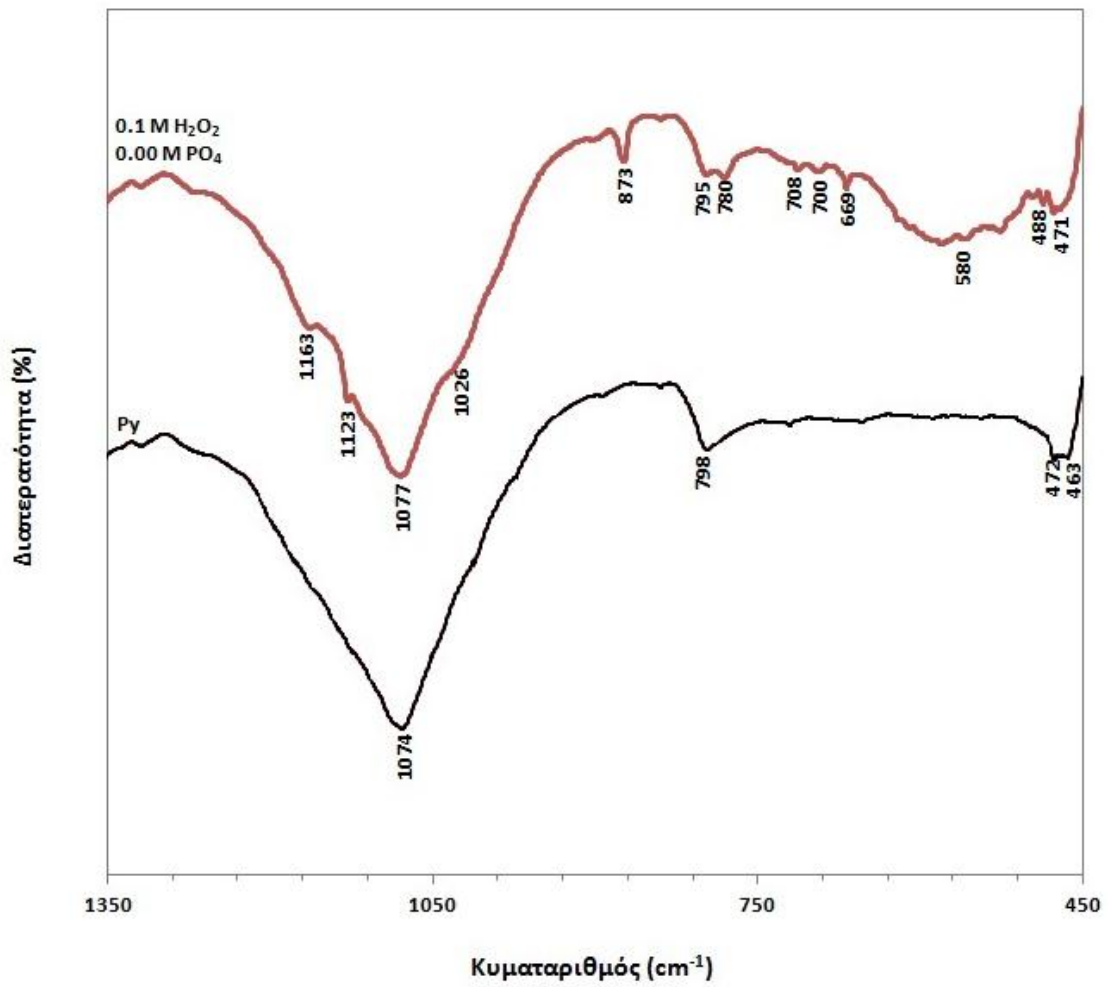
Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες, οι οποίες δείχνουν ότι επικάλυψη από οξυ-υδροξείδια του Fe μπορεί να σχηματιστεί ταχύτατα στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη κατά την κατεργασία με διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  και με ρύθμιση pH μεταξύ 4 και 6 ([Nicholson et al., 1990](#); [Zhang and Evangelou, 1996](#)). Οι δευτερογενείς αυτές επιστρώσεις λειτουργούν ως ένας φυσικός φραγμός που εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη από το  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 5.2.4 Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με FTIR

Δείγμα σιδηροπυρίτη (Py) κατεργασμένο με διάλυμα 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε pH 5.5 για 48 ώρες μελετήθηκε με FTIR σε σύγκριση με “καθαρό”, μη επιστρωμένο δείγμα. Η ανάλυση εστιάστηκε στη περιοχή από 1350 έως 450  $\text{cm}^{-1}$  και τα φάσματα FTIR για τα δείγματα συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά τη κατεργασία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 16**.

Στον αρχικό σιδηροπυρίτη (δείγμα αναφοράς) καταγράφηκαν οι παρακάτω κυρίαρχες IR συχνότητες: 1074, 798, 472 και 463  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κύριες κορυφές του σιδηροπυρίτη εντοπίζονται μεταξύ 1200 και 1000  $\text{cm}^{-1}$  ([Gadsden, 1975](#); [Rath et al., 2000](#)), ενώ στα ~1080  $\text{cm}^{-1}$  τοποθετείται η ασύμμετρη δόνηση τάσης (stretching vibration) του δεσμού Si-O<sup>-</sup> ([Brinker and Scherer, 1990](#)). Επομένως, η διευρυμένη κορυφή σε 1074  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις, που σχετίζονται με τις δύο κύριες ορυκτολογικές φάσεις του καθαρού συμπυκνώματος, δηλ. σιδηροπυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ) και χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ). Στα 798 και 462  $\text{cm}^{-1}$  τοποθετείται η συμμετρική τάση του Si-O, και η δόνηση κάμψης του Si-O-Si ([Brinker and Scherer, 1990](#)). Η κορυφή στα 471  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση του δεσμού ≡S-S ([Weerasooriya et al., 2010](#)). Οι φάσεις αυτές ταυτοποιήθηκαν και κατά την ανάλυση του Py με P-XRD (**βλ. ενότητα 4.1.4**).

Μετά τη κατεργασία με διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  συγκέντρωσης 0.1 M υπό την απουσία φωσφορικών ιόντων, παρατηρήθηκαν νέες κορυφές: 1163, 1123, 1026, 873, 780, 708, 700, 669, 580 και 488  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές σε 1161 και 1026  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζονται με δονήσεις του δεσμού S-O, π.χ.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ([Borda et al., 2004](#); [Chernyshova, 2003](#)). Η κορυφή σε 1123  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε άμορφες υδροξυθειικές ενώσεις του τρισθενούς σιδήρου ([Lazaroff et al., 1982](#)). Οι κορυφές στα ~873 and 780  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζονται με τη δόνηση κάμψης (bending vibration) του OH στα υδροξείδια του Fe (τύπου γκαιτίτη,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ), ενώ αποτελούν ένδειξη και για παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$  ([Brady et al., 1986](#); [Descostes et al., 2002](#); [Usher et al., 2005](#)). Η κορυφή σε 669  $\text{cm}^{-1}$  αφορά τη δόνηση S-O (sulfoxyanions) ([Descostes et al., 2002](#)). Η κορυφή σε 708  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με τη δόνηση δεσμού τύπου Fe-O-O ([Weerasooriya et al., 2010](#)) ή/και με υδροξυ-θειικές ενώσεις του Fe(III) ([Descostes et al., 2002](#)). Οι κορυφές σε 700 και 488  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στη δόνηση Fe-O και συνδέονται με τη παρουσία ενώσεων τύπου σβερτμαννίτη. Η ευρεία κορυφή σε 580  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε υδροξείδια και οξείδια του τρισθενούς σιδήρου, όπως ο  $\delta\text{-FeOOH}$  (feroxyhyte), ο μαγκεμίτης (maghemite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο μαγνητίτης (magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και ο αιματίτης (hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ([Cornell and Schwertmann, 2003](#)).

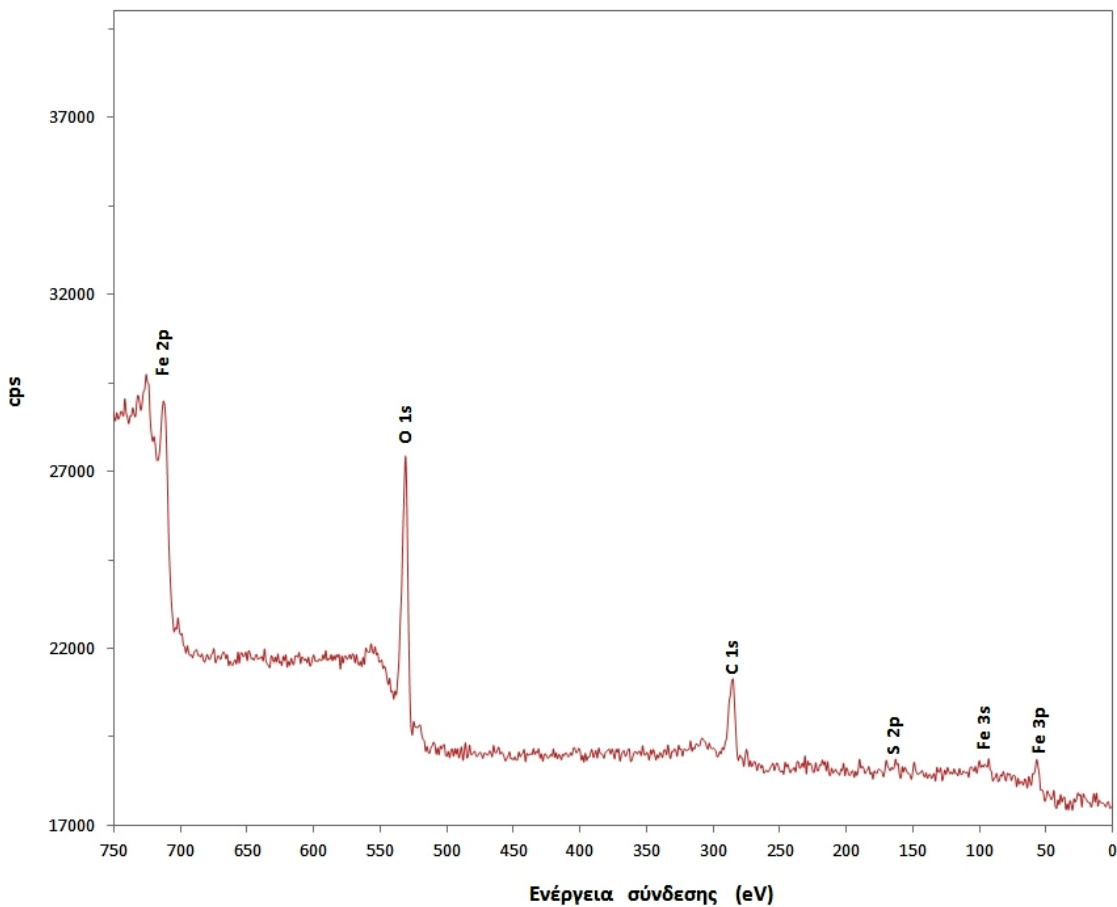


**Σχήμα 16.** Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά την κατεργασία με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 5.5).

### 5.2.5 Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με XPS

Ο κατεργασμένος σιδηροπυρίτης με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.00 M PO<sub>4</sub> σε pH 5.5 για 48 ώρες μελετήθηκε περαιτέρω με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X (XPS) με σκοπό να προσδιοριστεί επακριβώς η σύσταση των οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου στα εξωτερικά στρώματα της επικάλυψης. Η ανάλυση αυτή καλύπτει ένα μέσο βάθος 6 nm (60 Å), το οποίο είναι πολύ μικρότερο από το υπολογιζόμενος πάχος του στρώματος επίστρωσης (Πίνακας 13). Στις εξωτερικές στοιβάδες του προστατευτικού καλύμματος προσδιορίστηκε η παρουσία του Fe, S, O και του C (Σχήμα 17).

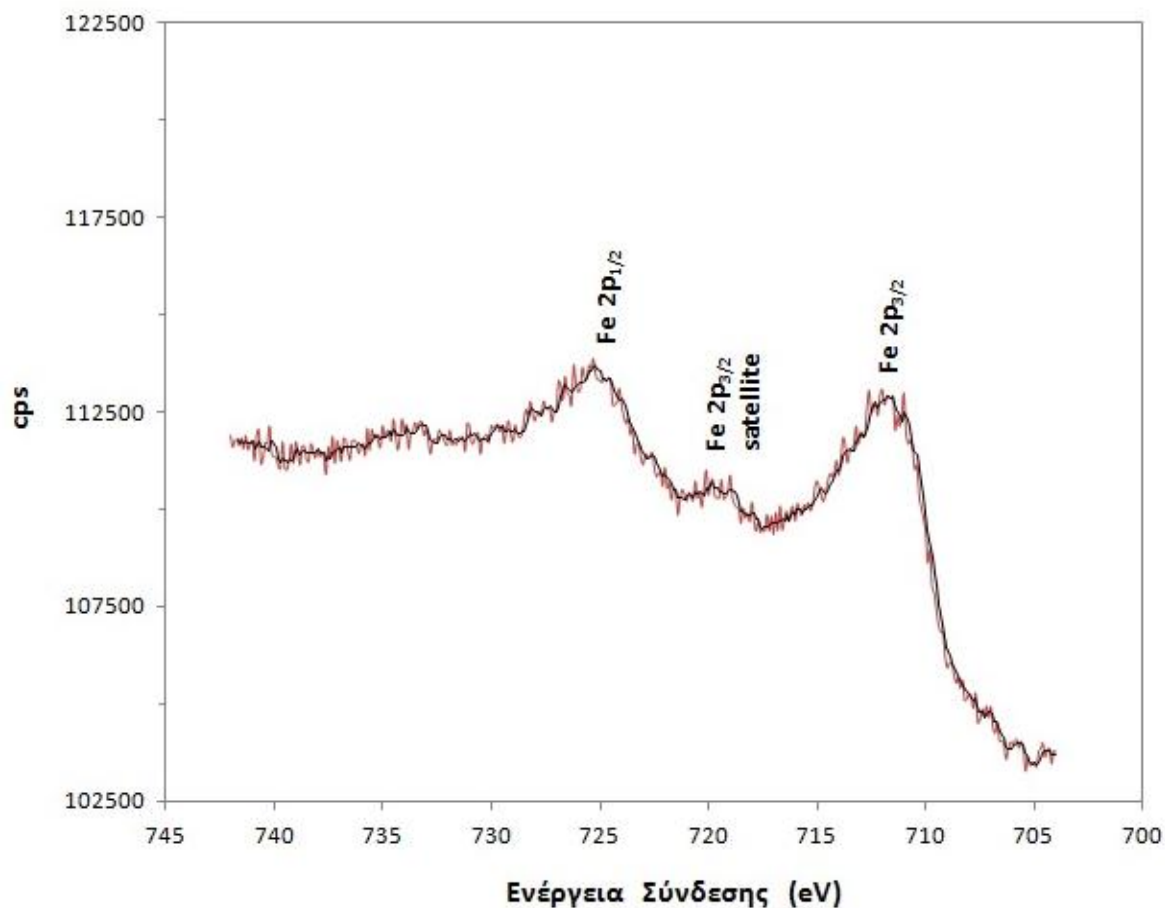
Το O αναμένεται στη χημική σύσταση των εξωτερικών επιφανειακών στοιβάδων ως αποτέλεσμα της οξειδωτικής κατεργασίας. Η παρουσία του C όπως έχει αναφερθεί (βλ. ενότητα 3.6.7) οφείλεται στο CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός στρώματος επιφανειακής ρύπανσης με πάχος της τάξης των 1.6 nm.



Σχήμα 17. Συνολικό φάσμα XPS του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

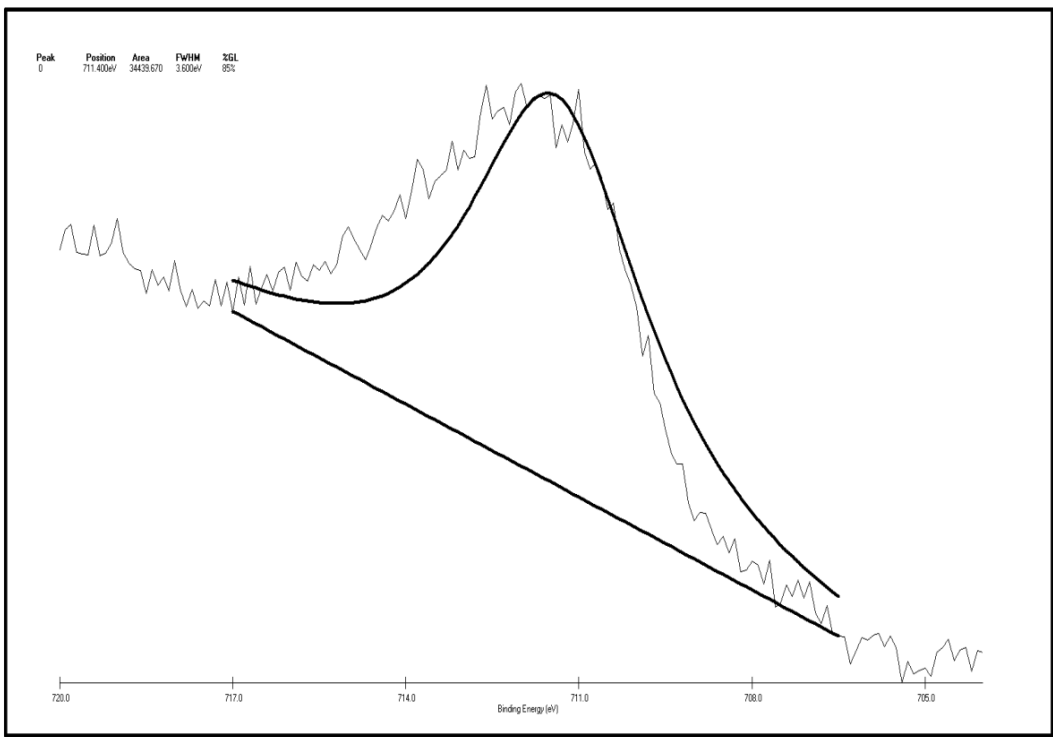
Στη συνέχεια παρουσιάζονται λεπτομερή φάσματα σε επιλεγμένες φασματικές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν σε κορυφές από ένα στοιχείο. Στη φασματική περιοχή του Fe διακρίνεται η διπλή κορυφή Fe 2p σε ενέργεια σύνδεσης ~725 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) και ~712 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>), καθώς και η δορυφορική κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> σε ~719 eV. Οι συνιστώσες αυτές αποτελούν την κορυφή Fe 2p και δηλώνουν σαφώς την παρουσία ενώσεων Fe(III) στις οξειδωμένες φάσεις του προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους FeS<sub>2</sub> (Σχήμα 18).



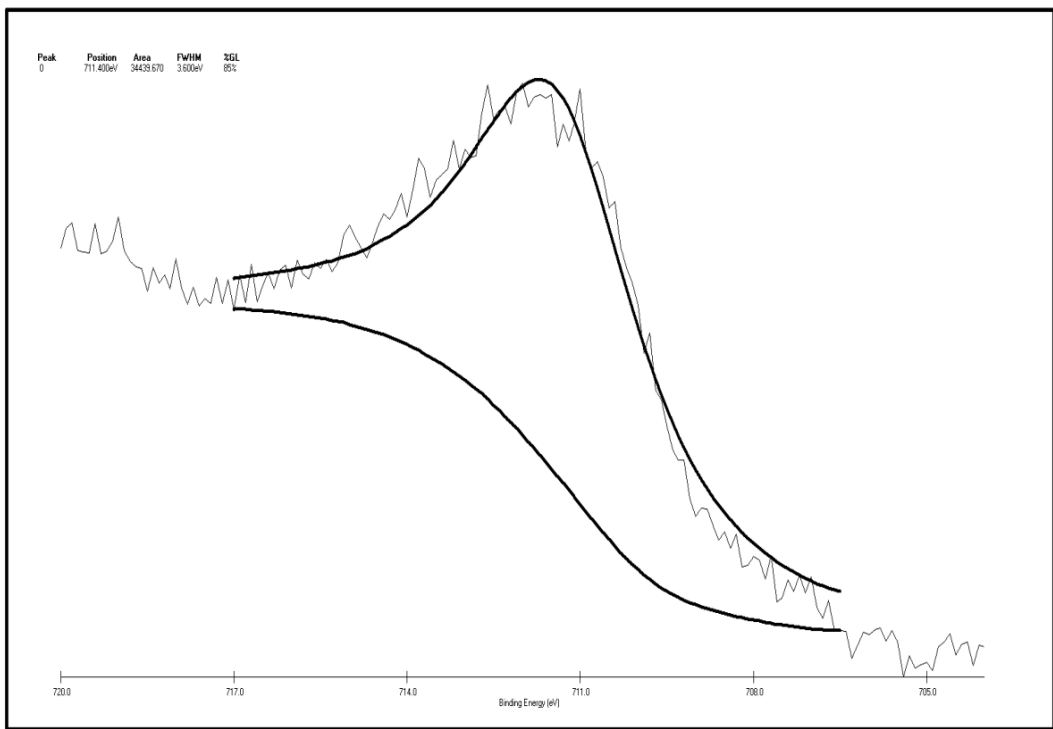


**Σχήμα 18.** Φάσμα XPS στην περιοχή του Fe 2p για το κατεργασμένο σιδηροπυρίτη (Py) με 0.1 M  $H_2O_2$  απουσία  $PO_4$  (pH 5.5).

Η διερεύνηση των ορυκτολογικών φάσεων του Fe, οι οποίες δομούν το επιφανειακό υμένιο γύρω από τους κόκκους κατεργασμένου σιδηροπυρίτη, πραγματοποιήθηκε στη φασματική περιοχή του Fe  $2p_{3/2}$  (718 έως 706 eV) με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1 (Kwok, 2000). Η προσαρμογή των διαφόρων ενώσεων Fe απαιτεί την επιλογή του κατάλληλου υποβάθρου (background) για τη κορυφή Fe  $2p_{3/2}$ . Το προαναφερθέν λογισμικό παρουσιάζει δύο τύπους προσαρμογής του φάσματος, γραμμική (Linear) και κατά Shirley (1972). Από την εφαρμογή και των δύο τύπων υποβάθρου διαπιστώνεται ότι η προσέγγιση κατά Shirley παρουσιάζει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα (Σχήμα 19).



(α)



(β)

**Σχήμα 19.** Προσέγγιση υποβάθρου για τη φασματική περιοχή Fe 2p<sub>3/2</sub>, (α) γραμμική (Linear) και (β) κατά Shirley με το λογισμικό XPSpeak v4.1.



Οι ενέργειες σύνδεσης των κυριότερων ορυκτολογικών φάσεων, που σχετίζονται με τις πραγματοποιηθείσες δοκιμές στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής (σιδηροπυρίτης, ο στοιχειακός σίδηρος και διάφορα οξυ-υδροξείδια του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου) και με την ευρεία κορυφή σε Β.Ε.  $\sim 712$  eV (Fe  $2p_{3/2}$ ) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 14**).

Βάσει των κορυφών τους οι ορυκτολογικές αυτές φάσεις διερευνήθηκαν ως προς την προσαρμογή τους (fitting) στο φάσμα ΧΡS, που προέκυψε και για την περιοχή του Fe  $2p_{3/2}$ , προκειμένου τελικά να πιστοποιηθεί η σύσταση της επιφανειακής δομής (**Σχήμα 20** έως και **Σχήμα 24**).

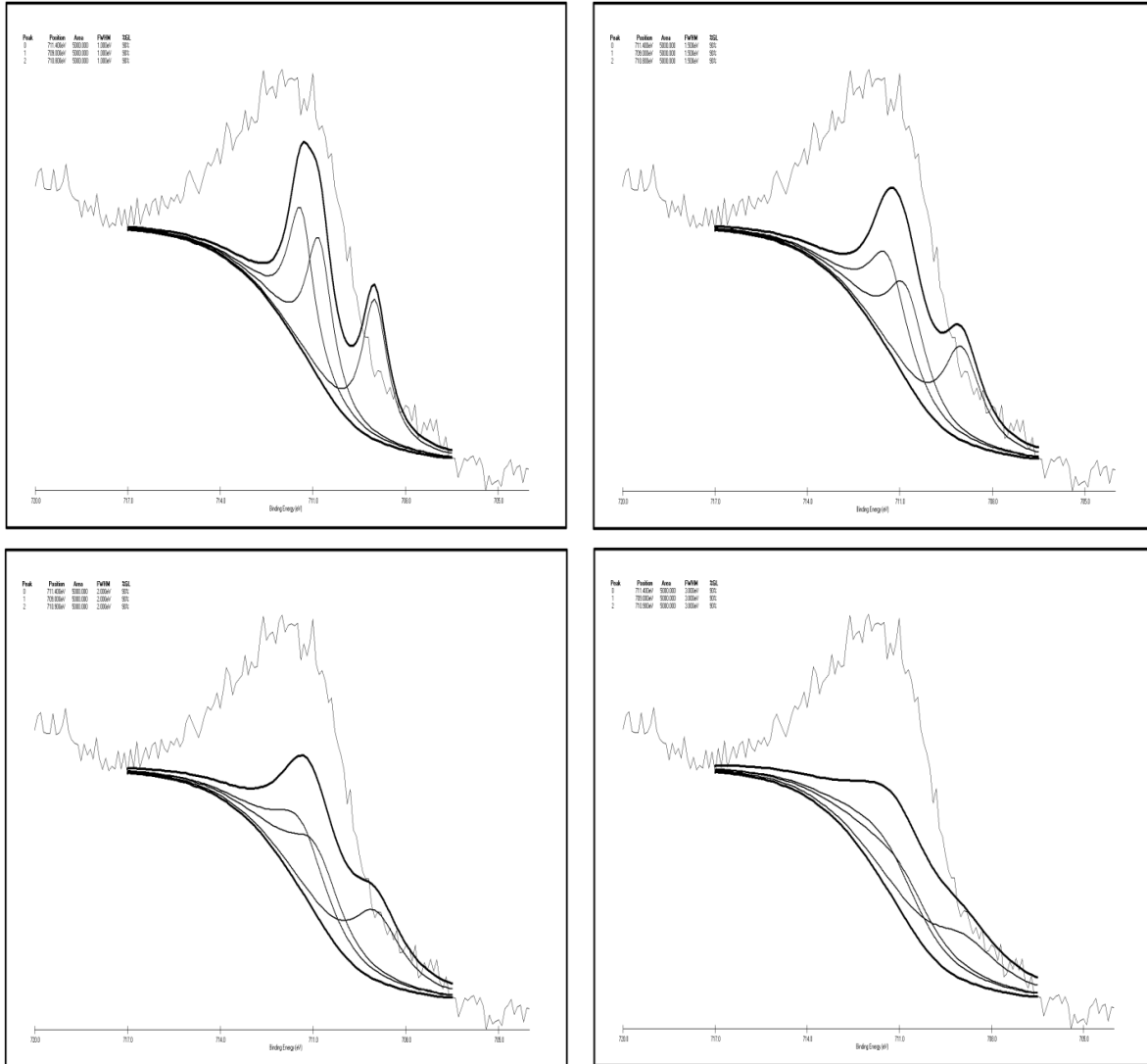
**Πίνακας 14.** Ενέργεια σύνδεσης (eV) της κορυφής Fe  $2p_{3/2}$  για ενώσεις του σιδήρου (δισθενούς και τρισθενούς).

Ορυκτολογική φάση	Ιον σιδήρου (Fe $2p_{3/2}$ )	Ενέργεια σύνδεσης (eV)	Αναφορά
Πυρροτίτης (pyrrhotite, FeS)		707.5	Eggleston et al. (1996)
Σιδηροπυρίτης (pyrite, FeS <sub>2</sub> )	Fe(II)	707.4	
Στοιχειακός σίδηρος (elemental iron, Fe <sup>0</sup> )	Fe(0)	707.0	Joseph et al. (2001)
Βουσίτης (wustite, Fe <sub>1.1</sub> O)	Fe(II)	709.5	Grosvenor et al., (2004); Rakovan et al., (1999)
Αιματίτης (hematite, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Fe(III)	710.8	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite)	Fe(III) Fe(II)	711.4 709.0	
Μαγκεμίτης (maghemite, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Fe(III)	711	
Γκαϊτίτης (Goethite, $\alpha$ -FeOOH)	Fe(III)	711.4	
Λεπιδοκροκίτης (Lepidocrosite, $\gamma$ -FeOOH)	Fe(III)	711.5	
Θεικός σίδηρος (ferrous sulphate, FeSO <sub>4</sub> )	Fe(II)	711.0	
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Fe(II)	711.3	
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe(III)	713.5	
Γιαροσίτης (Jarosite, KFe(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	Fe(III)	712.2	

Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) + Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Υπόβαθρο κατά Shirley

FWHM: 1, 1.5, 2 και 3 eV

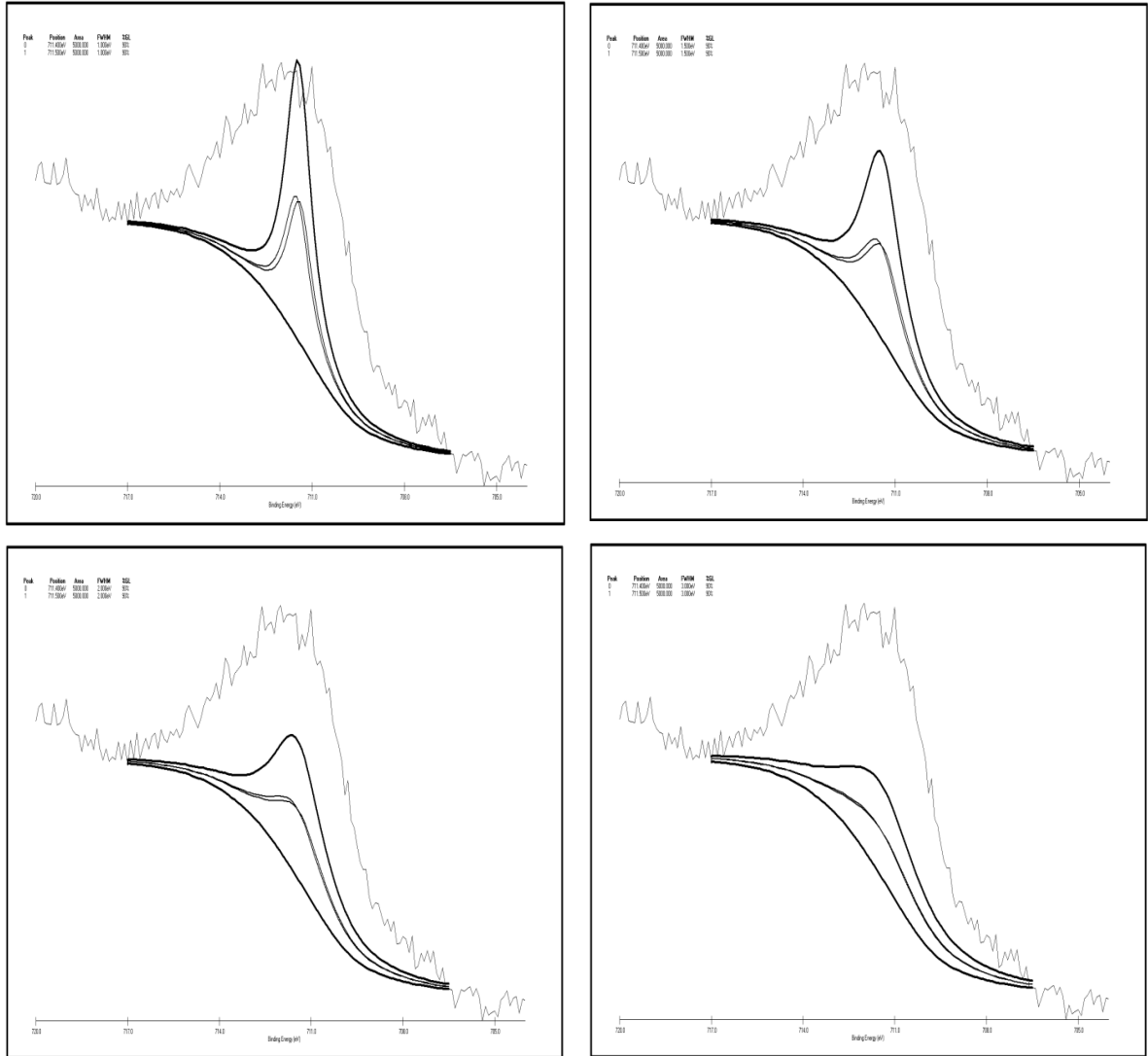


**Σχήμα 20.** Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία μαγνητίτη και αιματίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

Γκαϊτίτης ( $\alpha$ -FeOOH) + Λεπιδοκροκίτης ( $\gamma$ -FeOOH)

Υπόβαθρο κατά Shirley

FWHM: 1, 1.5, 2 και 3 eV

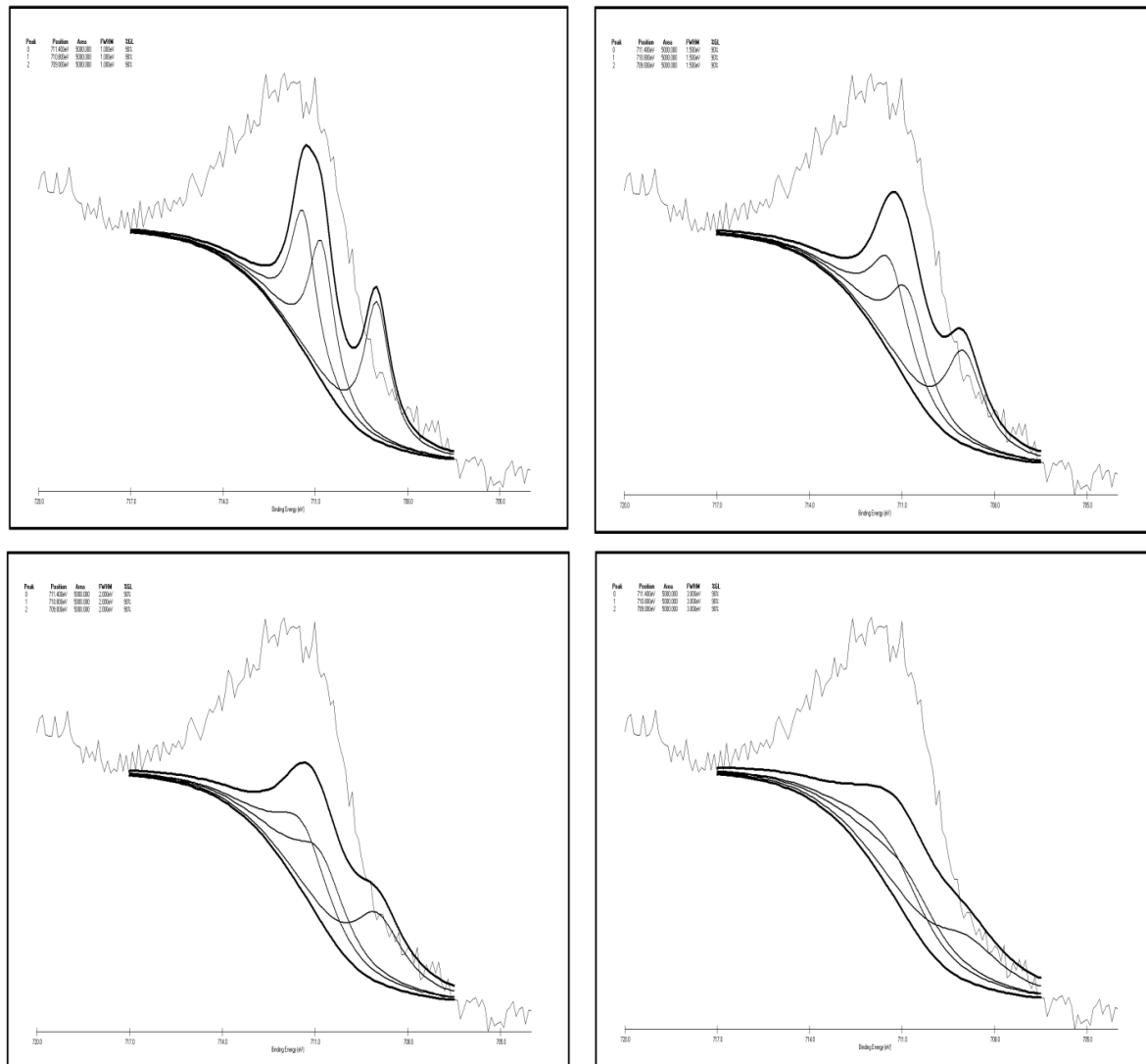


**Σχήμα 21.** Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία γκαϊτίτη και λεπιδοκροκίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυριτή με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

Γκαϊτίτης ( $\alpha$ -FeOOH) + Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) + Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Υπόβαθρο κατά Shirley

FWHM: 1, 1.5, 2 και 3 eV

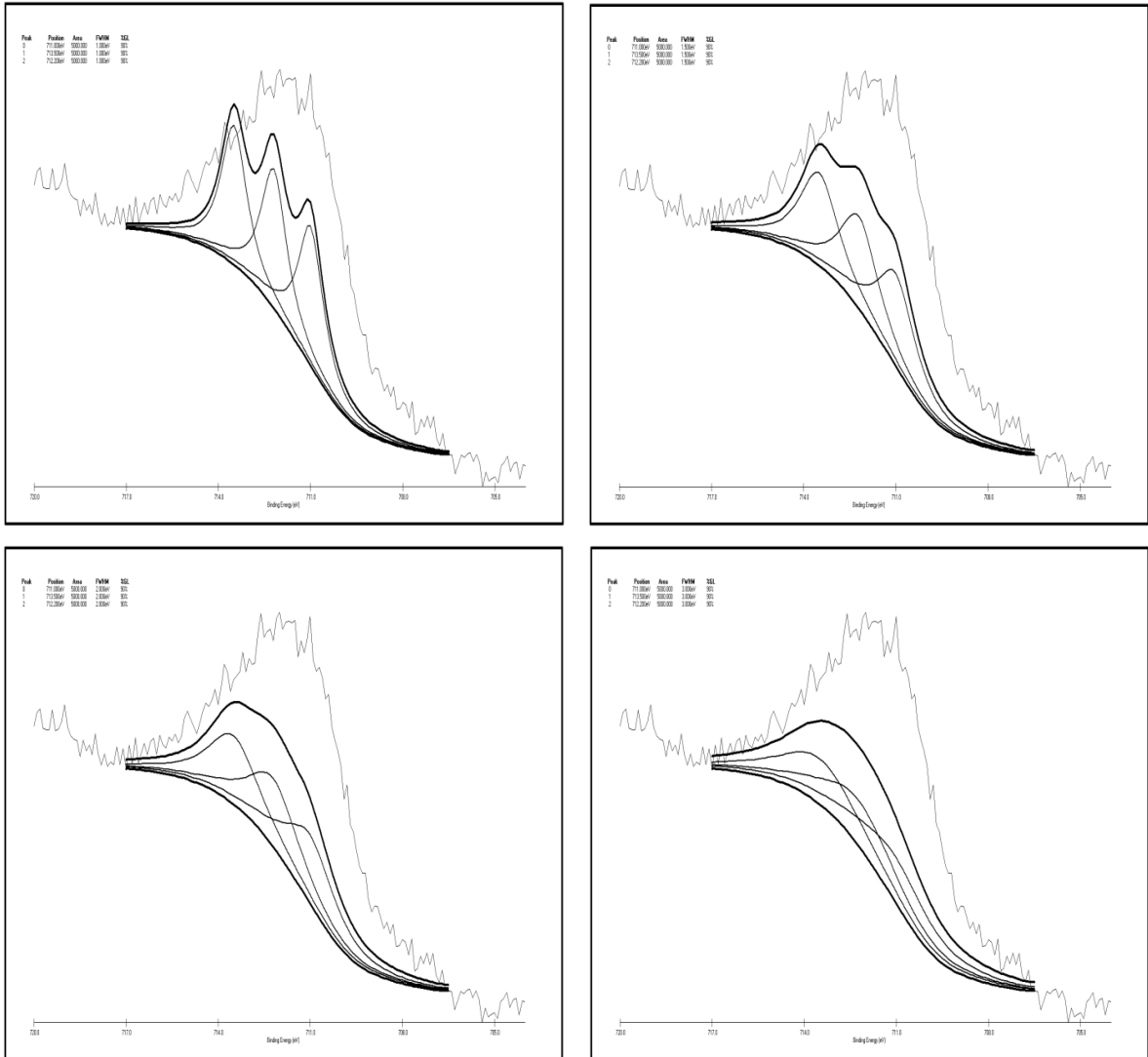


**Σχήμα 22.** Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία γκαϊτίτη, μαγνητίτη και αιματίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

$\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Γιαροσίτης } (\text{KFe}^{+3}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)$

Υπόβαθρο κατά Shirley

FWHM: 1, 1.5, 2 και 3 eV

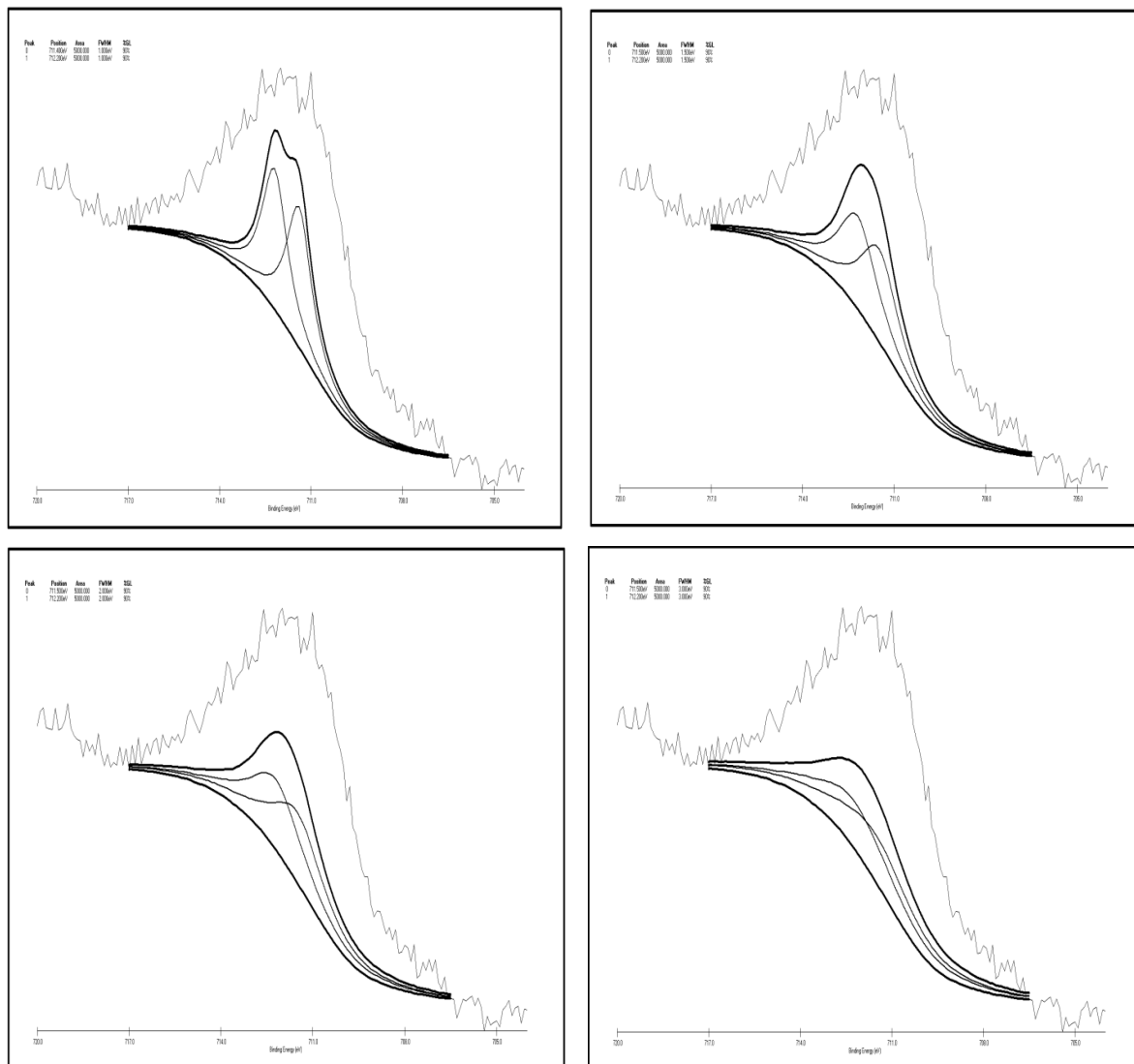


**Σχήμα 23.** Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> ως προς την παρουσία FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> και γιαροσίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροτυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

Γκαϊτίτης ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) + Γιαροσίτης ( $\text{KFe}^{+3}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ )

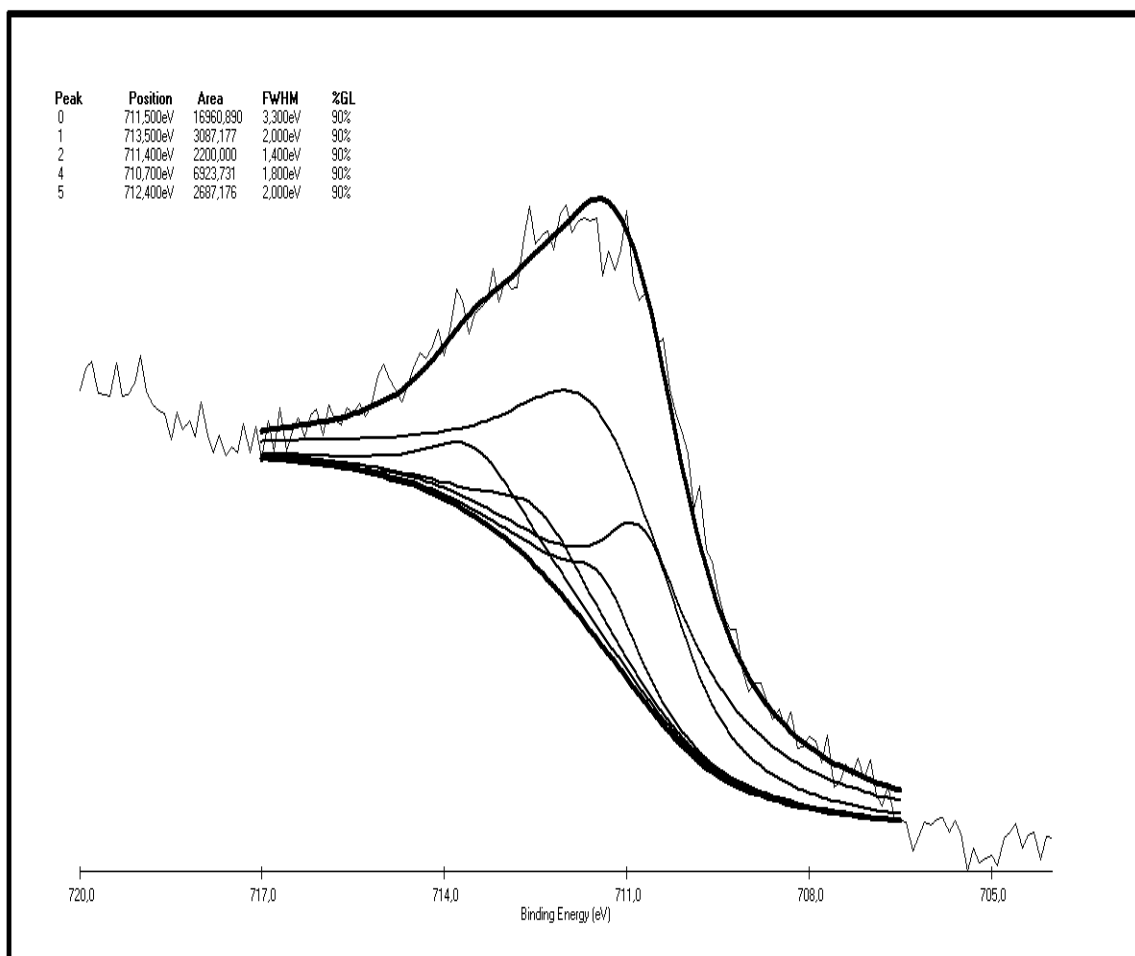
Υπόβαθρο κατά Shirley

FWHM: 1, 1.5, 2 και 3 eV



**Σχήμα 24.** Διερεύνηση της φασματικής περιοχής, που ορίζεται από την κορυφή Fe  $2p_{3/2}$  ως προς την παρουσία γκαϊτίτη και γιαροσίτη στην επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

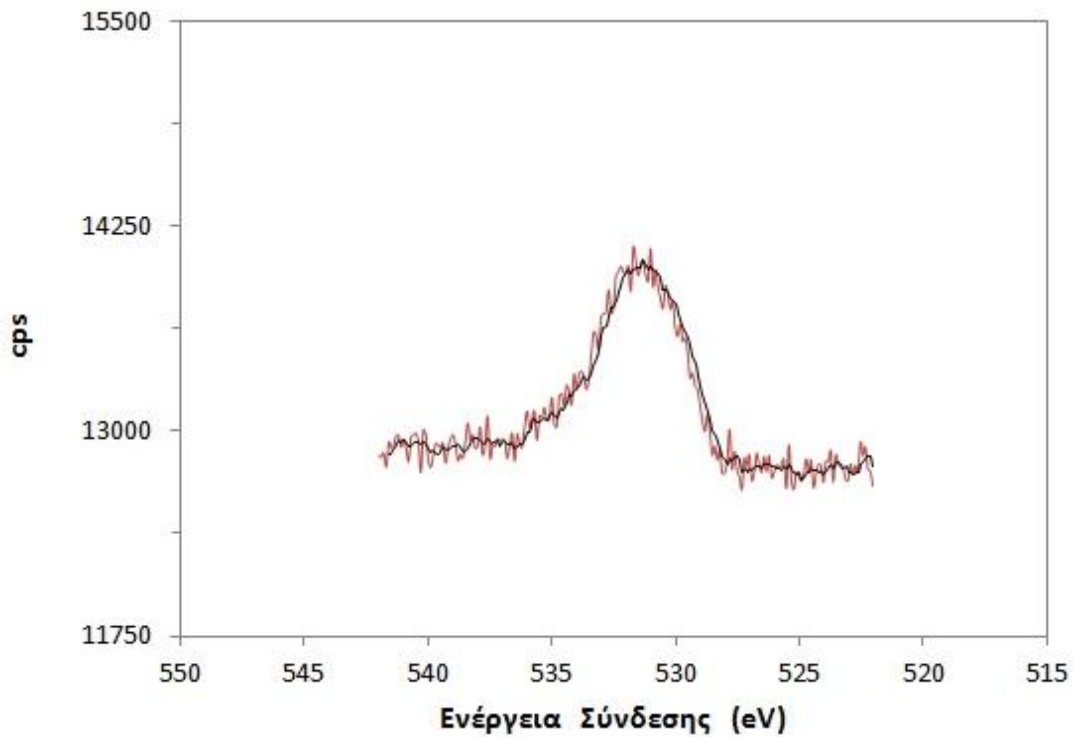
Από την αρχική διερεύνηση της κορυφής Fe  $2p_{3/2}$  με την μεθοδολογία που περιγράφεται παραπάνω, τελικά προσδιορίστηκαν οι φάσεις των οξυ-υδροξειδίων του Fe στα εξωτερικά στρώματα της χημικά τροποποιημένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (**Σχήμα 25**). Η εξωτερική επιφάνεια δομείται από ενώσεις Fe(III) τύπου γκαϊτίτη λόγω φωτοκορυφής σε ενέργεια σύνδεσης  $\sim 711.5$  eV σε μείξη με θεϊκές ενώσεις του Fe(III) τύπου  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  σε ενέργεια σύνδεσης 713.5 eV, οι οποίες πιθανότατα συνδέονται με δομικές μονάδες του σβερτμαννίτη (Gan et al., 2015) και τύπου γιαροσίτη σε ενέργεια σύνδεσης 712.4 eV. Επίσης, συμμετέχουν και μεικτά οξείδια του Fe(III) και Fe(II) (τύπου μαγνητίτη) λόγω φωτοκορυφής που αντιστοιχεί σε ενέργεια σύνδεσης 711.4 eV, οξείδια του Fe(III) (τύπου αιματίτη) σε ενέργεια σύνδεσης 710.8 eV.



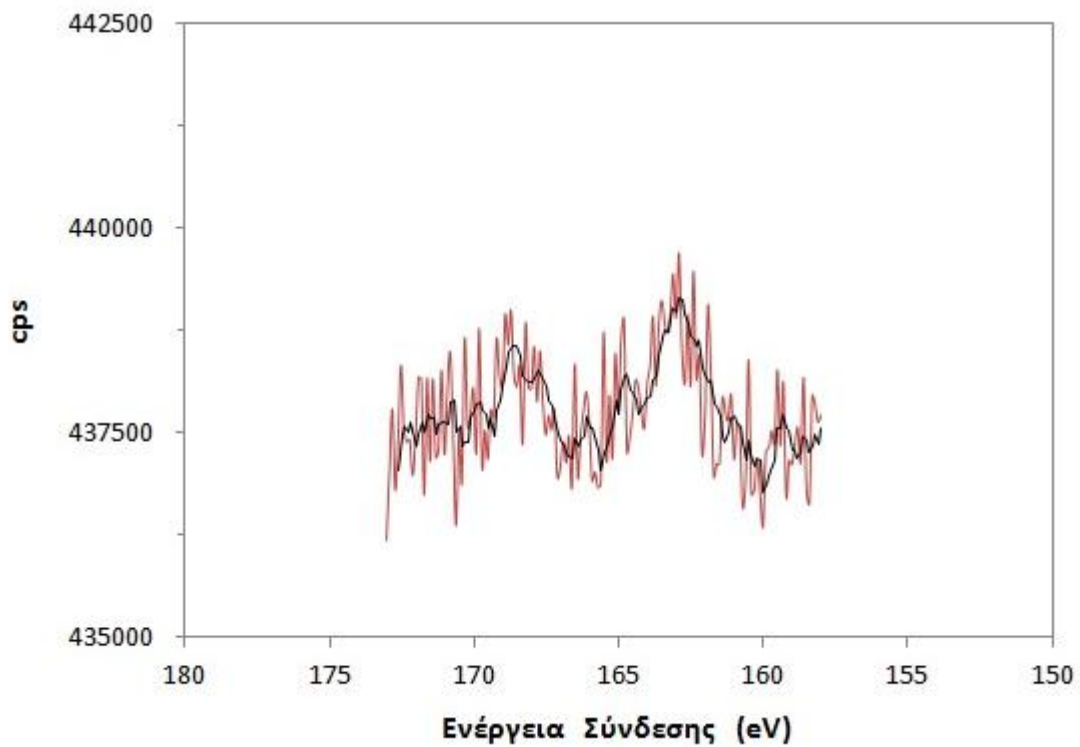
**Σχήμα 25.** Τελική προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe  $2p_{3/2}$  από την κατεργασμένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη υπό την απουσία  $PO_4$  με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

Στη φασματική περιοχή του O 1s διαπιστώνεται μία σχετικά πλατιά κορυφή σε ενέργεια σύνδεσης  $\sim 531$  eV. Σε 531.1 eV τοποθετείται η ενέργεια σύνδεσης των  $OH^-$  του γκαιτίτη. Επίσης, στο εύρος της κορυφής αυτής συμβάλλει και το οξυγόνο από όλες τις προαναφερθείσες ενώσεις Fe(III) και Fe(II) (Grosvenor et al., 2004), καθώς και το οξυγόνο λόγω της επιφανειακής ρύπανσης (Σχήμα 26). Στη φασματική περιοχή του S 2p παρατηρείται μία διπλή κορυφή σε ενέργειες σύνδεσης  $\sim 163$  και 169 eV και συνδέονται με το  $S^0$  και το  $S^{+6}$  ( $SO_4^{2-}$ ), αντίστοιχα (Elsetinow et al., 2001; Naumkin et al., 2012) (Σχήμα 27).

Από τη σύνοψη των ανωτέρων αποτελεσμάτων, διαπιστώθηκε ότι οι εξωτερικές στοιβάδες του προστατευτικού καλύμματος που προέκυψε κατά την κατεργασία χωρίς  $PO_4$ , αποτελούνται από οξειδία, υδροξείδια του τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου, καθώς και ενώσεις θειικού σιδήρου τύπου γιαροσίτη.



**Σχήμα 26.** Φάσμα XPS στην περιοχή O 1s από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 5.5).



**Σχήμα 27.** Φάσμα XPS στην περιοχή S 2p από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 5.5).



### 5.3 Οξείδωση συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy) με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5 (απουσία PO<sub>4</sub>)

#### 5.3.1 Χημισμός υδατικής φάσης και οξειδωμένων στερεών επικαθίσεων

Τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα (-250+125, -125+75 και -75+45 μm) από το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) υπέστησαν οξειδωτική κατεργασία με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5 και για λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 100 mL/g. Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζονται στο **Σχήμα 28**.

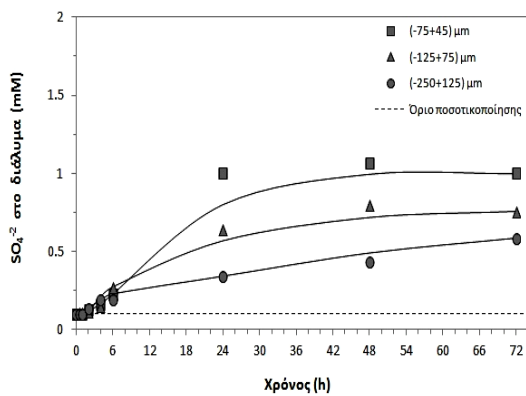
Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 28(α)**, η ποσότητα των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που απελευθερώνεται στους κόκκους από τα δείγματα αρσеноπυρίτη αυξάνεται ταχέως για τις πρώτες 24 ώρες και ακολούθως ο ρυθμός μειώνεται. Ειδικά για το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα φαίνεται να έχει επέλθει ισορροπία στην υδατική φάση. Στις 72 ώρες κατεργασίας η συγκέντρωση των διαλελυμένων SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ισοδυναμεί με 0.59 mM, 0.76 mM και 1.0 mM για το αδροκόκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο κλάσμα, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι χαμηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py).

Η εξέλιξη της διαλυτοποίησης του σιδήρου προς την υδατική φάση παρουσιάζεται στο **Σχήμα 28(β)**. Η κινητική της διαλυτοποίησης του Fe κατά τις πρώτες 6 ώρες κατεργασίας είναι έντονη και εν συνεχεία ο ρυθμός μειώνεται. Στις 72 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση του διαλελυμένου Fe είναι ίση με 0.018, 0.044 και 0.054 mM για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy), αντίστοιχα.

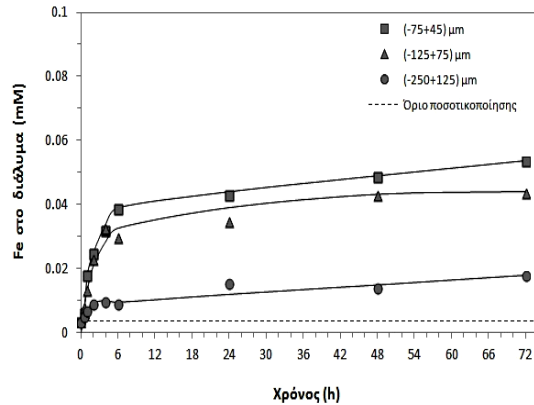
Η διαλυτοποίηση του αρσενικού παρουσιάζεται στο **Σχήμα 28(γ)**. Η ποσότητα που απελευθερώνεται προς το διάλυμα είναι μικρότερη στη δοκιμή με το αδρομερές κοκκομετρικό κλάσμα, συγκριτικά με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα. Οι τελικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι 0.0021, 0.0050 και 0.0068 mM για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις As είναι μια τάξη μεγέθους χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές του Fe.

Στο **Σχήμα 28(δ)** παρουσιάζεται η εξέλιξη του διαλελυμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) σε συνάρτηση με το χρόνο κατεργασίας. Η παραμένουσα ποσότητα του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο διάλυμα επίστρωσης μειωνόταν με τη πάροδο του χρόνου και στις 72 ώρες κατεργασίας αντιστοιχούσε σε 14, 15 και 17% της αρχικής συγκέντρωσης για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα.

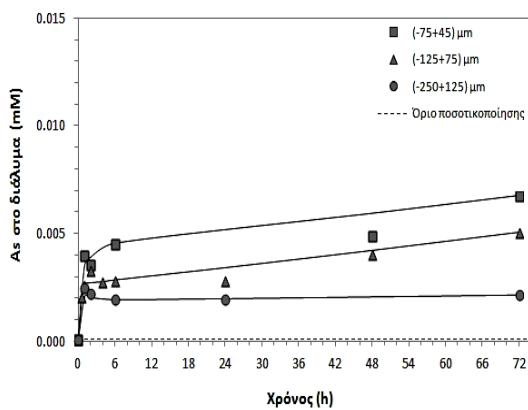
Οι συγκεντρώσεις SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Fe και As στα οξινισμένα αιωρήματα (τελική συγκέντρωση 1 N HCl) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 29**. Η εξέλιξη της ποσότητας των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που ανακτώνται ως αποτέλεσμα της όξινης προσβολής με 1 N HCl παρουσιάζεται στο **Σχήμα 29(α)**. Οι μέγιστες ανακτώμενες ποσότητες SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> προσδιορίστηκαν σε 1.93, 2.24 και 2.27 mM στις πρώτες 2, 4 και 6 ώρες κατεργασίας για το αδρομερές, το ενδιάμεσο και το λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, η ανάκτηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> περιορίζεται και στις 72 ώρες κατεργασίας αντιστοιχεί σε 1.16 mM, 2.24 mM και 1.67 mM.



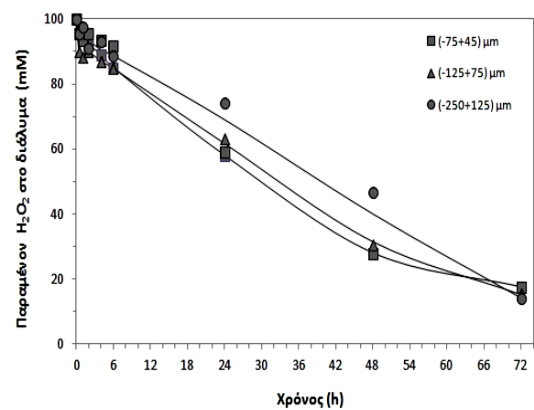
(α)



(β)



(γ)

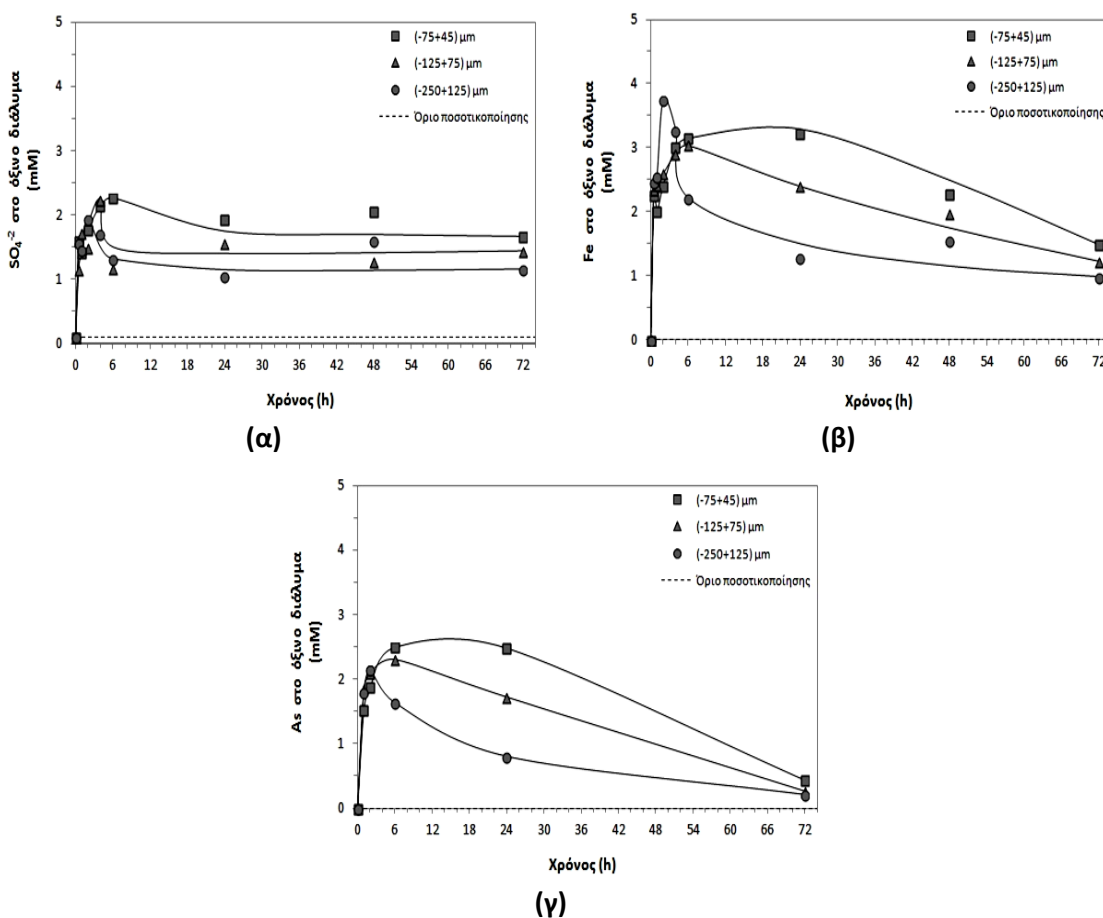


(δ)

**Σχήμα 28.** Συγκέντρωση (α)  $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe και (γ) παραμένουσα ποσότητα  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου από τα πειράματα οξείδωσης του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy) σε pH 5.5.

Ο σίδηρος που ανακτάται στο όξινο διάλυμα είναι 10 φορές υψηλότερος σε σύγκριση με τον υδατοδιαλυτό σε pH 5.5. Οι τελικές συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 0.98 και 1.5 mM (**Σχήμα 29β**). Και στις τρεις κοκκομετρικές παρατηρείται ότι η ποσότητα Fe που διαλυτοποιείται στο όξινο διάλυμα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή, 3.1-3.7 mM, η οποία εμφανίζεται στις 2, 6 και 24 ώρες κατεργασίας για το λεπτομερές, το ενδιάμεσο και το αδρομερές κλάσμα αντίστοιχα. Η εμφάνιση του μεγίστου υποδεικνύει, όπως και στην περίπτωση του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη, την δημιουργία στερεών φάσεων δυσδιάλυτων στο όξινο περιβάλλον 1 N HCl.

Στο **Σχήμα 29(γ)** απεικονίζεται η ανακτώμενη ποσότητα του As κατά την έκπλυση με 1 N HCl. Για τις 2 πρώτες ώρες παρατηρείται ότι η ποσότητα As που ανακτάται είναι παρόμοια και για τα τρία δείγματα από το συμπύκνωμα AsPy. Εν συνεχεία παρατηρείται μείωση, όπως και στην περίπτωση του Fe και των  $\text{SO}_4^{-2}$ , και τελικά η ανακτώμενη ποσότητα του As προσδιορίστηκε ίση με 0.21, 0.27 και 0.44 mM για το αδρόκοκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο δείγμα, αντίστοιχα.

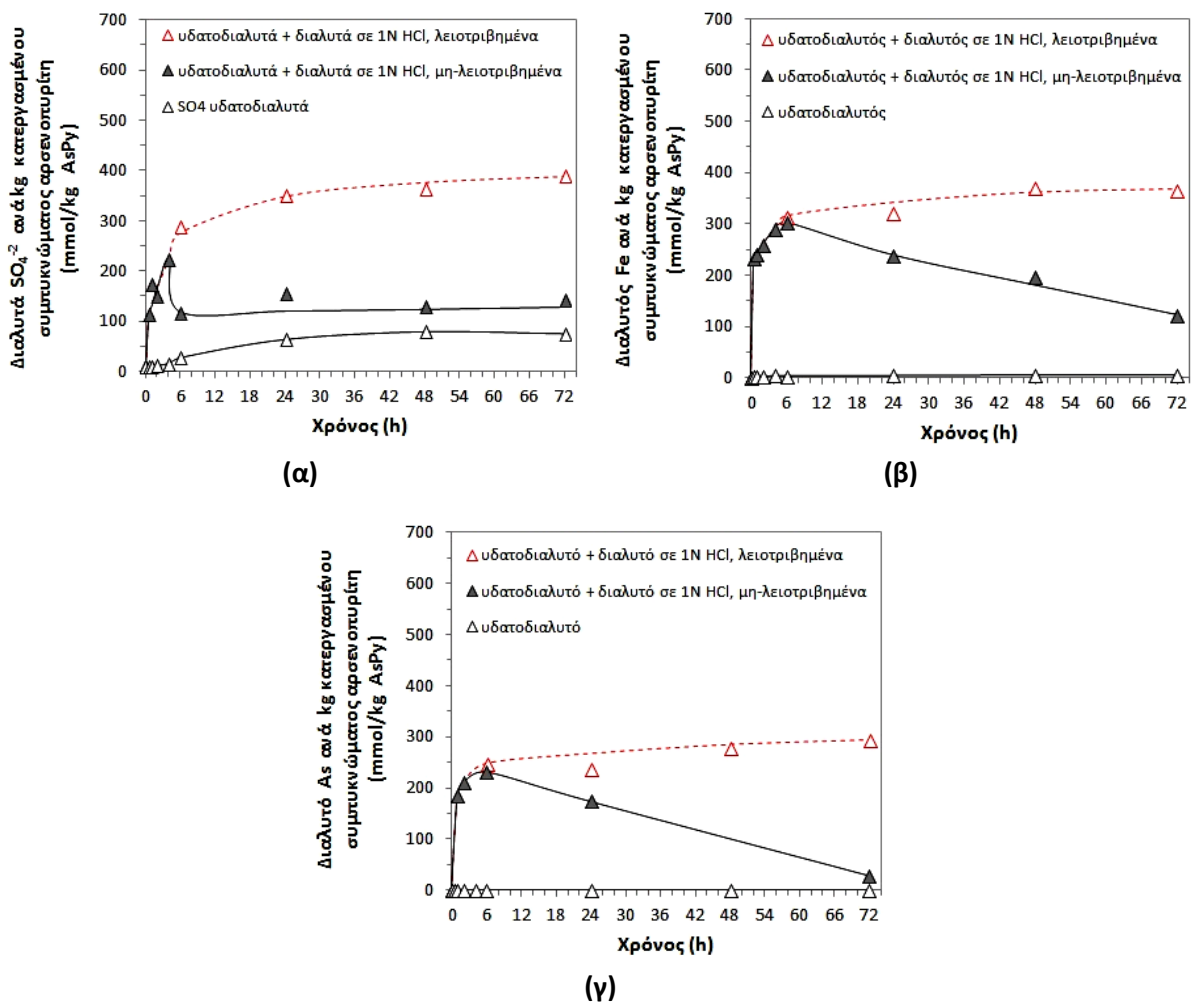


**Σχήμα 29.** Συγκέντρωση (α) διαλυτών  $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) διαλυτού Fe και (γ) διαλυτού As στο όξινο διάλυμα (1 N HCl) από τα πειράματα οξείδωσης του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι φανερό ότι παρά την οξίνιση των αιωρημάτων δεν κατέστη δυνατή η διαλυτοποίηση όλων των καταβυθιζόμενων φάσεων. Όπως και στην περίπτωση του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), για να γίνει σαφέστερη η πορεία των ταυτόχρονων δράσεων οξείδωσης-καταβύθισης, εφαρμόστηκε στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα η τροποποιημένη διαδικασία όξινης προσβολής κατά την οποία παρεμβλήθηκε ένα στάδιο υπερλειοτριβήσης του κατεργασμένου AsPy, έτσι ώστε να “απελευθερωθούν”, όλα τα δευτερογενή προϊόντα καταβύθισης.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 30(α)**, τα συνολικά  $\text{SO}_4^{-2}$  που ανακτώνται από τα λειοτριβημένα δείγματα δεν παρουσιάζουν τη μείωση των συγκεντρώσεων που είχε παρατηρηθεί στα μη λειοτριβημένα δείγματα. Στις 72 ώρες η συνολικά ανακτώμενη ποσότητα θειικών αντιστοιχεί σε 389 mmol/kg AsPy. Παρόμοια ομαλή εξέλιξη παρατηρείται και για το Fe και το As με συνολικά ανακτώμενες ποσότητες στις 72 ώρες, ίσες με 367 και 294 mmol/kg AsPy, αντίστοιχα (**Σχήμα 30β** και **Σχήμα 30γ**). Στο δείγμα των 48 ωρών πραγματοποιήθηκαν επίσης αναλύσεις S(0), Fe(II) και As(III) και οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν 7.4, 76.2 και 8.5 mmol/kg. Παρατηρείται ότι το S(0) και το As(III) ανιχνεύονται στο στρώμα επίστρωσης, αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες σε σύγκριση με το θειικά και το ολικό As (<3%), ενώ ο Fe(II) αντιπροσωπεύει το 21% της συνολικής ποσότητας του Fe.

Η στοιχειομετρική αναλογία των τριών στοιχείων που παραλαμβάνονται στην υδατική φάση, μετά από υπερλειοτριβήση και όξινη προσβολή, είναι  $Fe/As/S = 1/0.80/1.05$ . Οι τιμές αυτές προσεγγίζουν την στοιχειομετρία του  $FeAsS$ , υποδεικνύοντας ότι το συγκεκριμένο ορυκτό οξειδώνεται ευκολότερα από τον  $FeS_2$ , μολονότι το ποσοστό συμμετοχής του στο συμπύκνωμα είναι χαμηλότερο, δηλ. 33.1% έναντι 50.5% του  $FeS_2$  (Corkhill and Vaughan, 2009).



**Σχήμα 30.** Ποσότητες διαλυτών (α)  $SO_4^{2-}$ , (β) Fe και (γ) As συναρτήσεως του χρόνου κατεργασίας, στην υδατική φάση και σε όξινο διάλυμα (1 N HCl) με και χωρίς λειοτριβήση των οξειδωμένων κόκκων συμπυκνώματος αρσενοπυρίτη (σε mmol/kg AsPy).

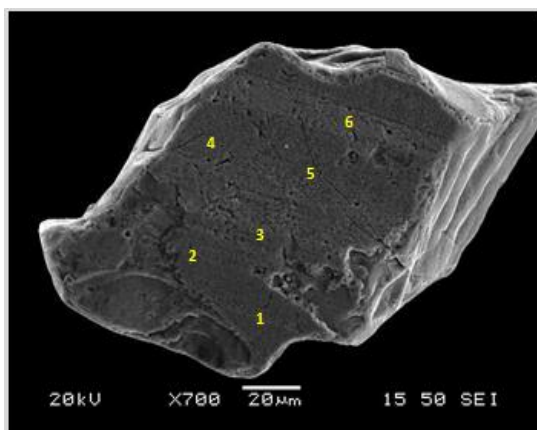
### 5.3.2 Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με SEM/EDS

Οι κατεργασμένοι κόκκοι από το συμπύκνωμα αρσενοπυρίτη (AsPy) μελετήθηκαν με SEM/EDS. Μικροφωτογραφίες από το SEM σε συνδυασμό με σημειακές μικροαναλύσεις από το EDS για κόκκους αρσενοπυρίτη και αρσενικούχο σιδηροπυρίτη παρουσιάζονται στην **Εικόνα 31**. Όπως έχει ήδη επισημανθεί, οι μετρήσεις του Fe, S και του As δεν είναι δυνατόν να αποδοθούν αποκλειστικά στην επιφανειακή επίστρωση λόγω του υποβάθρου (**βλ. ενότητα 3.6.6**).

Η επιφάνεια κόκκου αρσενοπυρίτη ήταν, σαφώς, τροποποιημένη ως αποτέλεσμα της καταβύθισης δευτερογενών φάσεων και της παρουσίας διαλυσιγενών οπών σε σύγκριση με έναν

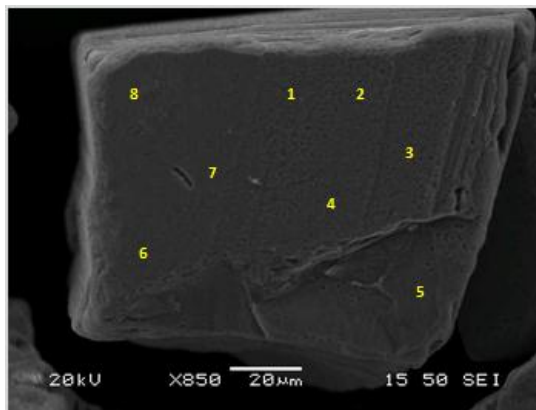
αρχικό, “καθαρό” κόκκο. Από τη στοιχειακή μικροανάλυση διαπιστώθηκε ότι τα ατομικά ποσοστά του Ο κυμάνθηκαν μεταξύ 15.2 και 22.3% (Εικόνα 31α).

Ενδιαφέρον παρουσίασε και η παρατήρηση των κόκκων αρσενικούχου πυρίτη (As-FeS<sub>2</sub>) (Εικόνα 31β). Η ανάλυση με EDS απέδειξε την παρουσία του Ο και επομένως την ύπαρξη οξειδωμένων φάσεων στην επιφάνειά του. Τα ατομικά ποσοστά του Ο κυμάνθηκαν σε εύρος από 11.1 έως 18.5%. Επίσης, τα ατομικά ποσοστά του As κυμάνθηκαν μεταξύ 0.7 και 1.5% (Εικόνα 31β). Επισημαίνεται ότι τα ατομικά ποσοστά του As στο οξειδωμένο δείγμα για την πλειονότητα των αναλυθέντων σημείων ήταν υψηλότερα σε σύγκριση με αντίστοιχες μετρήσεις σε καθαρό κόκκο As-FeS<sub>2</sub> (0.5-0.9% As, Εικόνα 29β, ενότητα 4.2.4).



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	17.65	18.67	15.24	21.54	22.27	19.26
S K	24.68	24.67	27.36	25.18	22.73	26.75
Fe K	42.78	39.10	35.16	35.15	38.15	33.41
As L	14.88	17.57	22.24	18.13	16.85	20.60
Totals	100.00					

(α)



Element	Atomic%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O K	14.92	11.11	12.24	16.83	12.93	13.22	12.48	18.32
S K	56.00	59.49	57.98	54.93	58.92	59.06	58.10	54.68
Fe K	28.05	27.86	28.69	27.16	27.16	26.98	28.07	25.63
As L	1.03	1.54	1.08	1.09	0.99	0.73	1.35	1.41
Totals	100.00							

(β)

Εικόνα 31. Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους (α) FeAsS και (β) As-FeS<sub>2</sub> κατεργασμένους με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 5.5).

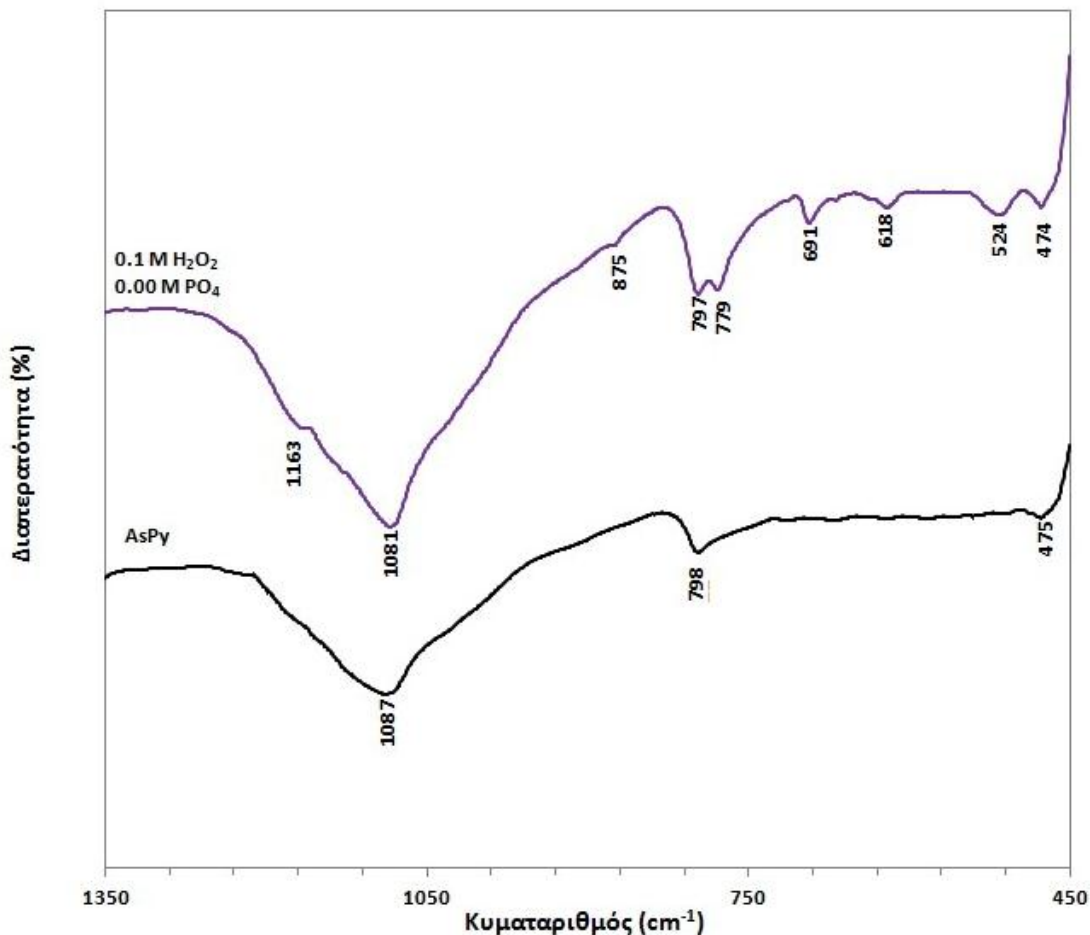
### 5.3.3 Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με FTIR

Το φάσμα FTIR για το κατεργασμένο συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) σε σύγκριση με το αρχικό, “καθαρό”-μη κατεργασμένο θειούχο υλικό απεικονίζεται στο Σχήμα 31.

Οι κύριες κορυφές που παρατηρούνται στο αρχικό δείγμα AsPy είναι: 1087, 798 και 475 cm<sup>-1</sup>. Η κορυφή σε 1087 cm<sup>-1</sup> παρουσίαζε μεγάλο εύρος λόγω της συγχώνευσης κορυφών, που σχετίζονται με τις τρεις κύριες φάσεις του θειούχου συμπυκνώματος (δηλ. αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης και χαλαζίας) (Gadsden, 1975; Rath et al., 2000). Σε 798 cm<sup>-1</sup> τοποθετείται η συμμετρική τάση του Si-O λόγω της παρουσίας του χαλαζία (Brinker and Scherer, 1990), ενώ η

κορυφή σε  $475\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις του δεσμού  $\equiv\text{S-S}$  (Weerasooriya et al., 2010).

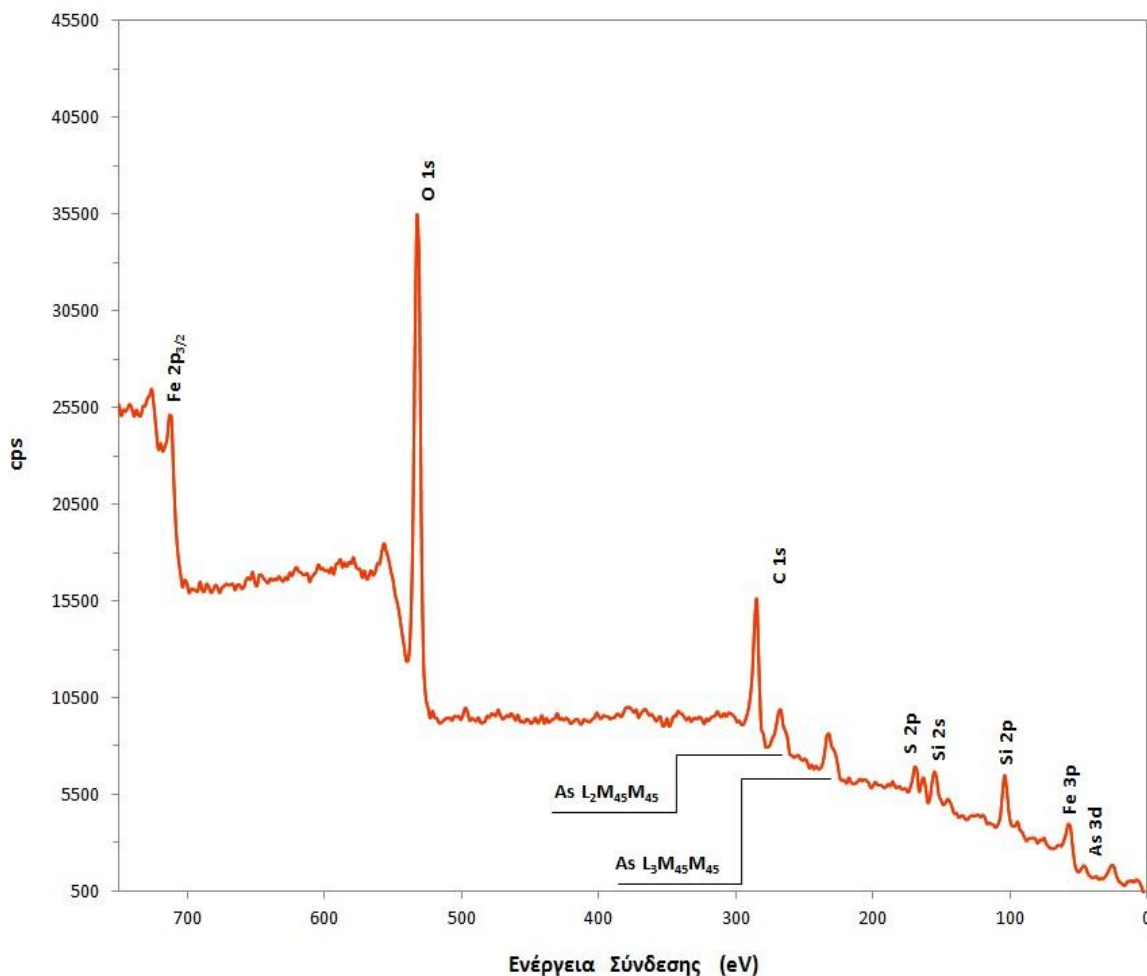
Μετά την οξειδωτική κατεργασία παρατηρήθηκαν νέες κορυφές σε  $1163$ ,  $875$ ,  $779$ ,  $691$ ,  $618$  και  $524\text{ cm}^{-1}$  πέραν των προαναφερθεισών τριών κορυφών (δηλ.  $1087$ ,  $875$  και  $798\text{ cm}^{-1}$ ). Η κορυφή σε  $1161\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις των S-O στα θειικά (Borda et al., 2004). Οι κορυφές στα  $\sim 872$  και  $778\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στη δόνηση κάμψης (bending vibration) του OH στα υδροξείδια του Fe (τύπου γκαϊτίτη) με πιθανή παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$  (Brady et al., 1986; Usher et al., 2005). Σύμφωνα με τους Makreski et al. (2015) η κορυφή σε  $778\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία συμπλεσίτη. Σε  $691\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται φάσεις οξυ-υδροξειδίων του Fe με  $\text{SO}_4^{2-}$  (oxyhydroxy ferric sulfate-phases), ενώ σε  $620\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε υδροξείδια του σιδήρου (Cornell and Schwertmann, 2003). Οι Ondrus et al. (1999) αναφέρουν ότι η κορυφή σε  $620\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στον σκοροδίτη. Η κορυφή σε  $524\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού Fe-O των οξειδίων του τρισθενούς Fe, πιθανά αιματίτη (Cornell and Schwertmann, 2003). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κορυφή σε  $875\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού As(V)-O λόγω ρόφησης του πεντασθενούς As σε άμορφα οξείδια/υδροξείδια του τρισθενούς Fe (Connon et al., 2008; Goldberg and Johnston, 2001). Η ρόφηση του αρσενικού σε καταβυθισμένες ένυδρες φάσεις του τρισθενούς σιδήρου, καθώς και ο σχηματισμός φάσεων τύπου- $\text{FeAsO}_4$  επισημαίνεται στη διεθνή βιβλιογραφία (Murciego et al., 2011).



**Σχήμα 31.** Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) πριν και μετά την κατεργασία με διάλυμα  $0.1\text{ M H}_2\text{O}_2$  (pH 5.5).

### 5.3.4 Αναλύσεις οξειδωμένων δειγμάτων με XPS

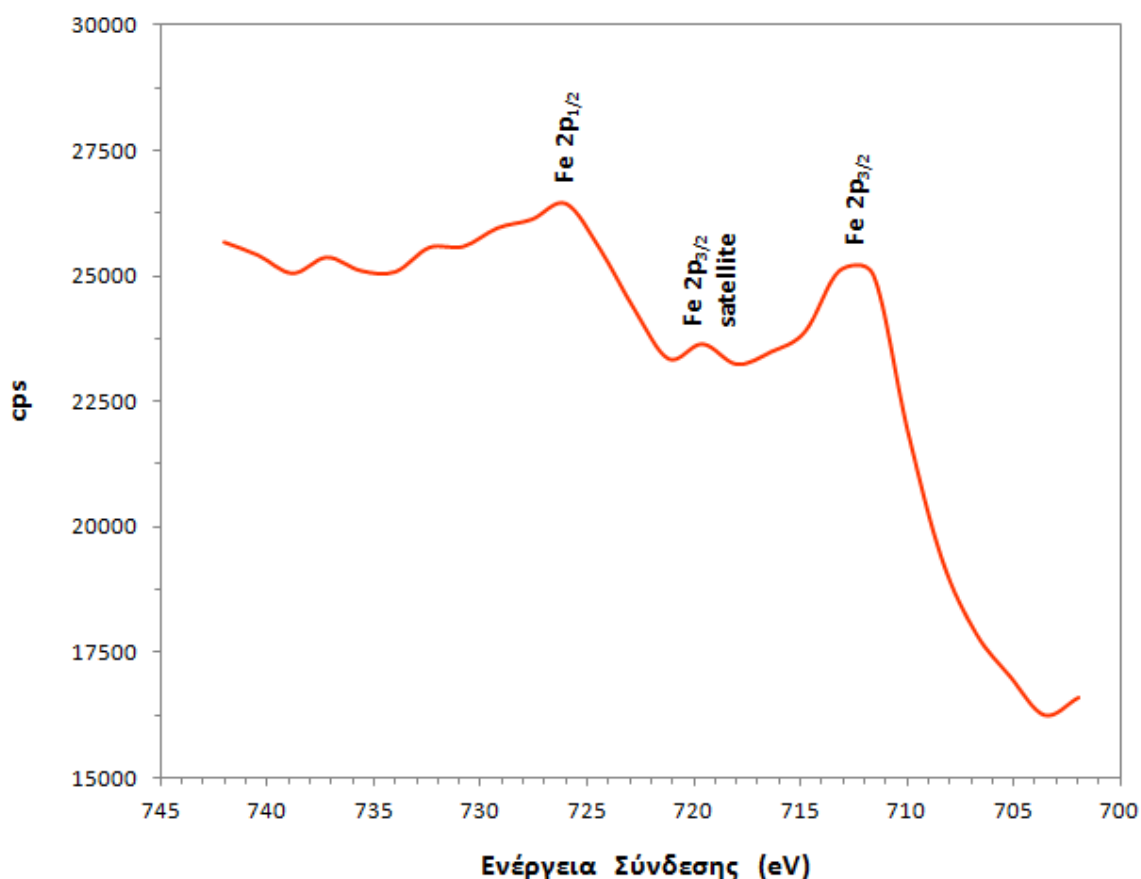
Το ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα από το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) μελετήθηκε με XPS μετά την οξειδωτική κατεργασία με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Η ανάλυση με το XPS κάλυψε ένα μέσο βάθος της τάξης των 6 nm. Το συνολικό φάσμα του AsPy παρουσιάζεται στο **Σχήμα 32**. Τα στοιχεία, που ανιχνεύθηκαν στις εξωτερικές στοιβάδες του οξειδωμένου στρώματος γύρω από τους θειούχους κόκκους, είναι ο σίδηρος (Fe), το αρσενικό (As), το θείο (S), το οξυγόνο (O), το πυρίτιο (Si), καθώς και ο άνθρακας (C). Το Si σχετίζεται με τη παρουσία SiO<sub>2</sub> στο δείγμα μεσαίας κοκκομετρίας σε ποσοστό ~10% (**βλ. ενότητα 4.2.2**). Η κορυφή του C συνδέεται με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας και το σχηματισμό ενός στρώματος επιφανειακής ρύπανσης με πάχος ~1.5 nm.



**Σχήμα 32.** Συνολικό φάσμα XPS του κατεργασμένου συμπυκνώματος AsPy με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> απουσία PO<sub>4</sub> (pH 5.5)

Στη φασματική περιοχή του Fe παρατηρείται η διπλή κορυφή Fe 2p, η οποία αντιπροσωπεύεται από την κορυφή Fe 2p<sub>1/2</sub> σε ενέργεια σύνδεσης 726 eV και την Fe 2p<sub>3/2</sub> σε ενέργεια σύνδεσης ~712 eV (**Σχήμα 33**). Η εμφάνιση φωτοκορυφής του Fe σε ενέργεια σύνδεσης μεγαλύτερη από 707 eV είναι αποτέλεσμα της οξείδωσής του προς την τρισθενή του βαθμίδα ([Joseph et al., 2001](#)).

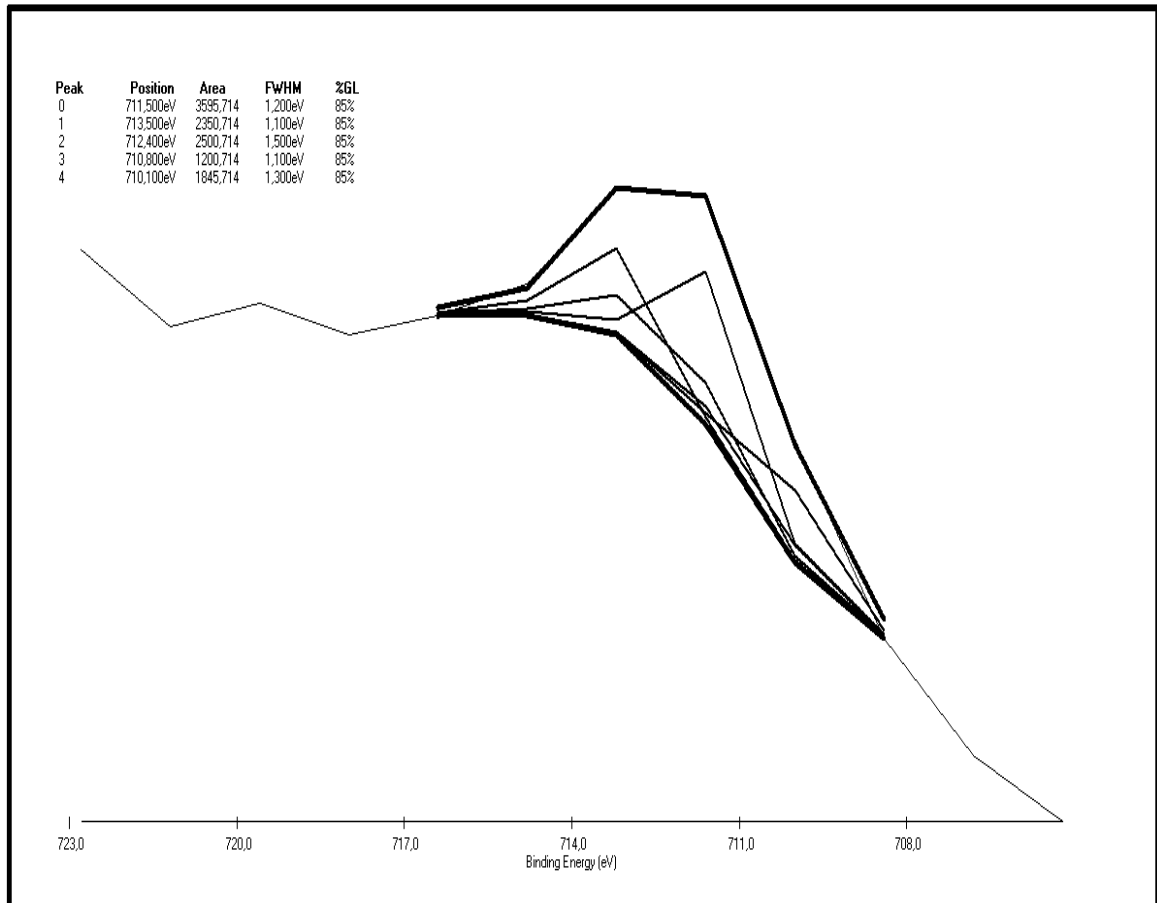




**Σχήμα 33.** Φάσμα XPS στην περιοχή του Fe 2p για το κατεργασμένο σιδηροπυρίτη (Py) με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> απουσία PO<sub>4</sub> (pH 5.5).

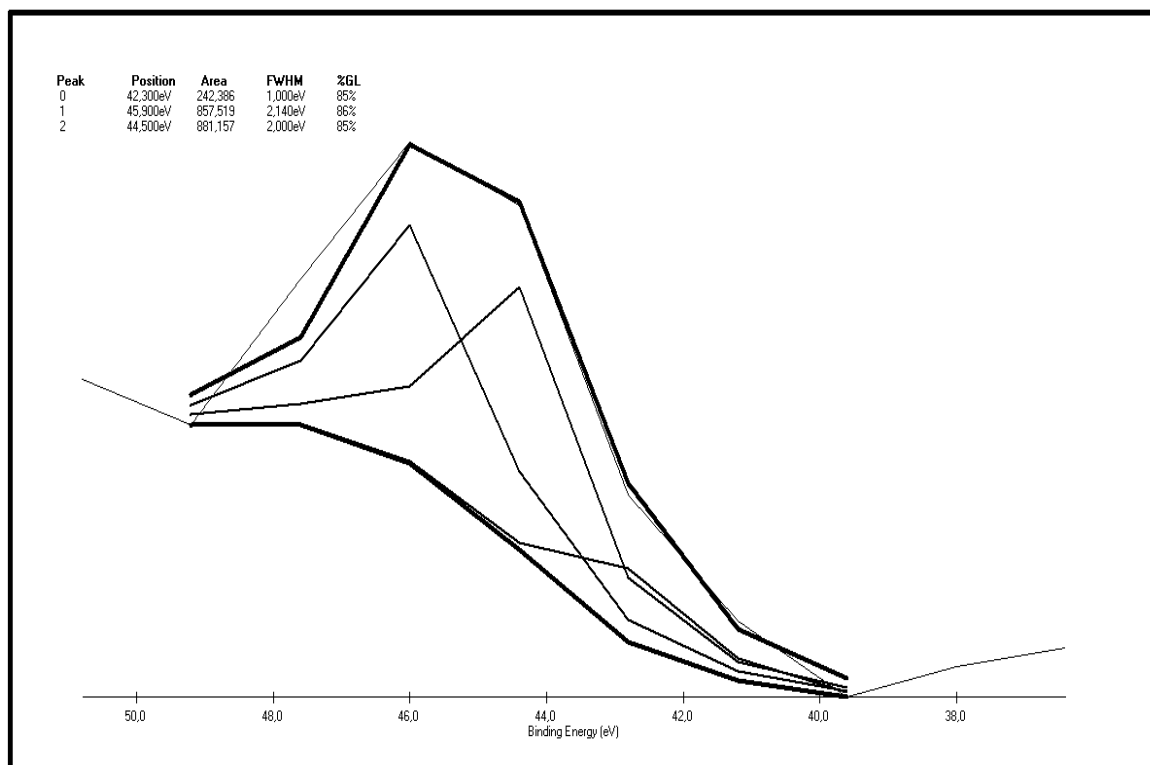
Στη φασματική περιοχή του Fe 2p<sub>3/2</sub> από 718 έως 708 eV πραγματοποιήθηκε προσαρμογή διαφόρων οξειδωμένων φάσεων του σιδήρου με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1 (Kwok, 2000), επιλέγοντας την εφαρμογή υποβάθρου κατά Shirley (1972). Τα οξυ-υδροξείδια του Fe, που δομούν τα εξωτερικά στρώματα της επίστρωσης, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 34** και είναι ο γκαιτίτης λόγω φωτοκορυφής σε ενέργεια σύνδεσης ~711.5 eV μαζί με ενώσεις τύπου γιαιροσίτη σε ενέργεια σύνδεσης 712.4 eV. Στην επιφανειακή δομή συμμετέχουν, επίσης, οξείδια του Fe(III) τύπου αιματίτη (710.8 eV) (βλ. Πίνακας 14, ενότητα 5.2.5). Επίσης, πιστοποιήθηκε η παρουσία θεικών ενώσεων του Fe(III) τύπου Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> σε ενέργεια σύνδεσης 713.5 eV, οι οποίες πιθανότατα σχετίζονται με τις δομικές μονάδες του σβερτμαννίτη (Gan et al., 2015). Η φωτοκορυφή σε ενέργεια σύνδεσης 710.1 eV αποδίδεται σε ενώσεις Fe(III)-(As-S) της οξειδωμένης επιφάνειας (Corkhill and Vaughan, 2009).





**Σχήμα 34.** Προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p<sub>3/2</sub> για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

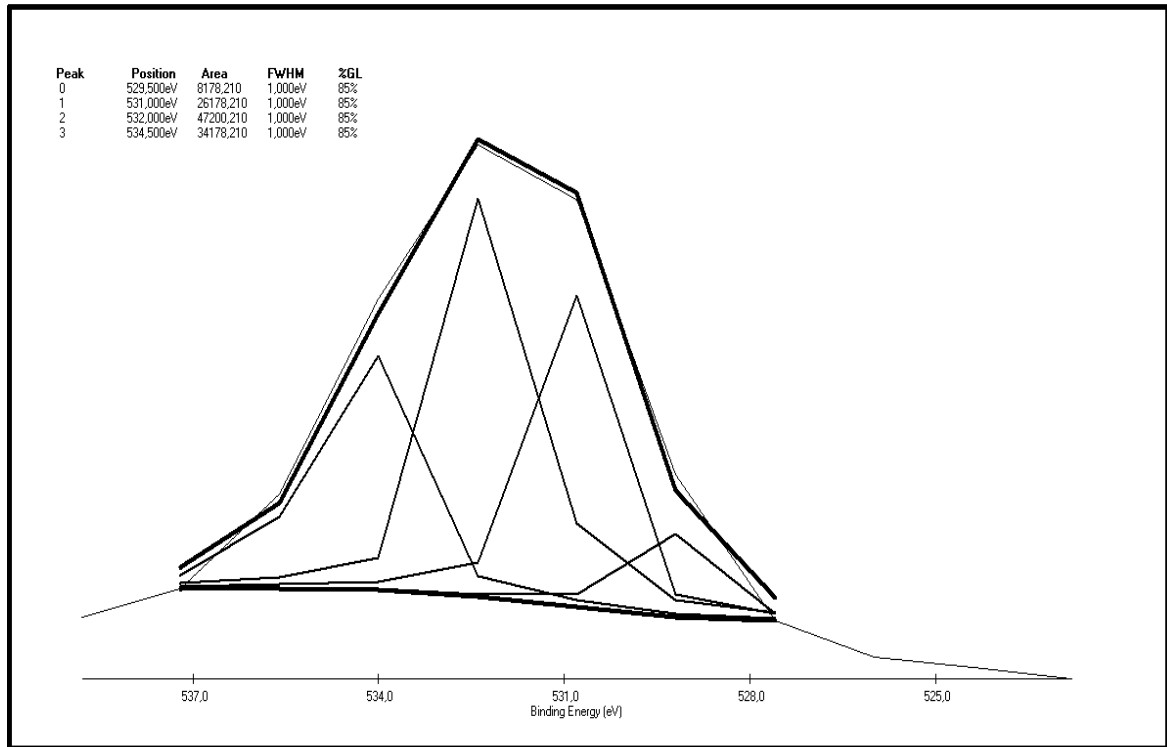
Η διερεύνηση της χημικής κατ' είδος κατανομής (solid speciation) του αρσενικού πραγματοποιήθηκε στη φασματική περιοχή του As 3d μεταξύ 49 και 40 eV (**Σχήμα 35**). Η φωτοκορυφή σε ενέργεια σύνδεσης 45.8 eV αποδίδεται σε οξυανιόντα της πεντασθενούς μορφής του αρσενικού (AsO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) ([Asta et al., 2013](#); [Bang et al., 2005](#); [Ma et al., 2016](#); [Nesbitt and Muir, 1998](#)). Η δεύτερη φωτοκορυφή με σημαντική παρουσία αντιστοιχεί σε ενέργεια σύνδεσης 44.5 eV και σχετίζεται με την τρισθενή βαθμίδα του As, As(III). Πιθανή επίσης είναι η συμμετοχή στοιχειακού As(0), λόγω φωτοκορυφής σε 42.2 eV ([Corkhill and Vaughan, 2009](#)). Ωστόσο, σε ~42 eV αποδίδεται και η φωτοκορυφή της ένωσης As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ([Naumkin et al., 2012](#)).



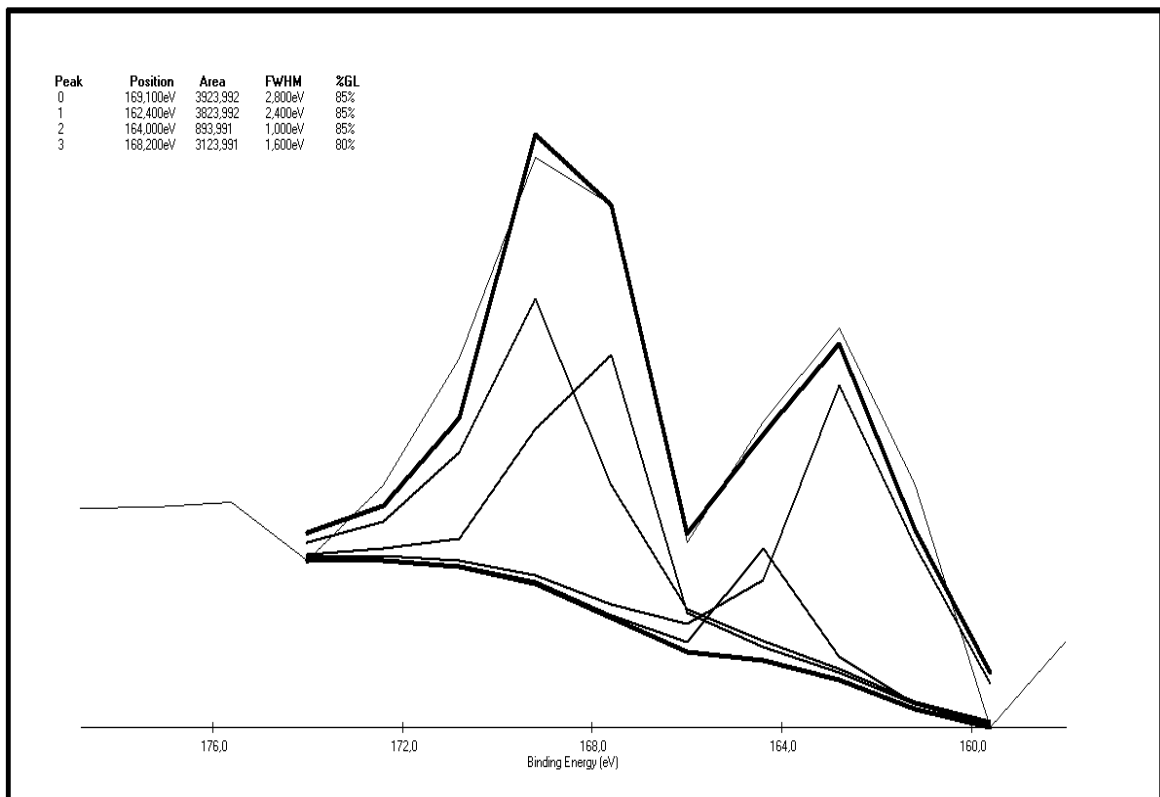
**Σχήμα 35.** Φάσμα XPS στην περιοχή As 3d για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

Στη φασματική περιοχή του O 1s παρατηρήθηκε μία ευρεία φωτοκορυφή σε ενέργεια σύνδεσης ~532 eV (**Σχήμα 36**). Κατά τη διερεύνηση με το λογισμικό XPSpeak v.4.1 διαπιστώθηκε ότι το εύρος της κορυφής αυτής οφείλεται σε επιμέρους κορυφές με διαφορετικές ενέργειες σύνδεσης. Οι φωτοκορυφές σε 529.5 και 531 eV αποδίδονται στο οξυγόνο των οξειδίων, υδροξειδίων και οξυανιόντων (Fe, As) των εξωτερικών στρωμάτων (Asta et al., 2013; Grosvenor et al., 2004; Richardson and Vaughan, 1989). Ωστόσο, σε ενέργεια σύνδεσης 531 eV τοποθετείται και το οξυγόνο των  $SO_4^{-2}$  κατά άλλους ερευνητές (Nesbitt and Muir, 1998). Η φωτοκορυφή σε ~532 eV σχετίζεται με το οξυγόνο, είτε από προσροφημένα μόρια  $H_2O$  (Naumkin et al., 2012), είτε από ενώσεις τύπου  $Fe-SO_4$  (Richardson and Vaughan, 1989). Η φωτοκορυφή σε 534.5 eV αποδίδεται στο οξυγόνο από το  $SiO_2$  (Naumkin et al., 2012).

Στο **Σχήμα 37** απεικονίζεται η φασματική περιοχή του S 2p. Οι φωτοκορυφές σε ενέργειες σύνδεσης 169-168 eV σχετίζεται με τα  $SO_4^{-2}$ . Οι φωτοκορυφές σε ~162 και 164 eV αποδίδονται στην παρουσία στοιχειακού θείου, S(0), και πολυσουλφιδικών ενώσεων ( $S_n^{-2}$ ), αντίστοιχα. Επίσης, σε ~164 eV αποδίδονται και ενώσεις τύπου  $As_2S_3$  (Corkhill and Vaughan, 2009; Ma et al., 2016; Naumkin et al., 2012; Richardson and Vaughan, 1989).



**Σχήμα 36.** Φάσμα XPS στην περιοχή O 1s για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

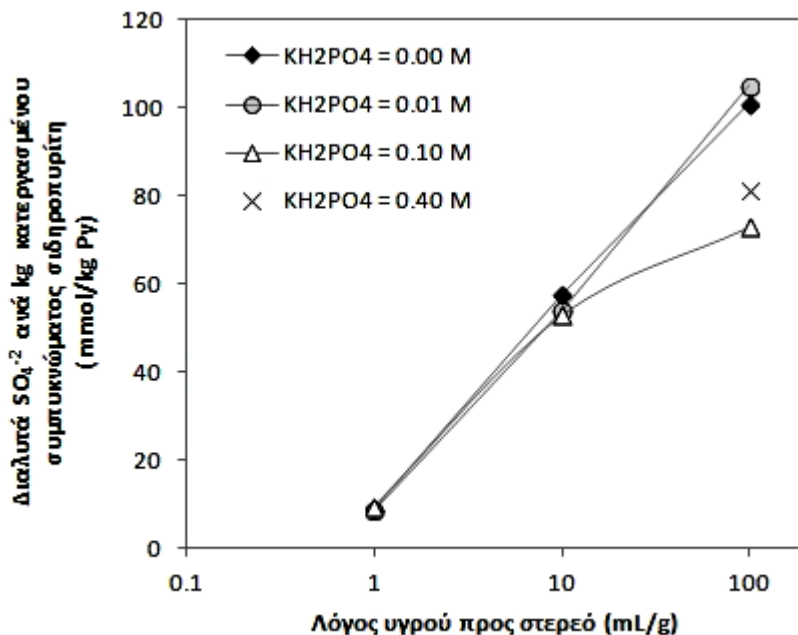


**Σχήμα 37.** Φάσμα XPS στην περιοχή S 2p για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy με χρήση του λογισμικού XPSpeak v.4.1.

#### 5.4 Αρχικές δοκιμές φωσφορικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη. Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (L/S) και συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων

Οι αρχικές δοκιμές φωσφορικής επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα (-125+75  $\mu\text{m}$ ) του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) και οι κύριες παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν ο λόγος υγρού προς στερεό (L/S) 1, 10 και 100 mL/g, και η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων, 0.0, 0.01, 0.1 και 0.40 M  $\text{PO}_4$ . Σε όλες τις δοκιμές η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  ήταν 0.1 M, το pH 5.5 και ο χρόνος κατεργασίας 24 ώρες. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 38.

Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε L/S ίσο με 1 mL/g και 10 mL/g, η προσθήκη 0.01 M και 0.10 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  είχε περιορισμένη επίδραση ως προς την ποσότητα των διαλυτοποίησθαι θειικών ανιόντων στην υδατική φάση. Πιο συγκεκριμένα, η διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων ανά kg Py, όταν ο σιδηροπυρίτης υπέστη κατεργασία υπό την απουσία φωσφορικών ανιόντων ήταν σχεδόν η ίδια με τη διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων στα πειράματα που διεξήχθησαν υπό την παρουσία των φωσφορικών ανιόντων. Οι συγκεντρώσεις αυτές κυμαίνονται μεταξύ 8.8 και 9.7 mmol/kg Py για L/S 1 mg/kg και 53-58 mmol/kg Py για L/S 10 mg/kg. Από αυτά τα δεδομένα προκύπτει ότι οι κόκκοι του σιδηροπυρίτη είναι καλυμμένοι με επιστρώσεις οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου χωρίς την ανάπτυξη πρόσθετης προστατευτικής φωσφορικής επικάλυψης.



Σχήμα 38. Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (mL/g) και συγκέντρωσης  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ως προς τη διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  στην υδατική φάση ανά kg κατεργασμένου Py.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, που διεξήχθησαν σε L/S ίσο με 100 ml/g, η προσθήκη 0.01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  δεν απέτρεψε την περαιτέρω οξείδωση του σιδηροπυρίτη, αφού οι τιμές των θειικών ήταν σχεδόν ίδιες με αυτές που μετρήθηκαν χωρίς την παρουσία της φωσφορικής ένωσης, δηλ. 101-105 mmol/kg Py. Η προσθήκη 0.10 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  στην υδατική φάση φαίνεται να ευνοεί το σχηματισμό επίστρωσης φωσφορικού σιδήρου, η οποία είναι πιο αποτελεσματική ως προς τον περιορισμό της οξείδωσης και την επακόλουθη διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων. Πιο

συγκεκριμένα, η απελευθέρωση θειικών ανιόντων στην υδατική δάση μειώθηκε από 101-105 σε 73 mmol/kg Py.

Αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  από 0.10 σε 0.40 M δεν βελτίωσε τη φωσφορική επικάλυψη, δεδομένης της ελαφρώς μεγαλύτερης διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων (81 mmol/kg Py).

Σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκε μικρότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (0.01 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), η προσθήκη του  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  σε όλες τις συγκεντρώσεις που ελέγχθηκαν δεν βελτίωσε την προστασία της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη μέσω της ανάπτυξης ικανοποιητικής και συνεχούς επίστρωσης.

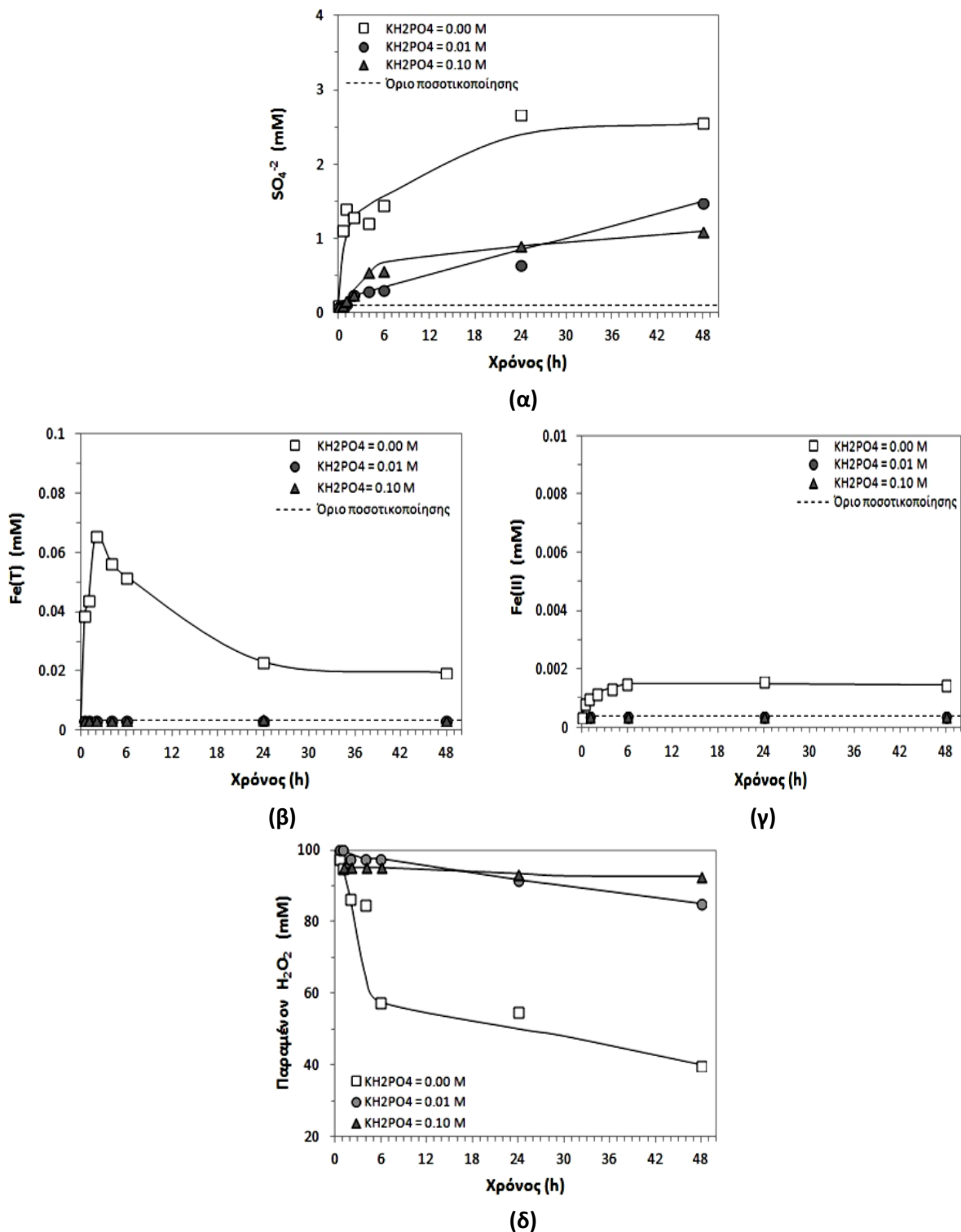
## 5.5 Λεπτομερής διερεύνηση φωσφορικής επίστρωσης σιδηροπυρίτη (Py)

### 5.5.1 Χημισμός υδατικής φάσης κατά την κατεργασία επίστρωσης

Η λεπτομερέστερη διερεύνηση της φωσφορικής επίστρωσης πραγματοποιήθηκε διατηρώντας σταθερή την αναλογία υγρού-στερεού σε 100 mL/g. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και πάλι με το ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα σιδηροπυρίτη (-125+75  $\mu\text{m}$ ) και εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου κατεργασίας, από 0.5 μέχρι 48 ώρες, σε τρία επίπεδα συγκέντρωσης φωσφορικών, 0.00, 0.01 και 0.10 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 39**.

Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 39(α)**, η ποσότητα των θειικών ανιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) που απελευθερώνεται προς την υδατική φάση είναι μεγαλύτερη στη δοκιμή ελέγχου (0.00 M  $\text{PO}_4$ ) συγκριτικά με τις δοκιμές που διενεργήθηκαν παρουσία φωσφορικών ιόντων (0.01 M και 0.10 M  $\text{PO}_4$ ). Στις 48 ώρες, η συγκέντρωση των διαλελυμένων  $\text{SO}_4^{2-}$  ήταν ίση με 2.55 mM στη δοκιμή ελέγχου, 1.48 mM υπό την παρουσία αρχικής συγκέντρωσης 0.01 M  $\text{PO}_4$  και 1.10 mM στη δοκιμή 0.10 M  $\text{PO}_4$ . Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο λόγος υγρού προς στερεό για τα προαναφερθέντα πειράματα είναι 1 g ανά 100 mL και το περιεχόμενο S στο σιδηροπυρίτη είναι 47.3%, προσδιορίζεται ότι το συνολικό περιεχόμενο του σιδηροπυρίτη σε S είναι ίσο με 148 mM. Επομένως υπολογίζεται ότι ο βαθμός οξειδωσης του S στις 48 ώρες είναι, τουλάχιστον, 1.72, 1.00 και 0.74% για 0.00, 0.01 και 0.10 M  $\text{PO}_4$ , αντίστοιχα.

Η εξέλιξη του διαλελυμένου σιδήρου, Fe(T), κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης του δείγματος σιδηροπυρίτη παρουσιάζεται στο **Σχήμα 39(β)**. Σίδηρος ανιχνεύτηκε μόνο στα διαλύματα της δοκιμής ελέγχου. Ο διαλελυμένος Fe(T) αυξάνεται σταθερά κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων ωρών έως 0.066 Mm, ακολούθως μειώνεται σταδιακά και η τελική συγκέντρωσή του στις 48 ώρες κατεργασίας είναι 0.02 mM. Υδατικά διαλύματα συλλέχθηκαν, επίσης, και αναλύθηκαν με τη μέθοδο της φαιναθρολίνης για τον προσδιορισμό δισθενούς σιδήρου, Fe(II), όπου και ανιχνεύτηκαν μικρές ποσότητες. Η συγκέντρωση του Fe(II) αυξάνει συνεχώς για 6 ώρες και εν συνεχεία σταθεροποιείται σε συγκέντρωση ίση με 0.0015 mM για 48 ώρες κατεργασίας (**Σχήμα 39γ**). Ακόμα και αν η οξείδωση του σιδηροπυρίτη παράγει Fe(II), ο Fe(II) ταχέως οξειδώνεται προς τη τρισθενή του βαθμίδα, αλλά μία μικρή ποσότητα του οξειδωμένου σιδήρου μπορεί να αναχθεί εκ νέου προς τη δισθενή βαθμίδα λόγω των αντιδράσεων Fenton και anti-Fenton (Lin and Gurol, 1998). Ωστόσο, η παρουσία  $\text{H}_2\text{O}_2$  και το σχετικό υψηλό pH (~5.5) αποτελούν ευνοϊκές συνθήκες για την ταχεία οξείδωση του Fe(II) προς Fe(III).



**Σχήμα 39.** Συγκέντρωση (α) διαλυτών SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (β) διαλυτού ολικού Fe, (γ) διαλυτού δισθενούς σιδήρου, Fe(II) και (δ) υπολειμματικού H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης του δείγματος Py.



**Εικόνα 32.** Εμφάνιση αιωρημάτων κατεργασίας επίστρωσης του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με 0.00, 0.01 και 0.10 M  $\text{PO}_4$  στις 48 ώρες.

Στις 48 ώρες κατεργασίας, η εμφάνιση των αιωρημάτων χωρίς και με  $\text{PO}_4$  ήταν απολύτως διαφορετική. Ωστόσο ήταν σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων Fe(T), Fe(II). Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 32**, υπό την απουσία  $\text{PO}_4$  η υδατική φάση έχει φαιο-ερυθρό χρώμα ως αποτέλεσμα της παρουσίας Fe. Στις δοκιμές με φωσφορικά ιόντα το διάλυμα είναι διαυγές, αφού ο διαλυτός Fe δημιουργεί σύμπλοκα με τα  $\text{PO}_4$  και καταβυθίζεται.

Η συγκέντρωση του διαλελυμένου σιδήρου, Fe(T), στη δοκιμή ελέγχου είναι πάντα υποστοιχειομετρική ως προς τη συγκέντρωση των διαλελυμένων  $\text{SO}_4^{2-}$ . Για παράδειγμα, η μετρηθείσα ποσότητα των  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι 1.3 mM στις 2 ώρες κατεργασίας και αντιστοιχεί σε μία ποσότητα οξειδωμένου σιδηροπυρίτη ίση με 0.65 mM. Ωστόσο, η συγκέντρωση του υδατικού Fe είναι μόνο το 1/10 της ποσότητας αυτής, δηλ. 0.066 mM. Εξάγεται, επομένως, το συμπέρασμα ότι ο Fe καταβυθίζεται και παραμένει στη στερεά φάση, είτε ως επιφανειακή επίστρωση στους κόκκους σιδηροπυρίτη, είτε ως ξεχωριστά σωματίδια οξειδίων και υδροξειδίων του Fe. Σημειώνεται πάντως ότι τόσο μακροσκοπικά, όσο και κατά παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, δεν διαπιστώθηκε παρουσία διακριτών κόκκων οξειδωμένων φάσεων του Fe. Υπό την απουσία των  $\text{PO}_4$ , δυνητικές φάσεις είναι οξείδια και υδροξείδια του Fe(III). Υπό την παρουσία των  $\text{PO}_4$ , η συγκέντρωση του Fe στην υδατική φάση είναι πάντα κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης των 0.004 mM λόγω της ταχείας ένωσης των φωσφορικών ιόντων με τα ιόντα Fe(II) και Fe(III) προς σχηματισμό φωσφορικών ενώσεων, όπως  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ή  $\text{FePO}_4$ .

Από τις μετρήσεις  $\text{PO}_4$  που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα προέκυψε ότι οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις βρίσκονται εντός των ορίων αναλυτικού σφάλματος με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο υπολογισμός της απομάκρυνσής τους από την υδατική φάση. Επισημαίνεται ότι και τα δύο επίπεδα  $\text{PO}_4$  (0.01, 0.10 M), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές επίστρωσης, ήταν σε περίσσεια συγκριτικά με τη διαλυτοποιηθείσα ποσότητα του Fe.

Η εξέλιξη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης στους κόκκους σιδηροπυρίτη απεικονίζεται στο **Σχήμα 39(δ)**. Υπό την απουσία των φωσφορικών ιόντων, η παραμένουσα ποσότητα του  $H_2O_2$  στο διάλυμα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και στις 48 ώρες αντιστοιχεί στο 37% της αρχικής ποσότητας. Υπό την παρουσία των  $PO_4$  με συγκέντρωση 0.01 και 0.10 M, το παραμένον  $H_2O_2$  στην υδατική φάση αντιστοιχεί σε 77.3 και 84.1%, αντίστοιχα. Η κατανάλωση του  $H_2O_2$  δεν αντιστοιχεί στοιχειομετρικά στην ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη. Στο πείραμα ελέγχου, η τελική συγκέντρωση των  $SO_4^{2-}$  είναι 2.55 mM στις 48 ώρες κατεργασίας (**Σχήμα 39α**). Όπως έχει αναφερθεί στην **ενότητα 5.2.1** ίση περίπου ποσότητα θεικών δεσμεύεται στα στερεά προϊόντα της επίστρωσης. Οι ποσότητες αυτές αντιστοιχούν στην οξείδωση 2.5 mM σιδηροπυρίτη και η κατανάλωση του  $H_2O_2$  ήταν 63 mM, δηλ. 3.3 φορές υψηλότερη από την στοιχειομετρικά προβλεπόμενη ποσότητα. Σε δύο πρόσφατες μελέτες ([Chirita, 2009, 2007](#)) αναφέρεται ότι υπό την παρουσία  $FeS_2$ , η διάσπαση του  $H_2O_2$  καταλύεται από τις θέσεις Fe στην επιφάνεια του  $FeS_2$  (ετερογενής αντίδραση) και από το διαλελυμένο Fe (ομογενής αντίδραση). Όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό τη παρουσία συμπλόκων ιόντων (ligands) του τρισθενούς σιδήρου, όπως του σουλφοσαλικυλικού οξέος (sulfosalicylate acid), του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (ethylenediaminetetracetate, EDTA) ή φωσφορικών ιόντων, η καταλυτική δράση του Fe(III) παρεμποδίζεται και ο ρυθμός της διάσπασης  $H_2O_2$  μειώνεται ([Chirita, 2007](#)). Στην παρούσα διατριβή, τα φωσφορικά ιόντα δεν αποτελούν απλώς συνδέτες (ligands) του Fe(III) αλλά επίσης συμβάλλουν στην απομάκρυνση του τρισθενούς σιδήρου από την υδατική φάση μέσω της καταβύθισης. Επομένως, κάθε καταλυτικός ρόλος του Fe(III) αναστέλλεται και αυτό μπορεί να εξηγήσει τη διαφορετική τάση ως προς τη διάσπαση του  $H_2O_2$  υπό την παρουσία των  $PO_4$ , όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 39(δ)**. Η τελική ποσότητα  $H_2O_2$  που καταναλώθηκε είναι 27.1 mM και 16 mM υπό την παρουσία 0.01 M και 0.10 M  $PO_4$ . Βασιζόμενοι στη συγκέντρωση των διαλελυμένων  $SO_4^{2-}$ , υπολογίστηκε ότι η ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη είναι 0.74 mM και 0.55 mM για 0.01 και 0.10 M  $PO_4$ , αντίστοιχα, και το στοιχειομετρικά απαιτούμενο  $H_2O_2$  είναι 5.55 mM και 4.13 mM. Αυτό σημαίνει ότι η μετρούμενη διάσπαση του  $H_2O_2$  είναι 4.9 και 3.9 φορές υψηλότερη συγκριτικά με τη στοιχειομετρικά προσδιορισθείσα. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η παρουσία των φωσφορικών ιόντων επιβραδύνει τη διάσπαση του  $H_2O_2$ , αλλά δεν αναστέλλει πλήρως τη διεργασία. Όπως έδειξαν και άλλοι ερευνητές, πολλοί παράγοντες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διάσπαση του  $H_2O_2$ , συμπεριλαμβανομένης της επιφάνειας του  $FeS_2$ , των εν διαλύσει ιόντων Fe(III) και της επιφάνειας των καταβυθιζόμενων οξειδίων και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου ([Chirita, 2009, 2004](#); [Dimitrijević et al., 1999](#); [Lin and Gurol, 1998](#)).



### 5.5.2 Θερμοδυναμική ανάλυση

Για να διερευνηθούν οι στερεές φάσεις που δυνητικά σχηματίζονται κατά τις ανωτέρω πειραματικές συνθήκες των δοκιμών επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual Minteq v.3.1 (Gustafsson, 2014). Για τη δοκιμή ελέγχου, οι υπολογισμοί έγιναν θεωρώντας ένα διάλυμα που περιέχει 0.2 M CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, 0.2 M Na<sup>+</sup>, 0.0018 M Fe(III), 0.0007 M Fe(II) και 0.005 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχθηκαν με βάση τα αναλυτικά αποτελέσματα διαλυτοποίησης του οξειδωμένου στρώματος επίστρωσης που έχουν παρουσιαστεί στην **ενότητα 5.2.1**. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για pH=5.5. Στον **Πίνακα 15** παρουσιάζεται το σύνολο των πιθανών στερεών φάσεων, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Visual Minteq, μαζί με το υπολογιζόμενο γινόμενο ενεργότητας ιόντων, IAP (Ion Activity Product) και τον αντίστοιχο δείκτη κορεσμού SI (Saturation Index). Σημειώνεται ότι η βάση δεδομένων του Visual Minteq περιείχε 13 φάσεις Fe(III) και Fe(II) στο συγκεκριμένο γεωχημικό σύστημα. Θεωρήθηκε χρήσιμο να ενσωματωθούν δεδομένα διαλυτότητας και για τον σβερτμαννίτη ( $pK_s = -\log K_{sp} = -18 \pm 2.5$ ), ο οποίος αποτελεί μια συνήθη άμορφη έως πτωχά κρυσταλλωμένη ορυκτολογική φάση που καταβυθίζεται σε περιβάλλοντα όξινης απορροής μεταλλείων (Bigham et al., 1996; Yu et al., 1999). Όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακα 15**) από ένα διάλυμα με την συγκεκριμένη σύσταση και σε pH 5.5 είναι πιθανό να καταβυθιστούν όλα τα οξείδια και υδροξείδια του Fe(III), καθώς και ο μαγνητίτης. Το διάλυμα είναι επίσης υπέρκορο και ως προς το νατριούχο γιαιοσίτη και τον σβερτμαννίτη.

**Πίνακας 15.** Δείκτες κορεσμού πιθανών στερεών φάσεων κατά την οξειδωτική κατεργασία σιδηροπυρίτη (Py) απουσία φωσφορικών. Υπολογισμοί με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1.

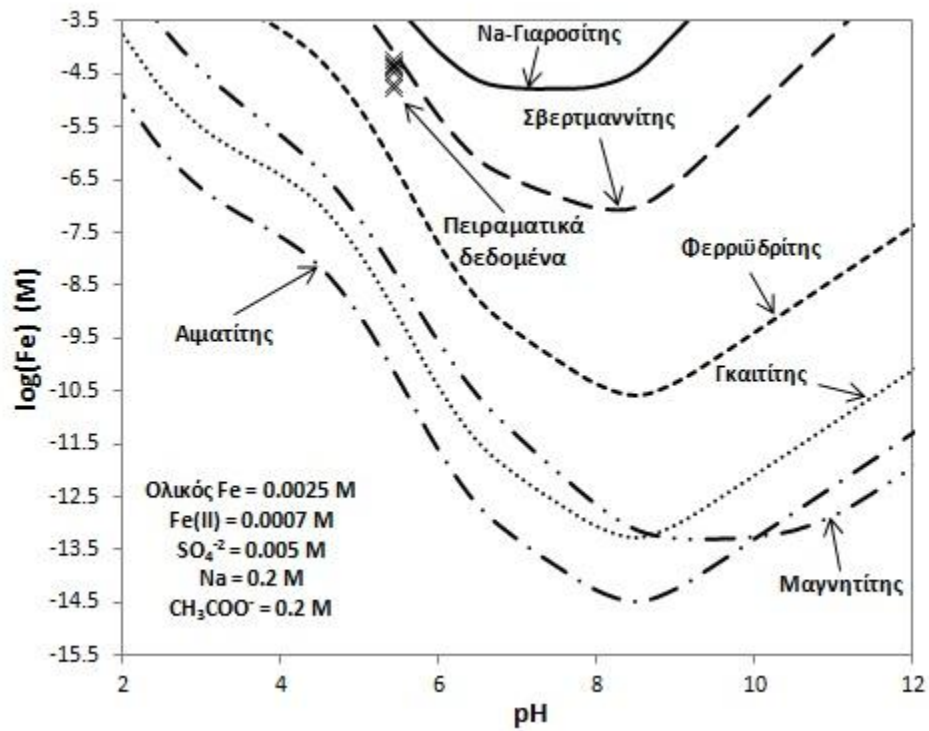
Στερεά φάση	Χημικός τύπος	logIAP	Δείκτης κορεσμού SI=(logIAP-logK <sub>s</sub> )
	Fe(OH) <sub>2(c)</sub>	6.96	-5.93
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3(s)</sub>	-28.028	-24.294
	Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8(s)</sub>	<b>20.71</b>	<b>0.488</b>
Σιδηροϋδρίτης “φρέσκος”	Fe(OH) <sub>3</sub> “fresh”	<b>6.875</b>	<b>3.675</b>
Σιδηροϋδρίτης “ώριμος”	Fe(OH) <sub>3</sub> “aged”	<b>6.875</b>	<b>4.185</b>
Γκαιτίτης	α-FeOOH	<b>6.878</b>	<b>6.387</b>
Αιματίτης	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>13.758</b>	<b>15.176</b>
Υδρογιοροσίτης	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-7.234	-1.844
Λεπιδοκροκίτης	γ-FeOOH	<b>6.878</b>	<b>5.507</b>
Μαγκεμίτης	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>13.758</b>	<b>7.372</b>
Μαγνητίτης	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>20.722</b>	<b>17.319</b>
Μελαντερίτης	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-6.987	-4.778
Na-γιοροσίτης	NaFe <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-2.587	<b>2.733</b>
Σβερτμαννίτης	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>8-2x</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> , x=1.6	<b>29.955</b>	<b>11.955</b>

Στο **Σχήμα 40(α)** παρουσιάζονται οι καμπύλες διαλυτότητας συναρτήσει του pH των έξι χαρακτηριστικότερων φάσεων από αυτές που αναφέρονται στον ανωτέρω πίνακα (**Πίνακας 15**). Δίνονται επίσης οι μετρήσεις του Fe στην υδατική φάση για την δοκιμή ελέγχου. Είναι φανερό ότι το διάλυμα είναι υπέρκορο ως προς τα οξείδια και υδροξείδια του Fe(III), καθώς και ως προς το μεικτό οξείδιο Fe(II)-Fe(III) (μαγνητίτης). Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις βρίσκονται κοντά στην καμπύλη διαλυτότητας του σβερτμαννίτη.

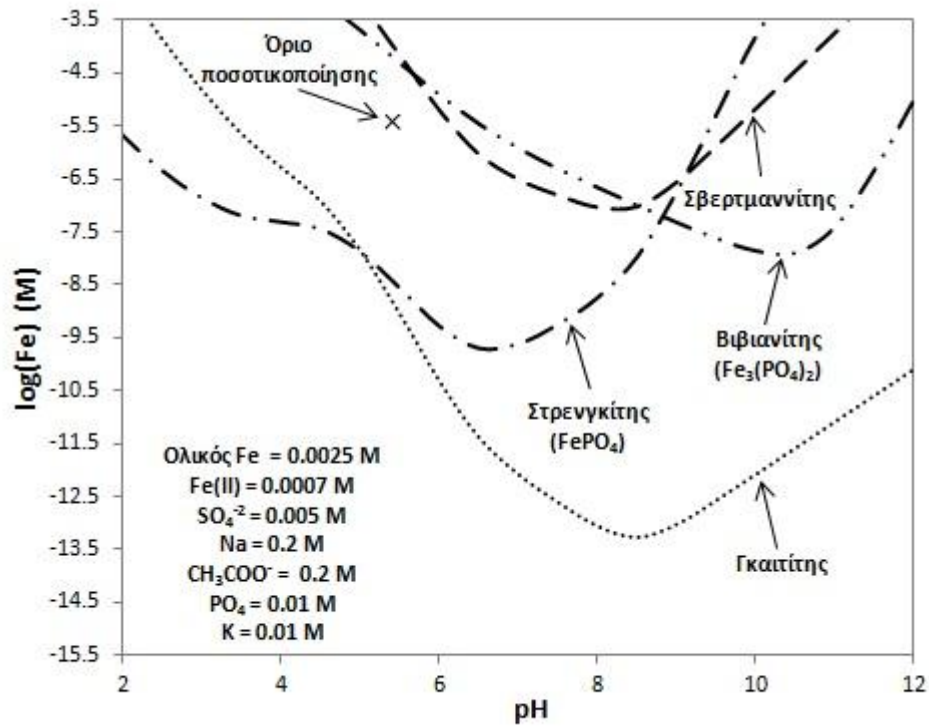
Παρόμοιοι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για τα πειράματα υπό την παρουσία των φωσφορικών ιόντων. Η προσομοιωμένη αρχική σύσταση της υδατικής φάσης συμπληρώθηκε με 0.01 M και 0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Το λογισμικό ανέδειξε το βιβιανίτη (vivianite,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ως δυνητική φάση για τον Fe(II) και το στρενγκίτη (strengite,  $\text{FePO}_4$ ) για την περίπτωση του Fe(III). Στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 16**) παρουσιάζονται τα γινόμενα ενεργότητας ιόντων και οι δείκτες κορεσμού όλων των πιθανών φάσεων για τα δύο επίπεδα συγκεντρώσεων των φωσφορικών. Οι καμπύλες διαλυτότητας του βιβιανίτη και του στρενγκίτη συναρτήσει του pH παρουσιάζονται στο **Σχήμα 40(β)**. Στο σχήμα φαίνεται, επίσης, το όριο ποσοτικοποίησης του Fe για την AAS. Η τιμή είναι εκτός του πεδίου σταθερότητας του βιβιανίτη και εντός του πεδίου σταθερότητας του στρενγκίτη. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν ανιχνεύτηκε διαλελυμένος Fe στο διάλυμα με τα φωσφορικά ιόντα, συμπεραίνουμε ότι ο στρενγκίτης ( $\text{FePO}_4$ ) συμβάλλει στην πιο αποτελεσματική απομάκρυνση του Fe από το διάλυμα, σε σύγκριση με τις συνθήκες που επικρατούν απουσία φωσφορικών.

**Πίνακας 16.** Δείκτες κορεσμού πιθανών στερεών φάσεων κατά την οξειδωτική κατεργασία πυρίτη (Py) παρουσία φωσφορικών. Υπολογισμοί με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1.

Στερεά φάση	Χημικός τύπος	0.01 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$		0.1 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$	
		logIAP	Δείκτης κορεσμού	logIAP	Δείκτης κορεσμού
	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(c)}$	6.771	-6.119	6.158	-6.732
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$	-28.179	-24.444	-29.002	-25.267
	$\text{Fe}_3(\text{OH})_{8(s)}$	20.385	<b>0.163</b>	19.076	-1.146
Σιδηροϋδρ. “φρ.”	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ “fresh”	6.807	<b>3.607</b>	6.459	<b>3.259</b>
Σιδηροϋδρ. “ώρ.”	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ “aged”	6.807	<b>4.117</b>	6.459	<b>3.769</b>
Γκαιτίτης	$\text{FeOOH}$	6.81	<b>6.319</b>	6.463	<b>5.972</b>
Αιματίτης	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13.623	<b>15.041</b>	12.931	<b>14.349</b>
Υδρογιαροσίτης	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	-7.448	-2.058	-8.579	-3.189
Κ-γιαροσίτης		-4.098	<b>6.902</b>	-4.258	<b>6.742</b>
Λεπιδοκροκίτης	$\gamma\text{-FeOOH}$	6.81	<b>5.439</b>	6.463	<b>5.092</b>
Μαγκεμίτης	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13.623	<b>7.237</b>	12.931	<b>6.545</b>
Μαγνητίτης	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	20.397	<b>16.995</b>	19.094	<b>15.691</b>
Μελαντερίτης	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-7.181	-4.972	-7.847	-5.638
Να-γιαροσίτης	$\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	-2.805	<b>2.515</b>	-3.966	<b>1.354</b>
Σβερτμαννίτης	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ , $x=1.6$	29.403	<b>11.403</b>	26.555	<b>8.555</b>
Στρενγκίτης		-20.523	<b>5.877</b>	-19.88	<b>6.52</b>
Βιβιανίτης		-34.358	<b>3.402</b>	-34.222	<b>3.538</b>



(α)



(β)

**Σχήμα 40.** Καμπύλες διαλυτότητας πιθανών στερεών φάσεων Fe(II)-Fe(III) συναρτήσει του pH. (α) Οξυ-υδροξείδια και οξυ-υδροξυθειικές φάσεις. (β) Φωσφορικές ενώσεις (Visual Minteq v.3.1).

### 5.5.3 Αναλύσεις με SEM/EDS

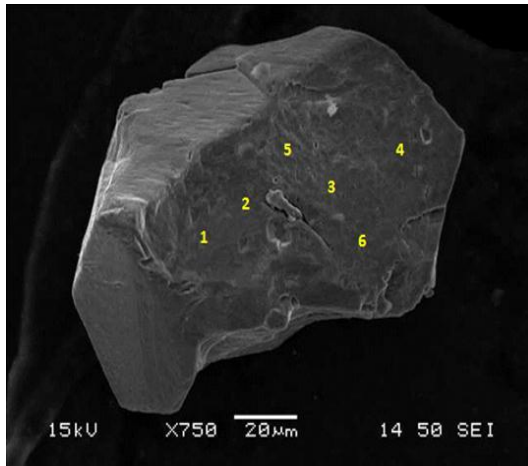
Από την παρατήρηση και ανάλυση των κατεργασμένων κόκκων με διαλύματα επίστρωσης χρησιμοποιώντας SEM/EDS διαπιστώθηκε ότι η επιφανειακή μικροδομή επηρεάζεται, τόσο από τη διάρκεια κατεργασίας, όσο και από τη συγκέντρωση των  $PO_4$  στο διάλυμα επίστρωσης. Οι αναλύσεις με EDS έδειξαν την παρουσία οξειδωμένων φάσεων σε όλες τις εξεταζόμενες επιφάνειες, αφού το O ανιχνεύτηκε παντού. Η επίστρωση αυτή φαίνεται ενιαία και καλύπτει όλους τους κόκκους του σιδηροπυρίτη, χωρίς όμως να παρατηρείται και ομοιογένεια ως προς την επιφανειακή χημική σύσταση σε μικροκλίμακα. Όπως έχει ήδη επισημανθεί, τα ατομικά ποσοστά Fe και S δεν είναι δυνατόν να αποδοθούν απευθείας στο προστατευτικό κάλυμμα λόγω του υποβάθρου ( $FeS_2$ ).

Τα αποτελέσματα από το SEM/EDS επιβεβαίωσαν ότι δεν αναπτύχθηκε πλήρης φωσφορική επικάλυψη των κόκκων  $FeS_2$ , χρησιμοποιώντας την χαμηλή συγκέντρωση  $H_2O_2$  (0.01M) και τους χαμηλούς λόγους L/S. Η φωσφορική επικάλυψη ήταν σαφώς πιο εκτεταμένη για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με 0.10 M  $H_2O_2$  και σε L/S ίσο με 100 mL/g.

Στην **Εικόνα 33** παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις με EDS από κόκκους  $FeS_2$  στους οποίους εφαρμόστηκε κατεργασία με 0.1 M  $H_2O_2$  και φωσφορικά 0.01 και 0.10 M, για 24 και 48 ώρες κατεργασίας. Σε όλες τις σημειακές αναλύσεις είναι εμφανής η παρουσία των οξειδωμένων φάσεων, με ατομική αναλογία οξυγόνου που κυμαίνεται από 9% μέχρι και 68%. Ανιχνεύεται επίσης φωσφόρος σχεδόν σε όλα τα σημεία, με εξαίρεση τον κόκκο στην **Εικόνα 33(α1)**, στον οποίο εντοπίστηκαν σημεία με ελάχιστο ή καθόλου P (σημεία 5 και 6). Πρόκειται για το υλικό στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών 0.01 M με χρόνο κατεργασίας 24 ωρών. Η αύξηση του χρόνου από 24 σε 48 ώρες είχε θετική επίπτωση στην ανάπτυξη της φωσφορικής επίστρωσης. Λεπτομερής εξέταση των κόκκων που υποβλήθηκαν σε 48 ώρες κατεργασίας με 0.01 M  $PO_4$  έδειξε ότι όλες οι επιφάνειες περιέχουν φωσφορικές ενώσεις. Ένας αντιπροσωπευτικός κόκκος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 33(α2)**, όπου φαίνεται ότι οι ατομικές αναλογίες του φωσφόρου κυμαίνονται από 0.5 έως 3.5%.

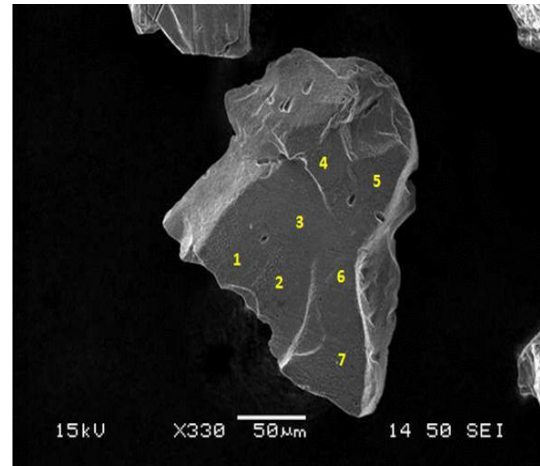
Στα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία με 0.10 M  $PO_4$  διαπιστώθηκε πλήρης κάλυψη των επιφανειών με φωσφορικά από τις 24 ώρες (**Εικόνα 33β1, β2**). Με την αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 24 σε 48 ώρες παρατηρήθηκε αύξηση της ατομικής αναλογίας του P από 0.9-2.1% σε 1.4-3.8%. Η παρατήρηση εντούτοις των κόκκων έδειξε ότι η μεγάλη διάρκεια κατεργασίας συνοδεύεται από την ανάπτυξη ενός δικτύου ρηγματώσεων, όπως φαίνεται στην χαρακτηριστική μικροφωτογραφία SEM που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 33(β2)**.

Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός της παρουσίας K σε πολλά σημεία της επιφάνειας των κόκκων μέχρι ποσοστού 1.7%. Η παρουσία του K στις καταβυθίσεις του φωσφορικού σιδήρου πάνω στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη έχει ήδη αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία. Μπορεί να οφείλεται και στο σχηματισμό K-γιαροσίτη, όπως υποδεικνύει η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος (Kollias et al., 2015; Nyavor and Egiebor, 1995).



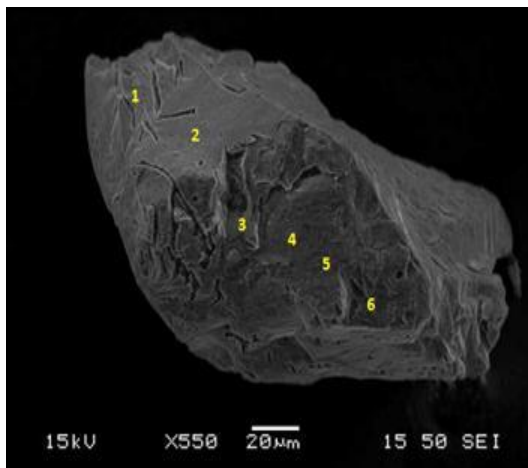
Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
OK	45.62	45.93	56.64	48.80	39.81	44.58
PK	1.54	1.60	2.02	2.10	0.02	0.00
SK	32.34	28.73	25.08	27.64	37.44	37.19
KK	0.58	0.07	0.10	0.12	0.00	0.00
Fe K	19.92	23.67	16.16	21.34	22.72	18.23
Totals	100.00					

(α1) 0.01 M PO<sub>4</sub> 24 ώρες



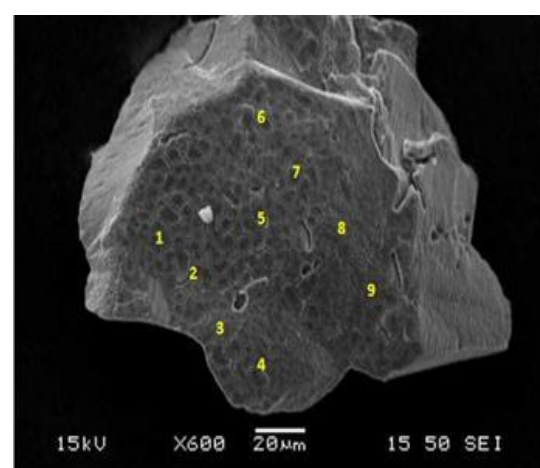
Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
OK	9.24	29.24	14.88	30.7	31.57	31.4	21.36
PK	0.90	2.11	1.33	0.84	1.58	1.58	1.28
SK	61.01	45.54	57.12	48.85	45.1	44.89	52.28
KK	0.00	0.00	0.04	0.90	0.91	0.91	1.21
Fe K	28.85	23.11	26.63	18.71	20.84	21.22	23.87
Totals	100.00						

(β1) 0.1 M PO<sub>4</sub> 24 ώρες



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
OK	42.02	47.1	57.81	29.49	68.72	63.57
PK	0.83	1.04	2.18	0.53	3.51	1.82
SK	37.18	30.49	18.3	43.46	11.56	18.06
KK	0.00	0.22	0.23	0.15	0.32	0.34
Fe K	19.97	21.14	21.48	26.36	15.89	16.21
Totals	100.00					

(α2) 0.01 M PO<sub>4</sub> 48 ώρες

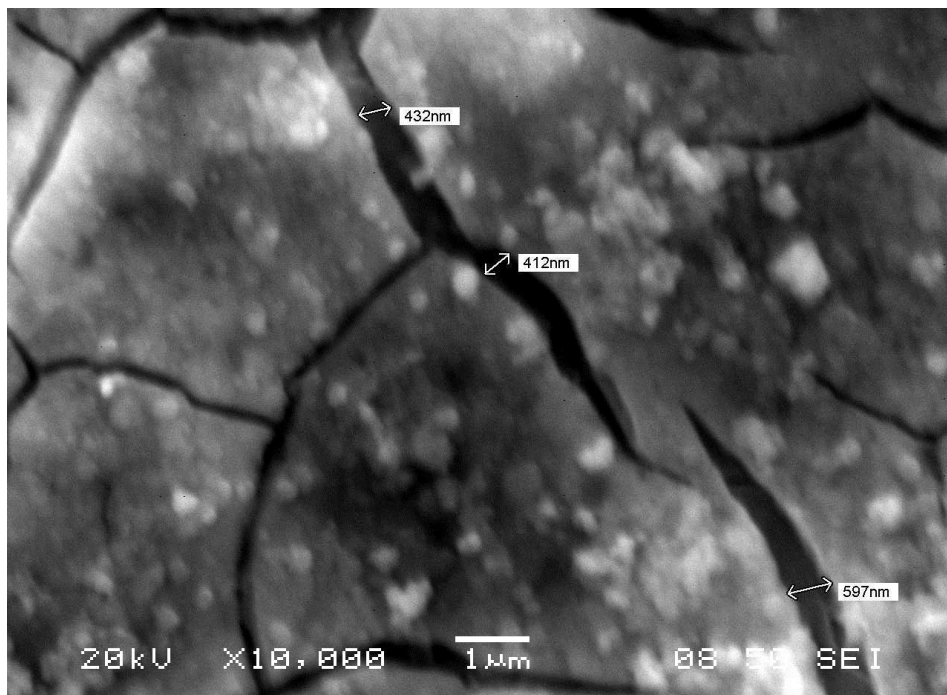
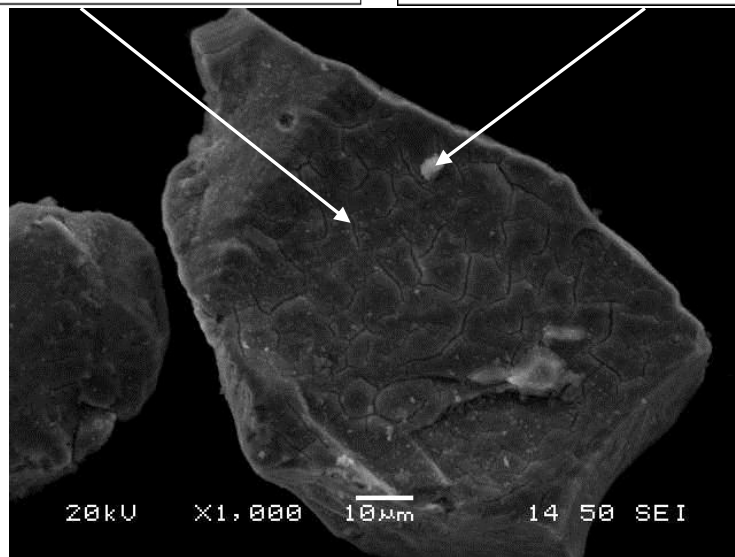
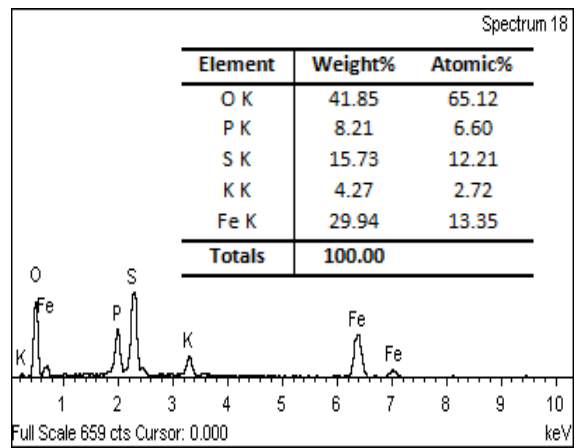
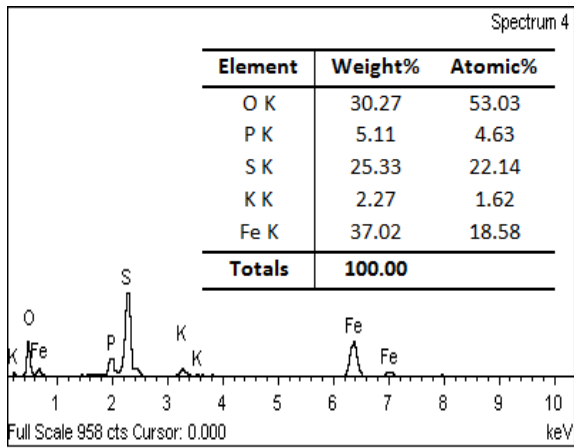


Element	Atomic%								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
OK	51.55	57.36	39.25	54.66	53.38	59.89	49.28	39.08	47.5
PK	1.97	2.44	1.45	1.85	2.33	3.51	2.02	3.78	1.66
SK	23.28	22.73	35.12	23.3	24.39	16.39	28.26	25.3	32.1
KK	1.04	1.08	0.44	0.56	0.76	0.94	0.46	1.73	0.62
Fe K	22.16	16.39	23.74	19.63	19.13	19.27	19.98	30.12	18.12
Totals	100.00								

(β2) 0.1 M PO<sub>4</sub> 48 ώρες

**Εικόνα 33.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους FeS<sub>2</sub> μετά από κατεργασία με φωσφορικά διαλύματα 0.01 και 0.10 M για 24 και 48 ώρες.

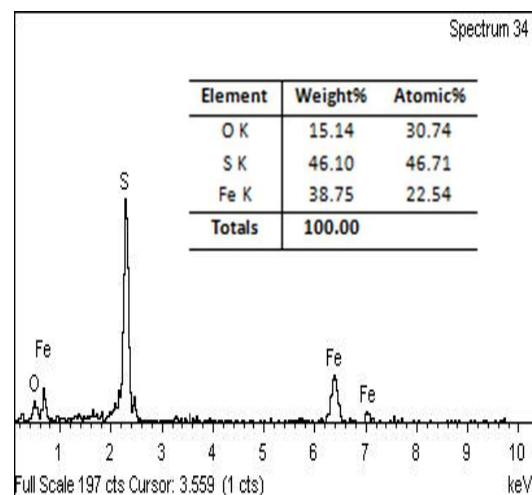
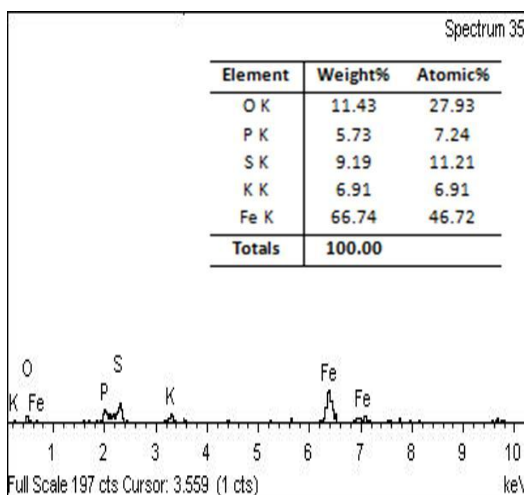




**Εικόνα 34.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκο  $\text{FeS}_2$ , μετά την κατεργασία με 0.40 M  $\text{PO}_4$  (pH 5.5) για 48 ώρες, επιστρωμένο με φάσεις φωσφορικού Fe.

Με αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{PO}_4$  στο διάλυμα επίστρωσης από 0.10 σε 0.40 M και για χρόνο κατεργασίας ίσο με 24 ώρες, η επίστρωση δεν παρουσίασε βελτιστοποίηση (ενότητα 5.4). Η μελέτη με SEM/EDS έδειξε μόνο κατά τόπους αύξηση της % συμμετοχής του P. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης  $\text{PO}_4$  στο διάλυμα επίστρωσης είχε ως αποτέλεσμα την εντονότερη ανάπτυξη του δικτύου ρωγμών στο προστατευτικό κάλυμμα. Οι ρωγμές αυτές έχουν πλάτος μερικά νανόμετρα (Εικόνα 34).

Σε ορισμένους κόκκους  $\text{FeS}_2$  κατεργασμένους με 0.40 M  $\text{PO}_4$ , σε ελάχιστες βέβαια περιπτώσεις, παρατηρήθηκαν περιοχές καλυμμένες μόνον με οξυ-υδροξείδια του σιδήρου χωρίς καθόλου P (Εικόνα 35).



**Εικόνα 35.** Απεικόνιση και φάσματα EDS από κόκκο  $\text{FeS}_2$ , μετά την κατεργασία με 0.4 M  $\text{PO}_4$  (pH 5.5) για 24 ώρες, επιστρωμένη με μεικτές φάσεις οξυ-υδροξειδίων του Fe και φωσφορικού Fe.

#### 5.5.4 Αναλύσεις FTIR

Στο **Σχήμα 41** παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά τη κατεργασία με φωσφορικά διάλυματα επίστρωσης σε pH 5.5. Η απεικόνιση των φασμάτων εστιάστηκε στην περιοχή από 1350 έως 450  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κυρίαρχες IR συχνότητες, οι οποίες καταγράφονται στον αρχικό, μη κατεγασμένο δείγμα Py είναι: 1074, 798 και 463  $\text{cm}^{-1}$ . Όπως προέκυψε και από την ορυκτολογική ανάλυση με P-XRD, κύριες φάσεις είναι ο σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ) και χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) (**βλ. ενότητα 4.1.4**). Οι κύριες κορυφές του σιδηροπυρίτη εντοπίζονται μεταξύ 1200 και 1000  $\text{cm}^{-1}$  (**Gadsden, 1975; Rath et al., 2000**), ενώ στα  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  τοποθετείται η ασύμμετρη δόνηση τάσης (stretching vibration) του δεσμού Si-O<sup>-</sup> (**Brinker and Scherer, 1990**). Επομένως, το εύρος της κορυφής σε  $\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις δεσμών που σχετίζονται με τις προαναφερθείσες φάσεις. Στα  $\sim 798$  και  $462 \text{ cm}^{-1}$  τοποθετούνται η συμμετρική τάση του Si-O, και η δόνηση κάμψης του Si-O-Si (**Brinker and Scherer, 1990**).

Μετά την κατεργασία με διάλυμα επίστρωσης 0.01 M  $\text{PO}_4$ , παρατηρούνται νέες κορυφές, συγκριτικά με το δείγμα ελέγχου. Οι κορυφές αυτές προσδιορίστηκαν σε: 1157, 1123, 1105, 1020, 995, 945, 920, 873, 795, 780, 756, 710, 686, 670, 645, 545, 526, 509 και 473  $\text{cm}^{-1}$ .

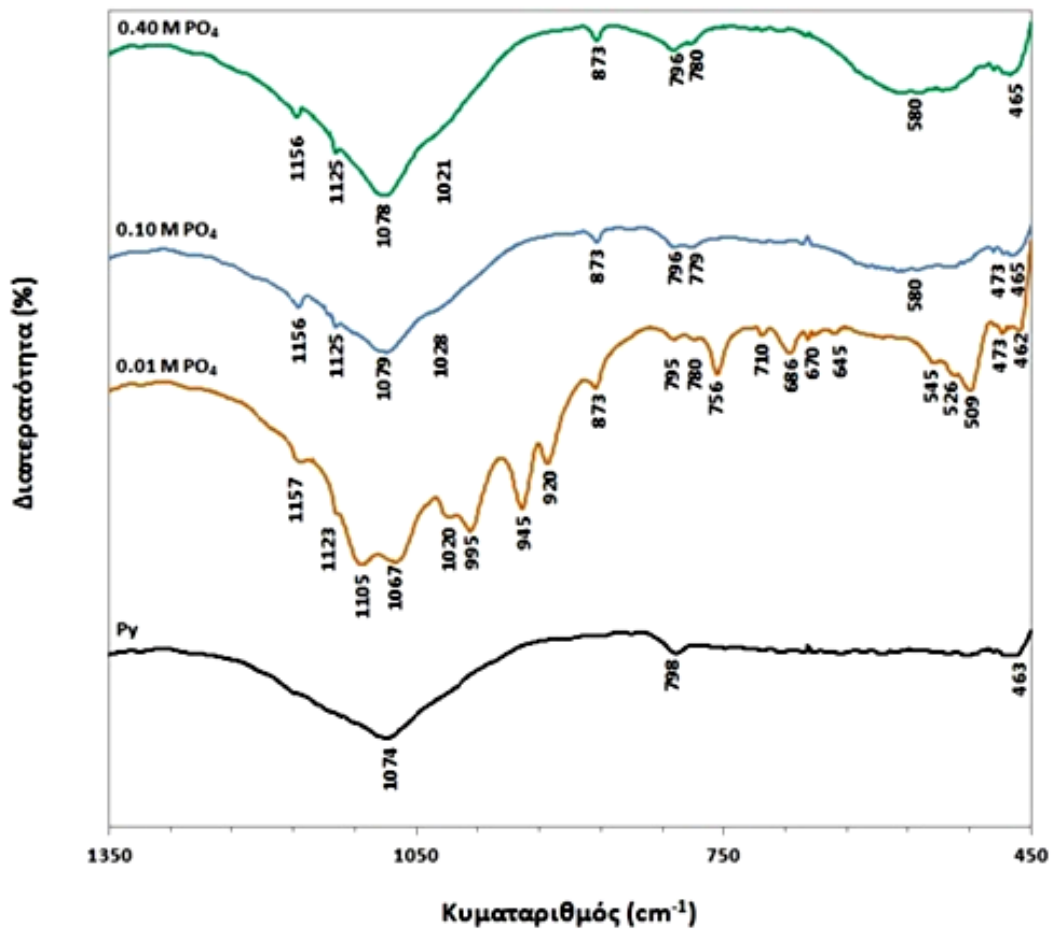
Σύμφωνα με τους **Kwon and Kubicki (2004)**, η παρουσία των κορυφών στα 1125, 995 και 945  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με ροφημένα φωσφορικά ιόντα σε φάσεις υδροξειδίων του σιδήρου για εύρος pH από 4.7 έως 5.7. Η παρουσία των κορυφών σε 1155 και  $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται και από άλλους ερευνητές στη ρόφηση  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  σε δευτερογενείς φάσεις τύπου σιδηροϋδρίτη (**Lefèvre, 2004**). Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι η κορυφή στα 1157  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται συγκεκριμένα στην εσωτερική δόνηση τάσης του δεσμού P-O των  $\text{PO}_4$  (**Evangelou, 1995a; Nakamoto, 1986; Nanzyo, 1986**). Οι κορυφές σε  $\sim 1160$  και  $1020 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται επίσης με δονήσεις του δεσμού S-O (**Borda et al., 2004; Chernyshova, 2003**). Κάτι τέτοιο υποδηλώνει την παρουσία, τόσο των φωσφορικών ιόντων, όσο και των θειικών ιόντων στο προστατευτικό κάλυμμα γύρω από τους κόκκους  $\text{FeS}_2$ . Η κορυφή σε 1123  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με την παρουσία άμορφων υδροξυθειικών ενώσεων του Fe(III) (**Lazaroff et al., 1982**).

Οι κορυφές στα  $\sim 873$  και  $780 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με τη δόνηση κάμψης (bending vibration) του OH στα υδροξείδια του Fe (τύπου γκαϊτίτη), ενώ αποτελούν ένδειξη και για παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$  (**Brady et al., 1986; Usher et al., 2005**). Οι κορυφές σε 1105 και  $920 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με δονήσεις του δεσμού S-O και με οξείδια του σιδήρου, αντίστοιχα (**Nakamoto, 1978; Paul et al., 2005; Usher et al., 2005**), ενώ οι κορυφές στα 509, 473  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις του δεσμού  $\equiv\text{S-S}$  (**Weerasooriya et al., 2010**). Η κορυφή στα  $756 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με φάσεις  $\text{FeOOH}$ , οι κορυφές στα 710,  $686 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε φάσεις οξυ-υδροξειδίων του Fe με  $\text{SO}_4^{2-}$  (oxyhydroxy ferric sulfate-phases). Οι κορυφές στα 670, 645, 545 και  $526 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στο δεσμό Fe-O των υδροξειδίων και των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου (**Cornell and Schwertmann, 2003; Descostes et al., 2002; Inoue et al., 2006**).

Μετά τη κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης αποτελούμενα από 0.10 και 0.40 M  $\text{PO}_4$  δεν παρατηρούνται νέες κορυφές που χρήζουν τεκμηρίωσης με εξαίρεση την ευρεία κορυφή σε  $580 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται σε υδροξείδια και οξείδια του τρισθενούς σιδήρου (φερριϋδρίτη/γκαϊτίτη, μαγκεμίτη, μαγνητίτη, αιματίτη), σύμφωνα με τους **Cornell and Schwertmann (2003)**. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα επίστρωσης είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού των κορυφών που σχετίζονται με τη δόνηση των θειικών ανιόντων. Κάτι τέτοιο υποδεικνύει ότι τα φωσφορικά ανιόντα



ανταγωνίζονται τα θειικά για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης πάνω στα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου.

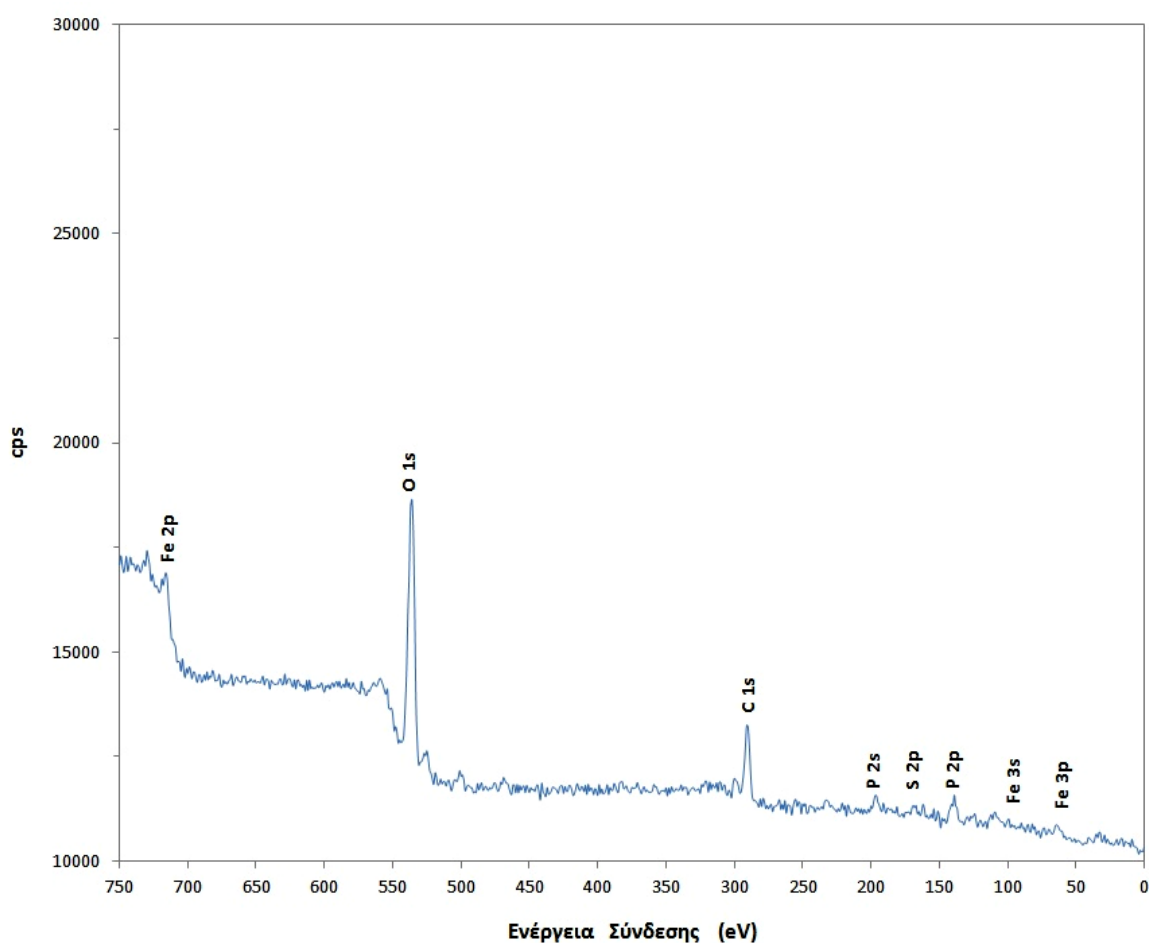


**Σχήμα 41.** Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά την κατεργασία με φωσφορικά διαλύματα επίστρωσης (0.00, 0.01, 0.10 M PO<sub>4</sub>) για 48 ώρες.

### 5.5.5 Αναλύσεις XPS

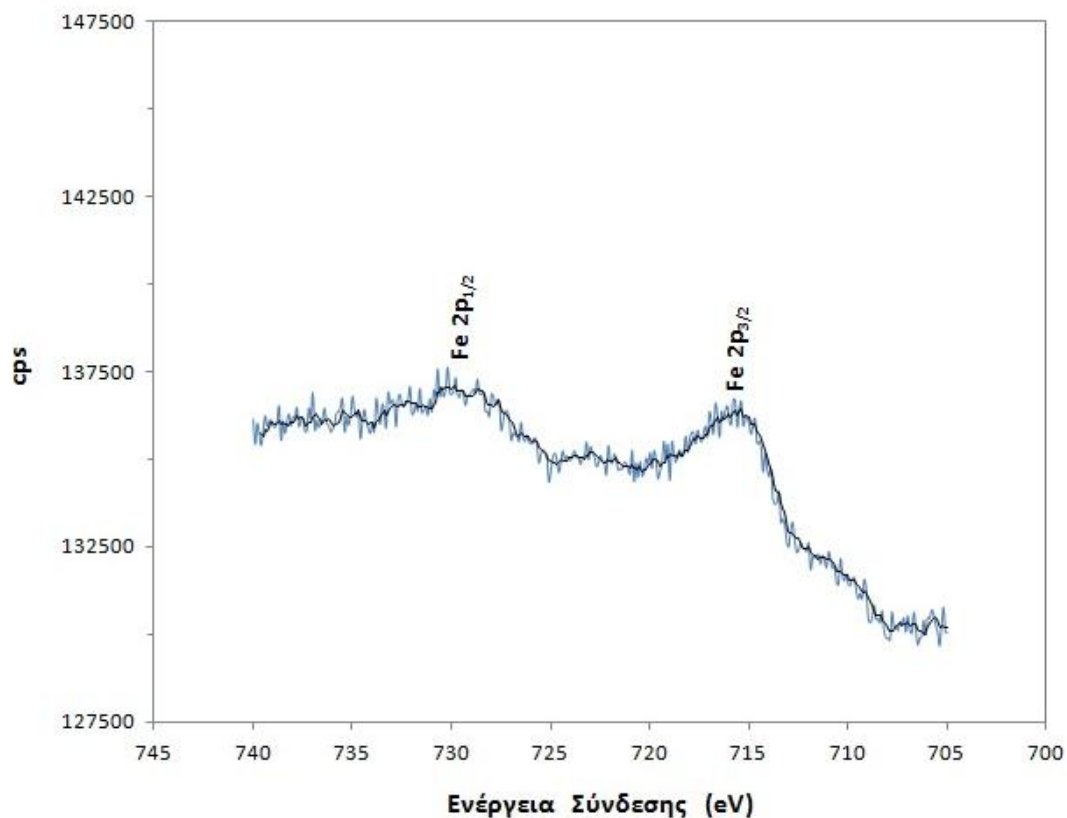
Οι κόκκοι σιδηροπυρίτη μελετήθηκαν με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X (XPS), μετά τη φωσφορική κατεργασία (0.10 M PO<sub>4</sub>). Το μέσο βάθος ανάλυσης ήταν 6 nm (60 Å). Στην αναλυθείσα περιοχή προσδιορίστηκε η παρουσία Fe, P, S, O και του C (**Σχήμα 42**).

Το O, αφενός μεν αναμένεται στα εξωτερικά οξειδωμένα στρώματα της επίστρωσης λόγω της διαδικασίας σχηματισμού επίστρωσης, αφετέρου δε μαζί με το C δομούν ένα στρώμα επιφανειακής ρύπανσης ως αποτέλεσμα της επαφής του δείγματος με την ατμόσφαιρα κατά την διαδικασία εισαγωγής του στο θάλαμο κενού. Το πάχος της επιφανειακής ρύπανσης προσδιορίστηκε ίσο με 1.2 nm.



**Σχήμα 42.** Συνολική επισκόπηση του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 0.10 PO<sub>4</sub> (pH 5.5).

Στη φασματική περιοχή μεταξύ 740 και 705 eV, παρατηρήθηκε η διπλή κορυφή Fe 2p σε ~728 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) και Β.Ε. ~716 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) (**Σχήμα 43**). Ειδικότερα δε, η κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> διαπιστώθηκε να είναι αισθητά μετατοπισμένη συγκριτικά με την αντίστοιχη κορυφή στο κατεργασμένο δείγμα Py υπό την απουσία φωσφορικών ανιόντων στο διάλυμα επίστρωσης (**βλ. Σχήμα 18**). Οι ενέργειες σύνδεσης, που σχετίζονται με ενώσεις φωσφορικού σιδήρου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 17**).



**Σχήμα 43.** Φασματική περιοχή του Fe 2p για το κατεργασμένο FeS<sub>2</sub> με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.10 M PO<sub>4</sub> (pH 5.5).

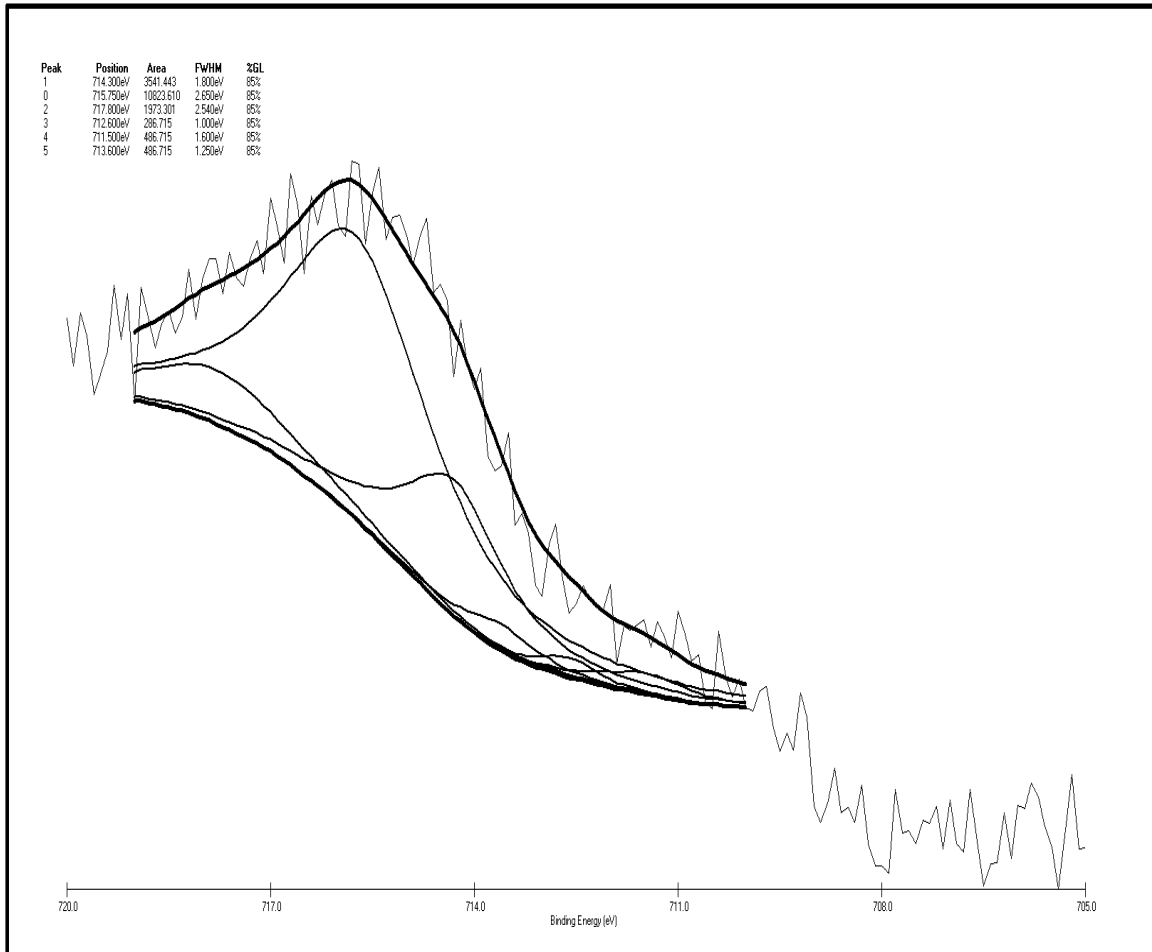
**Πίνακας 17.** Ενέργεια σύνδεσης, Β.Ε., της κορυφής Fe 2p<sub>3/2</sub> για ενώσεις φωσφορικού σιδήρου (δισθενούς και τρισθενούς).

Ορυκτολογική φάση	Ιόν σιδήρου (Fe 2p <sub>3/2</sub> )	Ενέργεια σύνδεσης (eV)	Αναφορά
Φωσφορικός σίδηρος, Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fe(II)	712	Crobu (2012)
		714	Wang et al. (2002)
Φωσφορικός σίδηρος, FePO <sub>4</sub>	Fe(III)	714	Crobu (2012) Wang and Sherwood (2002)
		716	Daou et al. (2007) Orliukas et al. (2014)
Φωσφορικός σίδηρος, Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fe(II)	718	Crobu (2012)

Για την κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> επιλέχθηκε εκ νέου η εφαρμογή του υποβάθρου κατά Shirley (1972), όπως αυτή αποδίδεται από το λογισμικό XPSpeak v.4.1 (Kwok, 2000). Ακολούθως, διάφορες ορυκτολογικές φάσεις διερευνήθηκαν ως προς την προσαρμογή τους (Πίνακας 14 και Πίνακας 17) για να διευκρινιστεί η σύσταση των εξωτερικών στοιβάδων της σχηματισθείσας επίστρωσης.

Στη φασματική περιοχή από 719 έως 710 eV, διαπιστώθηκε η παρουσία κορυφών σε ενέργειες σύνδεσης ~712, 714, 716 και 718 eV. Οι κορυφές σε ενέργειες σύνδεσης 712 και 718 eV

αποδίδονται σε ενώσεις Fe(II)-PO<sub>4</sub>, ενώ η κορυφή σε 714 eV σχετίζεται με ενώσεις Fe(III)-PO<sub>4</sub> (Crobu, 2012). Επίσης, η κορυφή σε 716 eV αποδίδεται σε ενώσεις φωσφορικού δισθενούς σιδήρου (Daou et al., 2007; Orliukas et al., 2014). Κατά άλλους ερευνητές (Wang et al., 2002; Wang and Sherwood, 2002), η κορυφή σε ενέργεια σύνδεσης ~714 eV αποδίδεται εξίσου σε FePO<sub>4</sub> και Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Από την ανάλυση με XPS αποδεικνύεται ότι στο φωσφορικό κάλυμμα, ο σίδηρος βρίσκεται και σε δισθενή και σε τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα. Πιθανή είναι και η περιορισμένη συμμετοχή ενώσεων τύπου γκαϊτίτη και τύπου Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> λόγω φωτοκορυφών σε ενέργειες σύνδεσης 711.5 και 713.5 eV, αντίστοιχα (Σχήμα 44).

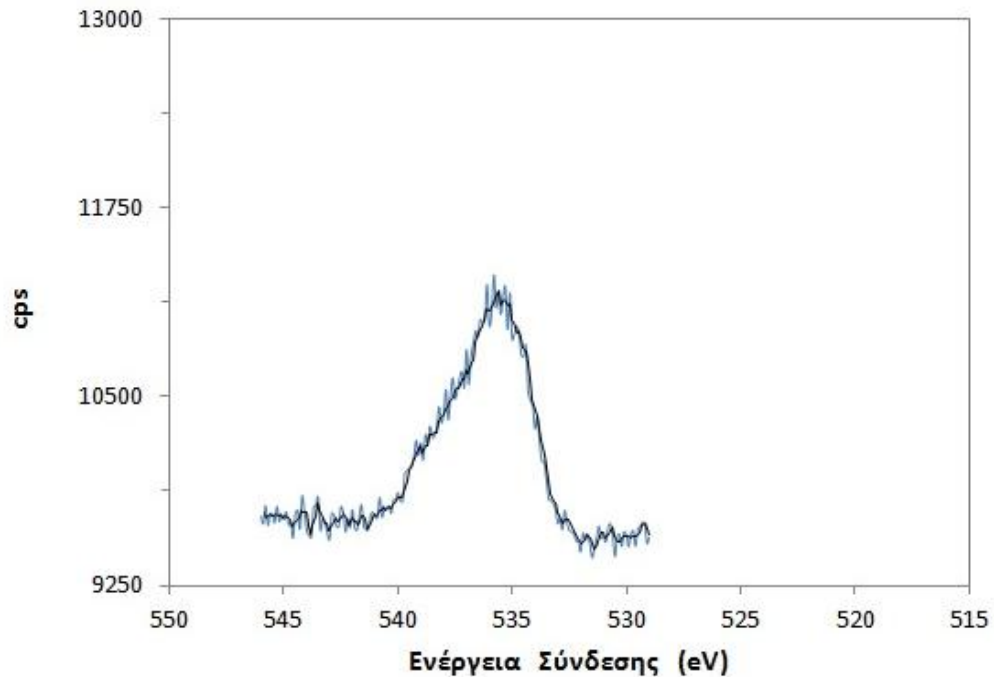


**Σχήμα 44.** Τελική προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p<sub>3/2</sub> για την κατεργασμένη επιφάνεια του σιδηροπυρίτη (Py) υπό την παρουσία 0.10 M PO<sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak 4.1.

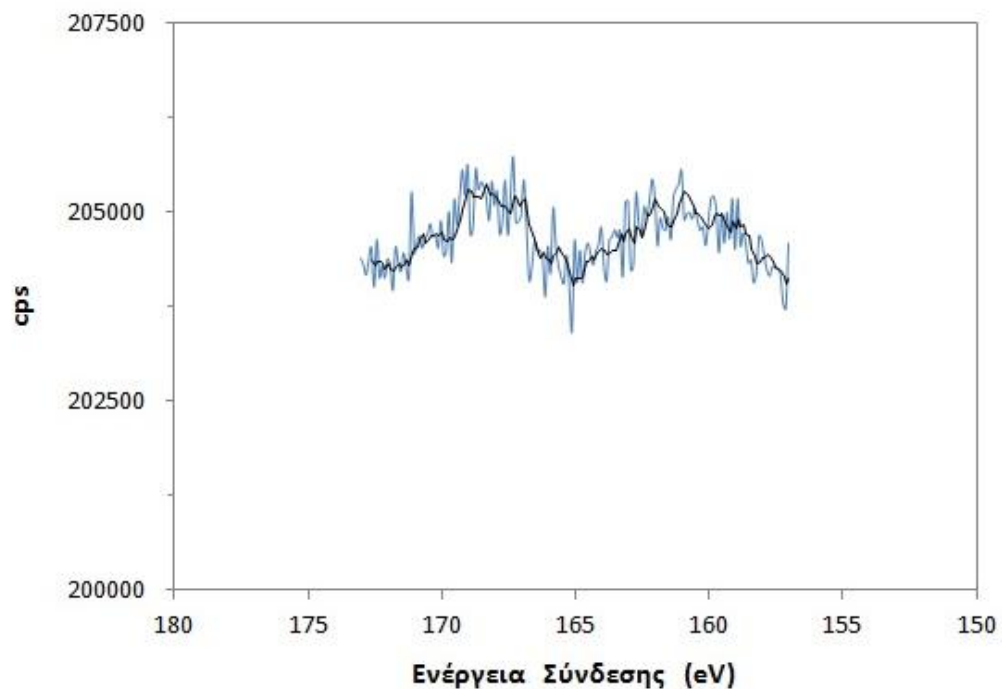
Η φωτοκορυφή O 1s τοποθετείται σε ~536 eV για τις φωσφορικές επικαλύψεις, παρουσιάζοντας και αυτή μία ελαφρά μετατόπιση συγκριτικά με την αντίστοιχη φασματική περιοχή για την περίπτωση των επικαλύψεων από οξυ-υδροξείδια του σιδήρου (Σχήμα 45).

Η παρουσία της φωτοκορυφής κορυφής S 2p σε 169 eV σχετίζεται με τα θειικά ανιόντα και επιβεβαιώνει τη συμμετοχή τους στην επιφανειακή φωσφορική δομή (Σχήμα 46). Εντούτοις η ένταση της κορυφής είναι χαμηλή υποδηλώνοντας ότι η ποσότητα των θειικών στο στρώμα επίστρωσης ήταν περιορισμένη κατά την παρουσία φωσφορικών ανιόντων, ειδικά στην συγκέντρωση 0.10 M PO<sub>4</sub>, σε σύγκριση με τις επιστρώσεις που σχηματίστηκαν υπό την απουσία PO<sub>4</sub> (Σχήμα 27).

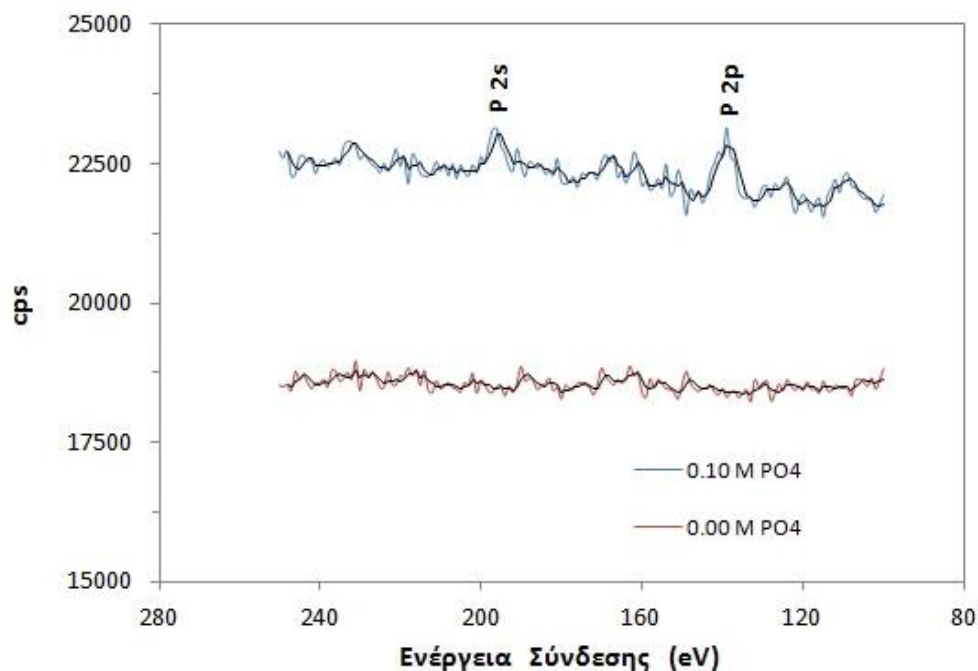
Στο **Σχήμα 47** εμφανίζονται οι φωτοκορυφές P 2s και P 2p σε ενέργειες σύνδεσης ~139 και ~195 eV, αντίστοιχα, οι οποίες δεν παρατηρούνται στην επίστρωση που προέκυψε κατά την κατεργασία υπό την απουσία PO<sub>4</sub>. Οι κορυφές αυτές είναι σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Elsetinow et al., 2001; Wang et al., 2002; Wang and Sherwood, 2002) και με το προσδιορισμό ενώσεων φωσφορικού σιδήρου στη φασματική περιοχή από 719 έως 710 eV.



**Σχήμα 45.** Φασματική περιοχή O 1s από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.10 M PO<sub>4</sub> (pH 5.5).



**Σχήμα 46.** Φασματική περιοχή S 2p από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.10 M PO<sub>4</sub> (pH 5.5).



**Σχήμα 47.** Φασματική περιοχή P 2s και P 2p από την επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py) με 0.10 M PO<sub>4</sub> συγκριτικά με την αντίστοιχη περιοχή του Py κατεργασμένου χωρίς PO<sub>4</sub>.

Η κατεργασία με διάλυμα επίστρωσης φωσφορικής σύστασης (PO<sub>4</sub> 0.10 M) είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός καλύμματος από ενώσεις φωσφορικού σιδήρου, δισθενούς και τρισθενή. Στην εξωτερική επιφανειακή δομή των φωσφορικών επικαλύψεων παρατηρείται η περιορισμένη συμμετοχή ενώσεων τύπου γκαιτίτη, καθώς και θεικών αλάτων του σιδήρου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα, που προέκυψαν κατά την ανάλυση με FTIR.

## 5.6 Λεπτομερής διερεύνηση φωσφορικής επίστρωσης σε αρσеноοπυρίτη (AsPy)

### 5.6.1 Χημισμός υδατικής φάσης κατά την κατεργασία επίστρωσης

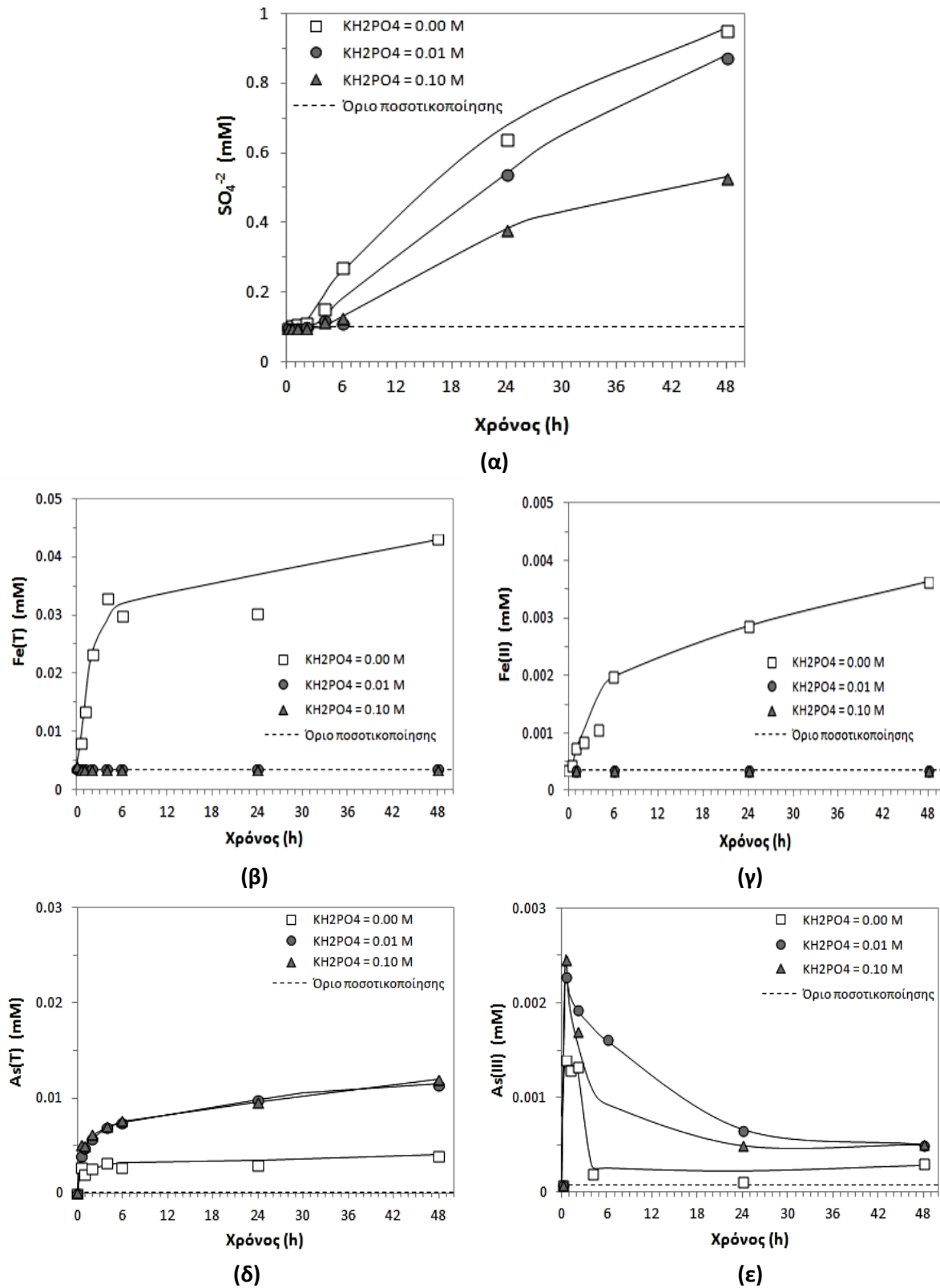
Η διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) προς την υδατική φάση κατά τη διάρκεια της κατεργασίας του δείγματος αρσеноοπυρίτη (AsPy) με τα διαλύματα επίστρωσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 48(α)**. Επισημαίνεται ότι το όριο ποσοτικοποίησης για το βαρυτομετρικό προσδιορισμό των  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι 0.10 M. Οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις είναι πάνω από το όριο αυτό μετά από 2, 4 και 6 ώρες κατεργασίας με 0.00, 0.01 και 0.10 M  $\text{PO}_4$ , αντίστοιχα. Μετά από 48 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση των  $\text{SO}_4^{2-}$  ήταν ίση με 0.96 mM για τη δοκιμή ελέγχου, 0.88 mM και 0.53 mM υπό την παρουσία 0.01 και 0.10 M  $\text{PO}_4$ , αντίστοιχα. Οι προαναφερθείσες συγκεντρώσεις  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι σαφώς μικρότερες συγκρινόμενες με αυτές που μετρήθηκαν στο δείγμα σιδηροπυρίτη (Py).

Η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου, Fe(T), στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο κατεργασίας απεικονίζεται στο **Σχήμα 48(β)**. Υπό την απουσία των φωσφορικών ιόντων, η συγκέντρωση του διαλελυμένου σιδήρου αυξάνεται ταχύτατα στις πρώτες 4 ώρες και εν συνεχεία ο ρυθμός διαλυτοποίησης μειώνεται. Η τελική συγκέντρωση στις 48 ώρες κατεργασίας ήταν ίση με 0.043 mM. Για τα πειράματα που διεξήχθησαν υπό την παρουσία  $\text{PO}_4$ , η συγκέντρωση του Fe(T) ήταν πάντα κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης (0.004 mM), παρομοίως με ότι έχει παρατηρηθεί για το δείγμα Py. Επίσης ο δισθενής σίδηρος, Fe(II), ήταν μετρήσιμος μόνο στο πείραμα ελέγχου και στις 48 ώρες κατεργασίας προσδιορίστηκε σε 0.004 mM (**Σχήμα 48γ**).

Η εξέλιξη του ολικού διαλελυμένου αρσενικού, As(T), κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης δίνεται στο **Σχήμα 48(δ)**. Η διαλυτοποίηση είναι μικρότερη στη δοκιμή ελέγχου συγκριτικά με τα πειράματα, που πραγματοποιήθηκαν υπό την παρουσία φωσφορικών ιόντων. Η τελική συγκέντρωση As(T) είναι 0.004 mM στο πείραμα ελέγχου και 0.012 mM για τα πειράματα με φωσφορικά διαλύματα επίστρωσης. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η τάση ως προς τη διαλυτοποίηση του As είναι η ίδια και για τις δύο συγκεντρώσεις  $\text{PO}_4$  (δηλ. 0.01 και 0.10 M). Μετρήσεις ως προς την οξειδωτική βαθμίδα του As στην υδατική φάση (aqueous speciation) έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του As ήταν στη πεντασθενή του βαθμίδα. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τρισθενούς As καταγράφηκαν στην πρώτη μισή ώρα και ήταν 0.0023 και 0.0025 mM για τα πειράματα υπό την παρουσία  $\text{PO}_4$  και 0.0014 mM στη δοκιμή ελέγχου. Ακολούθως, διαπιστώνεται μία βαθμιαία μείωση του ρυθμού διαλυτοποίησης και επέρχεται ισορροπία σε συγκέντρωση 0.0003 mM για τη δοκιμή ελέγχου και σε 0.0005 mM για τα δοκιμές υπό την παρουσία  $\text{PO}_4$  (**Σχήμα 48ε**).

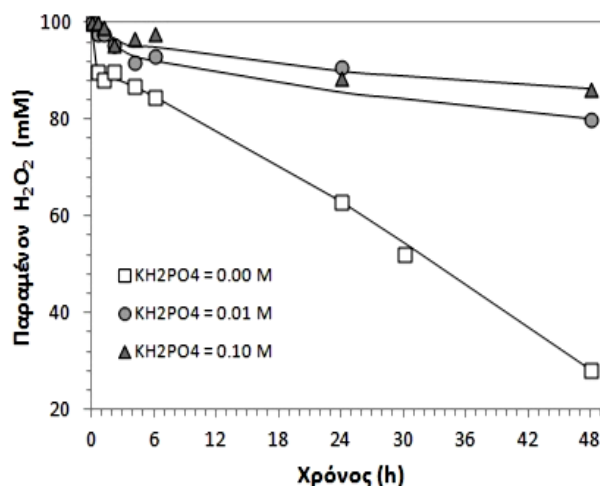
Γενικά θεωρείται ότι το As(III) είναι το πρωταρχικό ιόν του As που απελευθερώνεται από τον αρσеноοπυρίτη (FeAsS) και εν συνεχεία μετατρέπεται σε As(V) με ένα ρυθμό, ο οποίος εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου οξειδωτικού μέσου (Ma et al., 2016; Nesbitt et al., 1995; Yu et al., 2007, 2004). Τα πιο κοινά οξειδωτικά μέσα υπό αβιοτικές συνθήκες είναι το  $\text{O}_2$ , ο Fe(III) και το  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Οι Yu et al. (2007) μελέτησαν την οξείδωση του FeAsS από το διαλελυμένο οξυγόνο σε ένα εύρος τιμών pH μεταξύ 1.8-12.6 και βρήκαν ότι As(III) ήταν το κυρίαρχο ιόν (>75%) στο πειραματικό σύστημα και ότι ο λόγος As(III)/As(V) δεν άλλαζε με το pH. Σε προηγούμενη μελέτη των Yu et al. (2004), το οξειδωτικό μέσο ήταν ο Fe(III) και το As(III) ταυτοποιήθηκε ως το πρώτο ιόν που απελευθερώνεται από τον FeAsS. Ο ρυθμός της οξείδωσης του As από την τρισθενή προς

την πεντασθενή βαθμίδα διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται, καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του Fe(III) στην υδατική φάση και η θερμοκρασία.



**Σχήμα 48.** Συγκέντρωση διαλελυμένων (α)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (β) ολικού σιδήρου, Fe(T), (γ) δισθενούς σιδήρου, Fe(II), (δ) ολικού αρσενικού, As(T), (ε) τρισθενούς αρσενικού, As(III) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης δείγματος αρσеноπυρίτη (AsPy).





**Σχήμα 48(ζ).** Συγκέντρωση παραμένουστος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην υδατική φάση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης του δείγματος αρσеноπυρίτη (AsPy).

Η οξείδωση του FeAsS από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, οι οποίοι χρησιμοποίησαν πολύ διαφορετικές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κυμαινόμενες μεταξύ μερικών mmoles ανα L έως και 25% κ.β. (~8 M). Στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με υψηλές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, το αρσενικό απελευθερώνεται προς την υδατική φάση ή παραμένει στο οξειδωμένο επιφανειακό στρώμα στην πεντασθενή του βαθμίδα (López Valdivieso et al., 2006; Richardson and Vaughan, 1989). Οι Ma et al. (2016) μελέτησαν την οξείδωση του FeAsS από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> της τάξης των 5-50 μM. Ανίχνευσαν As(III) και As(V) στο διάλυμα, καθώς και στο οξειδωμένο επιφανειακό στρώμα.

Πρέπει να επισημανθεί ότι, υπό την απουσία μιας πηγής σιδήρου, το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορεί να οξειδώσει το As(III) μόνο σε αλκαλικά pH, δηλ. pH>9.2 (Pettine et al., 1999). Σε χαμηλές τιμές pH, το As(III) μπορεί να οξειδωθεί υπό την παρουσία Fe(II), το οποίο δρα ως καταλύτης της αντίδρασης Fenton (Leupin et al., 2005). Όπως καταδεικνύεται σε έναν αριθμό ερευνών, ο Fe(II) μπορεί να δημιουργηθεί κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των στερεών ενώσεων του σιδήρου, όπως ο FeS<sub>2</sub>, FeAsS ή Fe(0) (Katsoyiannis et al., 2008). Αυτός ο μηχανισμός μπορεί, επίσης, να εξηγήσει την υπεροχή του As(V) στα πειράματα της παρούσας διατριβής.

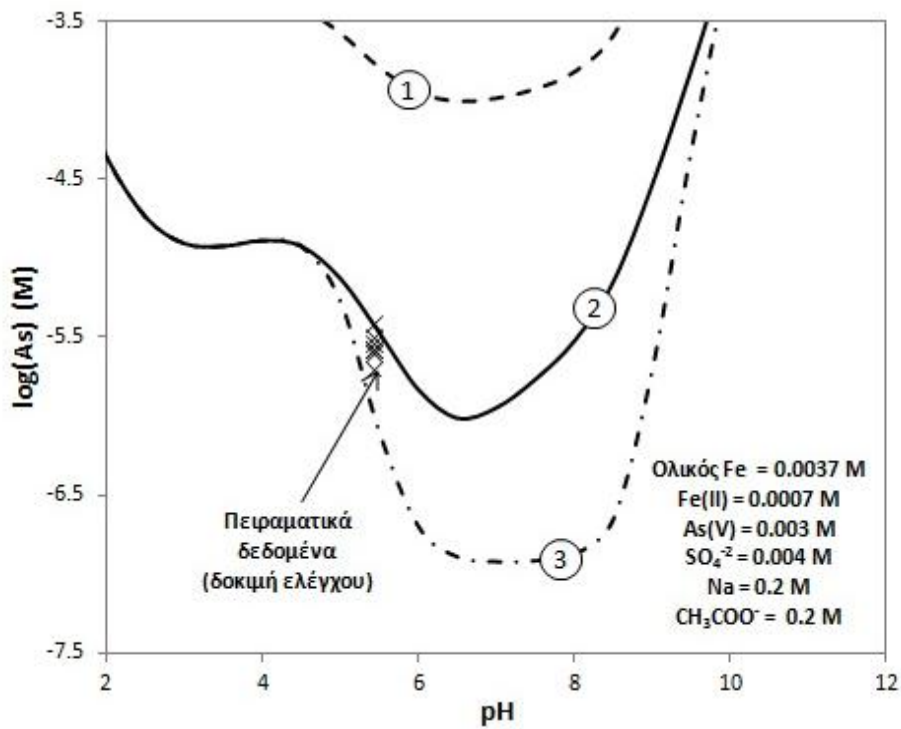
Η συγκέντρωση του παραμένουστος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο διάλυμα κατά την κατεργασία του AsPy παρουσιάζεται στο Σχήμα 48(ζ). Η γενικότερη γεωχημική συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή, που παρατηρήθηκε για το σιδηροπυρίτη (Py). Υπό την απουσία των φωσφορικών ανιόντων, η παραμένουσα ποσότητα του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο διάλυμα μειώνεται με το χρόνο και στις 48 ώρες κατεργασίας αντιστοιχεί σε 28% της αρχικής ποσότητας. Υπό την παρουσία των 0.01 και 0.10 M PO<sub>4</sub>, η διάσπαση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ήταν σαφώς βραδύτερη και το παραμένον H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στις 48 ώρες αντιστοιχεί στο 80% και 86.4%, αντίστοιχα. Όπως ήδη αναφέρθηκε για το Py, τα φωσφορικά ιόντα συμβάλλουν στην απομάκρυνση του Fe από την υδατική φάση, και ως εκ τούτου δεν υπάρχει κανένας παράγοντας με καταλυτική επίδραση που να είναι διαθέσιμος για τη διάσπαση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.6.2 Θερμοδυναμική ανάλυση

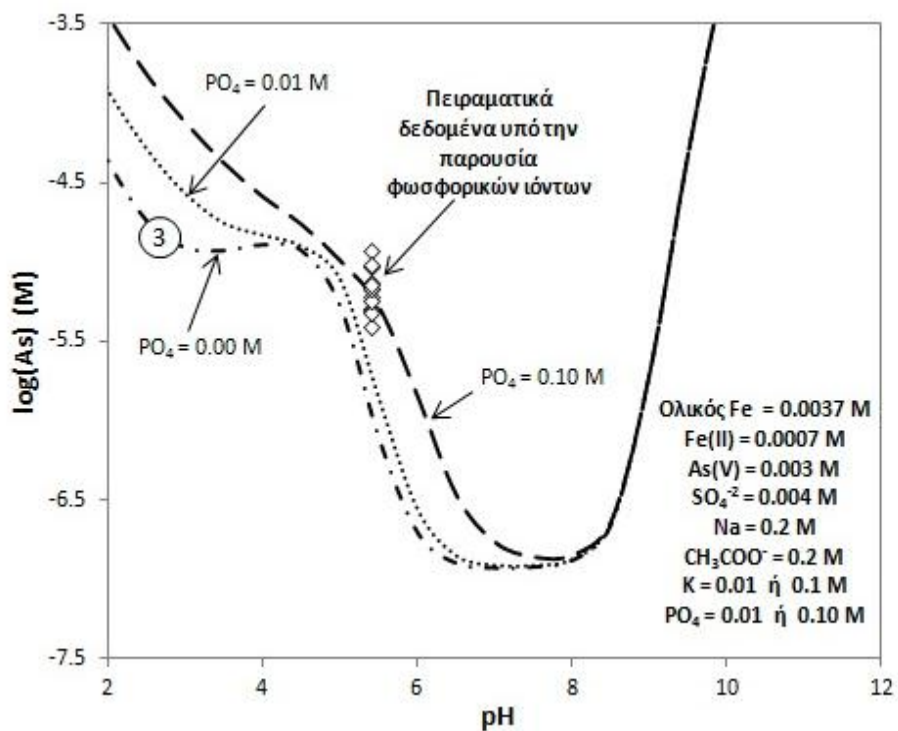
Με σκοπό τη διερεύνηση των στερεών φάσεων του As(V) που πιθανώς σχηματίζονται υπό τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων φωσφορικής επίστρωσης του AsPy, πραγματοποιήθηκαν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με τη χρήση του λογισμικού Visual Minteq (Gustafsson, 2014). Η βάση δεδομένων του λογισμικού περιελάμβανε μόνο μία στερεά φάση του As(V) και πιο συγκεκριμένα τον άμορφο αρσενικό σίδηρο (amorphous ferric arsenate,  $\text{FeAsO}_4$ ) με σταθερά διαλυτότητας  $\log K_{sp} = -2.3$ . Για το λόγο αυτό ενσωματώθηκαν στη βάση τα δεδομένα για δύο ακόμα ενώσεις του As(V), όπως ο κρυσταλλικός σκοροδίτης ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) με  $\log K_{sp} = -25.8$  (Langmuir et al., 2006) και ο συμπλεσίτης (symplesite,  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) με  $\log K_{sp} = -40.4$  (Khoe et al., 1991).

Για τη δοκιμή ελέγχου, οι υπολογισμοί έγιναν θεωρώντας ένα διάλυμα που περιέχει 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 0.2 M  $\text{Na}^+$ , 0.003 M Fe(III), 0.0007 M Fe(II) και 0.004 M  $\text{SO}_4^{2-}$ . Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχθηκαν με βάση τα αναλυτικά αποτελέσματα διαλυτοποίησης του οξειδωμένου στρώματος επίστρωσης που έχουν παρουσιαστεί στην ενότητα 5.3.1.

Οι καμπύλες διαλυτότητας των τριών στερεών φάσεων Fe-As(V) συναρτήσει του pH παρουσιάζονται στο Σχήμα 49(α). Οι καμπύλες (1) και (2) έχουν υπολογιστεί “επιτρέποντας” την καταβύθιση μιας μόνον στερεής φάσης, του άμορφου  $\text{FeAsO}_4$  και του σκοροδίτη (scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) αντίστοιχα. Στην καμπύλη (3) “επιτρέπεται” η καταβύθιση τόσο του σκοροδίτη όσο και του συμπλεσίτη ( $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Από τους υπολογισμούς προκύπτει ότι μέχρι  $\text{pH} = 4.5$  καταβυθίζεται μόνον σκοροδίτης, ενώ στα μεγαλύτερα pH αρχίζει και η καταβύθιση συμπλεσίτη. Στο Σχήμα 49(α) απεικονίζονται επίσης, οι συγκεντρώσεις του As που μετρήθηκαν στο πείραμα ελέγχου σε  $\text{pH} 5.5$ . Όπως διαπιστώνεται οι πειραματικές τιμές του As(V) βρίσκονται ανάμεσα στις καμπύλες διαλυτότητας του σκοροδίτη και του συμπλεσίτη. Στο Σχήμα 49(β) παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη επίδραση των φωσφορικών ιόντων στην καμπύλη διαλυτότητας των σκοροδίτη-συμπλεσίτη. Όπως φαίνεται στο σχήμα όταν προστέθηκαν τα φωσφορικά ιόντα στο σύστημα, η καμπύλη μετατοπίστηκε προς πιο αλκαλικά pH. Αυτή η διαπίστωση δύναται να ερμηνεύσει τις υψηλότερες τιμές του As(V) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης υπό την παρουσία  $\text{PO}_4$ .



(α)



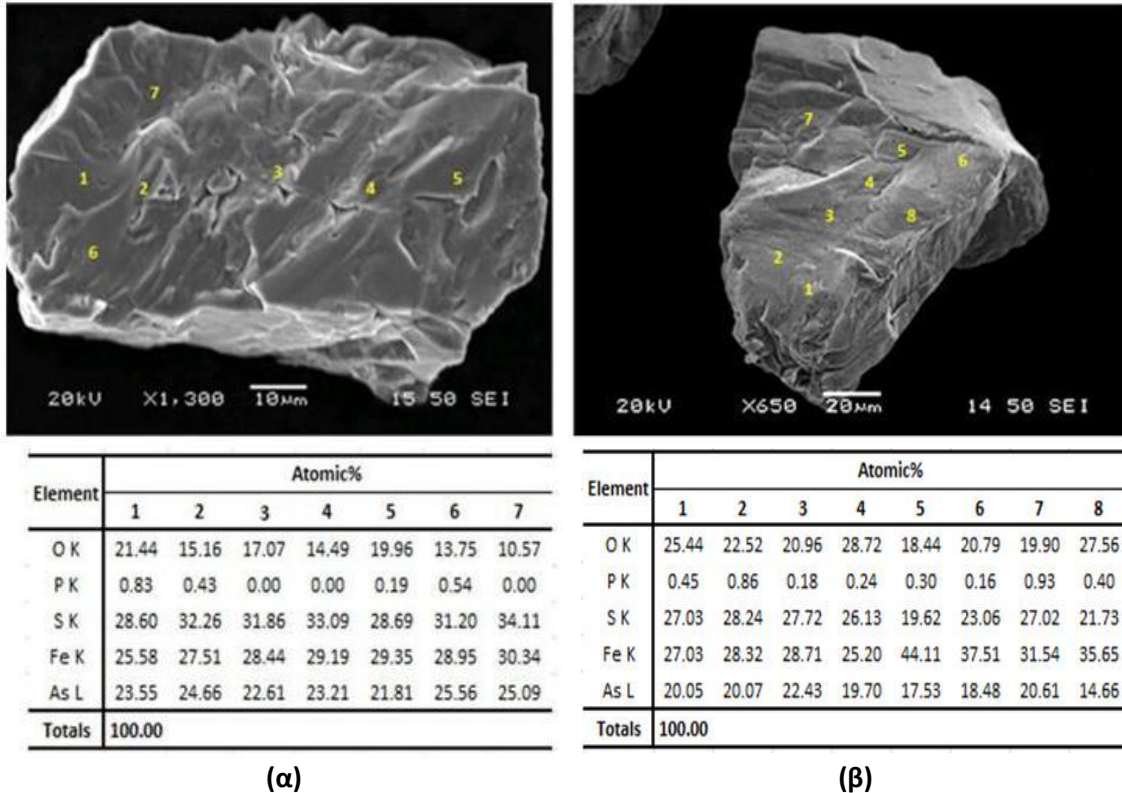
(β)

**Σχήμα 49.** (α) Καμπύλες διαλυτότητας συναρτήσει του pH για άμορφο  $\text{FeAsO}_4$  (1), κρυσταλλικό σκοροδίτη (2) και σκοροδίτη + συμπλεσίτη (3) σε σύγκριση με το As, που μετρήθηκε στις δοκιμές αναφοράς. (β) Επίδραση των φωσφορικών ιόντων στις καμπύλες διαλυτότητας σκοροδίτη-συμπλεσίτη.

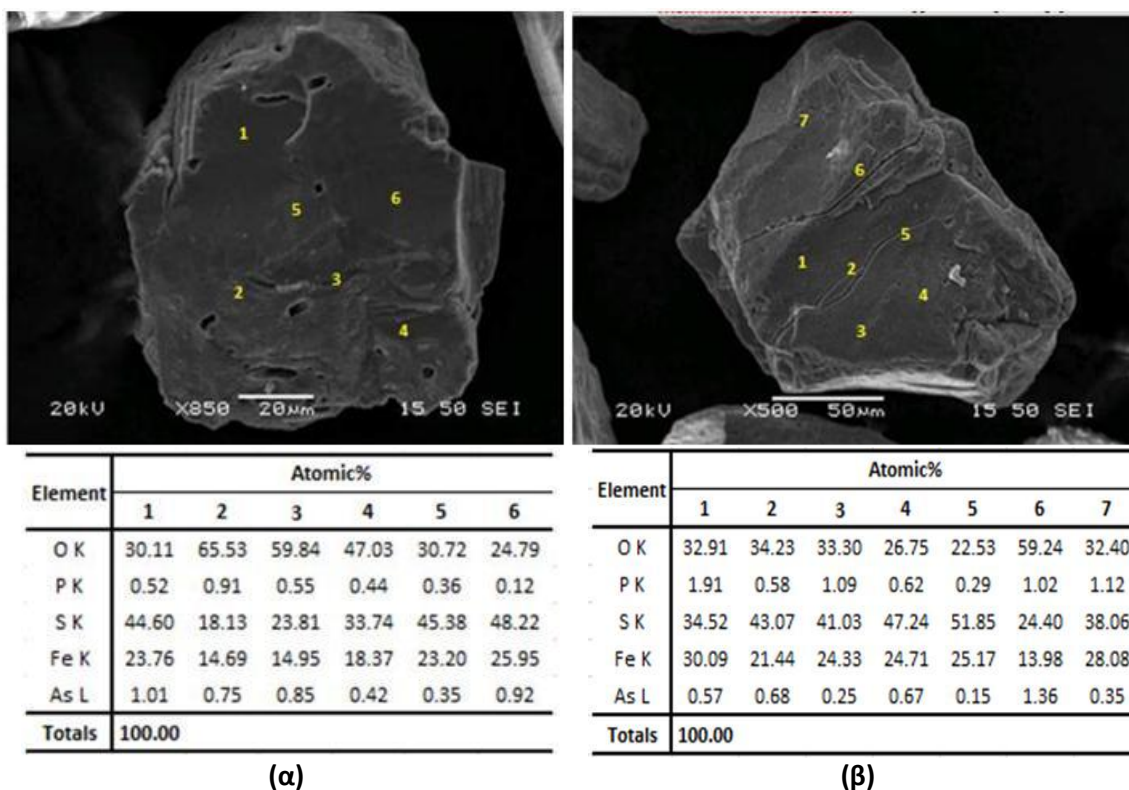
### 5.6.3 Αναλύσεις με SEM/EDS

Το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) αποτελείται από κόκκους FeAsS, καθώς επίσης και από κόκκους FeS<sub>2</sub> με περιεχόμενο As από 0.5 έως 0.9% (βλ. ενότητα 4.2.4). Μικροφωτογραφίες από το SEM σε συνδυασμό με σημειακές μικροαναλύσεις από το EDS για κόκκους αρσеноπυρίτη, μετά τη φωσφορική κατεργασία παρουσιάζονται στην **Εικόνα 36**. Η ποσοστιαία αναλογία του P είναι σαφώς χαμηλότερη, συγκριτικά με τους κόκκους FeS<sub>2</sub> που υπέστησαν κατεργασία υπό τις ίδιες συνθήκες. Για παράδειγμα, στα δείγματα που κατεργάστηκαν με διάλυμα που περιέχει 0.10 M PO<sub>4</sub>, ο P κυμάνθηκε μεταξύ 0.16 και 0.93% στην επιφάνεια του FeAsS (**Εικόνα 36β**) και μεταξύ 1.4 και 3.8% στην επιφάνεια του FeS<sub>2</sub> (βλ. **Εικόνα 33β2**, ενότητα 5.5.3). Επιπλέον, όταν η επίστρωση πραγματοποιείται με διαλύματα μικρής συγκέντρωσης σε PO<sub>4</sub> (δηλ. 0.01 M), η φωσφορική επίστρωση δεν ήταν πλήρως ομοιογενής και διαπιστώθηκε η ύπαρξη σημείων, όπου δεν ανιχνεύτηκε P (**Εικόνα 36α**).

Αντιπροσωπευτικοί κόκκοι αρσενικούχου FeS<sub>2</sub> παρουσιάζονται στην **Εικόνα 37**. Μετά από 48 ώρες κατεργασίας με 0.01 M PO<sub>4</sub>, η ανάλυση με EDS δίνει ποσοστά P 0.12-0.91%, O 24.7-65.5% και As 0.35-1.01% (**Εικόνα 37α**). Η αύξηση της συγκέντρωσης των PO<sub>4</sub> σε 0.10 M είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ανιχνεύσιμου % P στην επιφάνεια των κόκκων. Η στοιχειακή ανάλυση ενός αντιπροσωπευτικού κόκκου As-FeS<sub>2</sub> παρουσιάζεται στην **Εικόνα 37(β)** και δείχνει ποσοστά P 0.29-1.9% και O 22.5-59.2% και As 0.15-1.3%. Ειδικότερα δε στα σημεία #1, #3, #6 και #7, τα ατομικά ποσοστά As ήταν υψηλότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά σε μη κατεργασμένο κόκκο As-FeS<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ένδειξη για τη πιθανή συμμετοχή του As στη δομή του προστατευτικού καλύμματος, όπως άλλωστε υποδεικνύουν και οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί.



**Εικόνα 36.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους FeAsS μετά τη κατεργασία του συμπυκνώματος AsPy για 48 ώρες με PO<sub>4</sub> (α) 0.01 M και (β) 0.10 M.



**Εικόνα 37.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους As-FeS<sub>2</sub> μετά τη κατεργασία του συμπυκνώματος AsPy για 48 ώρες με PO<sub>4</sub> (α) 0.01 M και (β) 0.10 M.

#### 5.6.4 Αναλύσεις με FTIR

Το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) μελετήθηκε με FTIR, μετά την κατεργασία με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης (0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.01 και 0.1 M PO<sub>4</sub>, pH 5.5 ρυθμισμένο με 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa). Τα φάσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 50**) σε σύγκριση με το αρχικό, μη κατεργασμένο δείγμα AsPy.

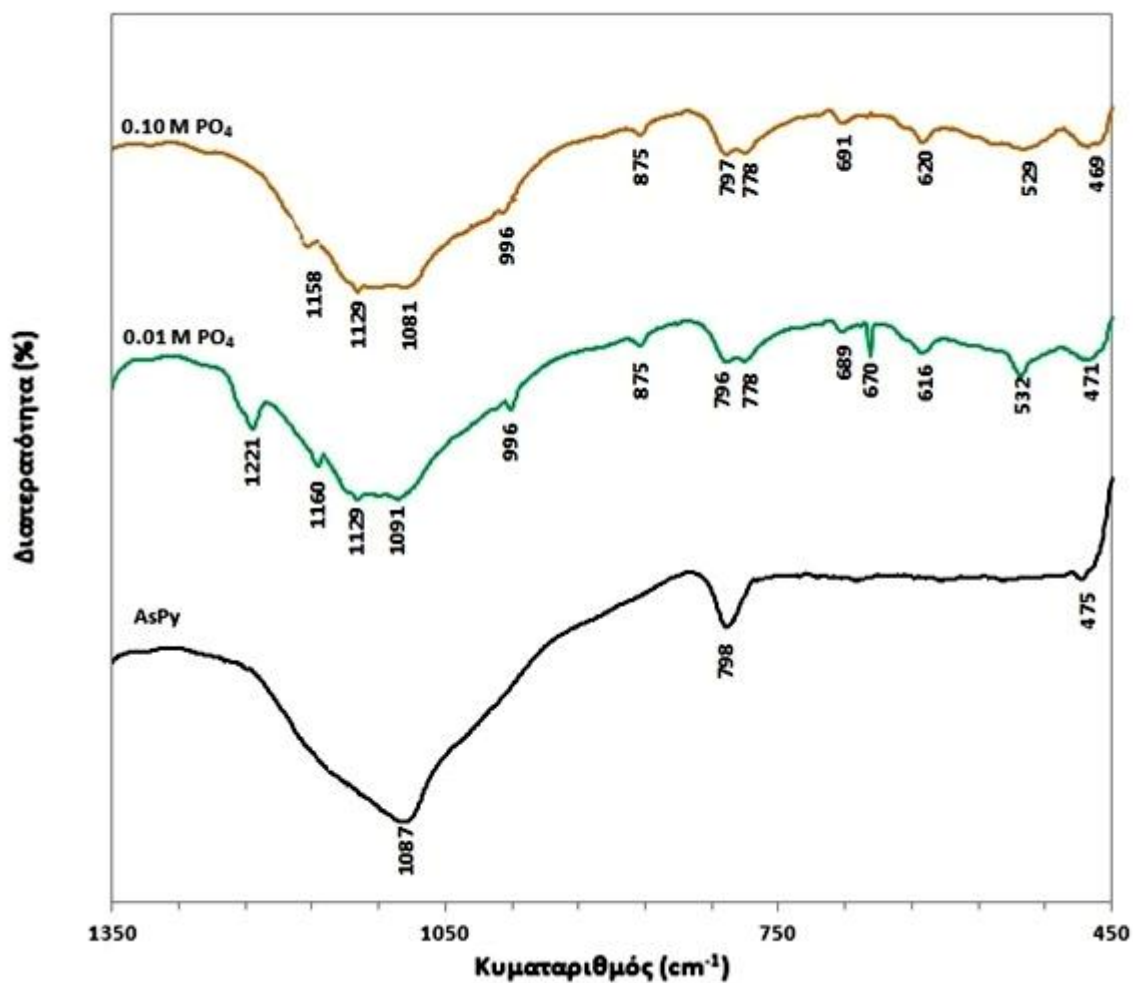
Οι κύριες κορυφές που παρατηρήθηκαν στο αρχικό δείγμα AsPy πριν την κατεργασία επίστρωσης είναι: 1087, 798 και 475 cm<sup>-1</sup>. Η κορυφή σε 1087 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις κύριες ορυκτολογικές φάσεις, που δομούν το δείγμα (δηλ. αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης και χαλαζίας) (Gadsden, 1975; Rath et al., 2000). Οι κορυφές σε 798 και 475 cm<sup>-1</sup> σχετίζονται με τη συμμετρική τάση του Si-O λόγω της παρουσίας του χαλαζία και τις συμμετρικές δονήσεις του δεσμού ≡S-S, αντίστοιχα (Brinker and Scherer, 1990; Weerasooriya et al., 2010).

Μετά την κατεργασία με 0.01 M PO<sub>4</sub> παρατηρήθηκαν οι ακόλουθες νέες κορυφές: 1221, 1160, 1129, 996, 875, 778, 689, 670, 616 και 532 cm<sup>-1</sup>. Οι κορυφές σε 1160-1158 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού P-O (Evangelou, 1995a; Nakamoto, 1986; Nanzyo, 1986), ενώ οι κορυφές σε 1129 και 996 cm<sup>-1</sup> σχετίζονται με τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων σε άμορφα υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου (Kwon and Kubicki, 2004; Lefèvre, 2004). Η κορυφή σε 670 cm<sup>-1</sup> σχετίζεται με οξυ-υδροξείδια του τρισθενούς Fe (Cornell and Schwertmann, 2003), ενώ η κορυφή σε 1221 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού S-O (Chernyshova, 2003). Οι κορυφές στα 875 and 778 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στη δόνηση κάμψης (bending vibration) του OH στα υδροξείδια του Fe (τύπου γκαϊτίτη) με πιθανή παρουσία SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (Brady et al., 1986; Usher et al., 2005). Από τους Makreski et al. (2015) η κορυφή σε 778 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στον συμπλεσίτη.



Ωστόσο, η κορυφή σε  $\sim 872\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται και με τη δόνηση του δεσμού As(V)-O λόγω ρόφησης του πεντασθενούς As σε άμορφα οξείδια/υδροξείδια του τρισθενούς Fe (Cornon et al., 2008; Goldberg and Johnston, 2001). Σε  $\sim 691\text{-}689\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται οι φάσεις οξυ-υδροξειδίων του Fe με  $\text{SO}_4^{-2}$  (oxyhydroxy ferric sulfate-phases), ενώ σε  $\sim 616\text{-}620\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε υδροξείδια του σιδήρου (Cornell and Schwertmann, 2003). Οι Ondrus et al. (1999) αναφέρουν ότι η κορυφή σε  $620\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στον σκοροδίτη. Η κορυφή σε  $\sim 530\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού Fe-O των υδροξειδίων του τρισθενούς Fe (Cornell and Schwertmann, 2003).

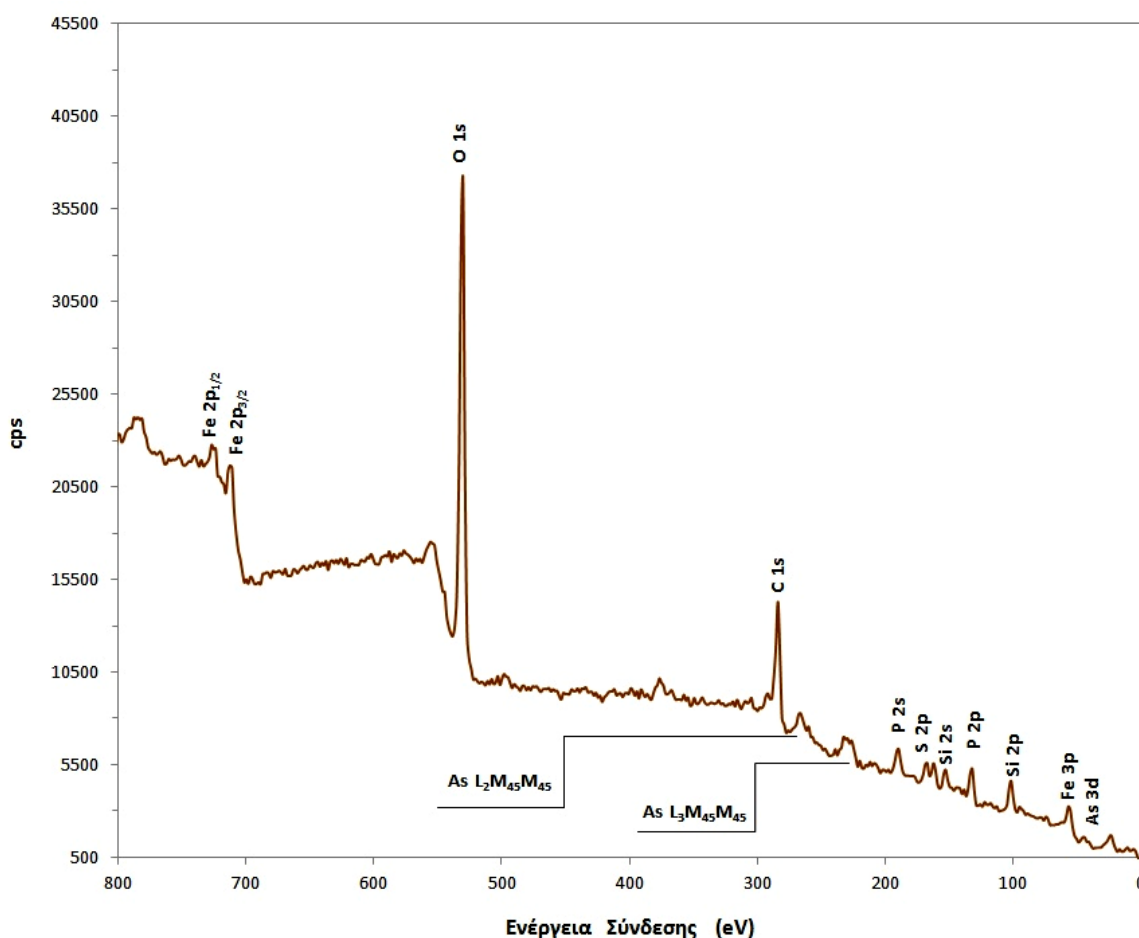
Όμοιες ήταν και οι κορυφές που παρατηρήθηκαν μετά την κατεργασία του AsPy με πυκνότερο φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης, δηλ.  $0.1\text{ M PO}_4$ . Από το φάσμα αυτό, όμως, απουσιάζαν οι κορυφές σε  $1221$  και  $778\text{ cm}^{-1}$ , υποδεικνύοντας ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα θειικά ιόντα.



**Σχήμα 50.** Φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) πριν και μετά την κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης  $0.01$  και  $0.1\text{ M PO}_4$  (pH 5.5).

### 5.6.5 Αναλύσεις με XPS

Το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) μελετήθηκε με XPS, μετά την κατεργασία του με διάλυμα 0.10 M PO<sub>4</sub>, 0.10 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Το μέσο βάθος ανάλυσης ήταν 6 nm (60 Å). Από την ανάλυση προσδιορίστηκαν τα ακόλουθα στοιχεία στις εξωτερικές στοιβάδες των κόκκων: Fe, As, S, P, Si και C (Σχήμα 51). Η παρουσία του P και του O επιβεβαιώνει το σχηματισμό της φωσφορικής επικάλυψης με συμμετοχή και του As. Η παρουσία του Si σχετίζεται με την παρουσία οξειδίων του Si, όπως ο χαλαζίας (SiO<sub>2</sub>) στο αρχικό συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy). Η ανίχνευση του C σχετίζεται με το σχηματισμό ενός στρώματος ρύπανσης ως αποτέλεσμα της επαφής του δείγματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα κατά την εισαγωγή του στον θάλαμο κενού. Το πάχος της επιφανειακής ρύπανσης προσδιορίστηκε ίσο με σε 1.4 nm.

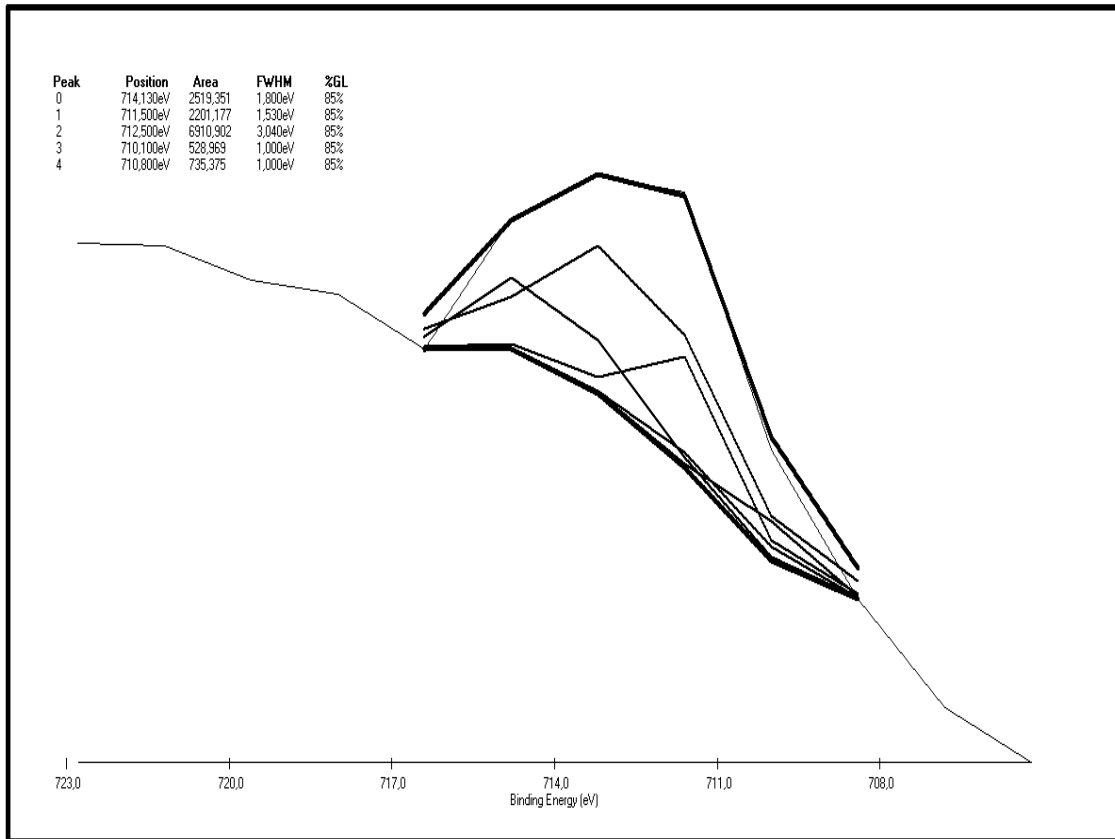


**Σχήμα 51.** Συνολική επισκόπηση του κατεργασμένου συμπυκνώματος AsPy με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης (0.10 PO<sub>4</sub>) σε pH 5.5.

Ακολούθησε η λεπτομερής ανάλυση των κορυφών που σχετίζονται με το Fe, S και το As για τον προσδιορισμό της χημικής κατ' είδος κατανομής τους, καθώς και των ενώσεων στα εξωτερικά στρώματα της φωσφορικής επίστρωσης. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό XPSpeak v4.1 (Kwok, 2000) και επιλέγοντας την εφαρμογή υποβάθρου κατά Shirley (1972).

Στη φασματική περιοχή του Fe 2p<sub>3/2</sub> από 716 έως 708 eV διερευνήθηκε η παρουσία διαφόρων φάσεων του φωσφορικού σιδήρου και των οξυ-υδροξειδίων του Fe. Οι ενώσεις που δομούν τα εξωτερικά στρώματα της φωσφορικής επικάλυψης παρουσιάζονται στο Σχήμα 52. Σε ενέργεια σύνδεσης 714.3 eV αποδίδονται ενώσεις του φωσφορικού σιδήρου, δισθενούς και τρισθενούς

(Crobu, 2012; Wang et al., 2002). Επίσης, διαπιστώθηκε η παρουσία γκαϊτίτη λόγω φωτοκορυφής σε ενέργεια σύνδεσης 711.5 eV, του αιματίτη για ενέργεια σύνδεσης 710.8 eV και ενώσεων τύπου γιαροσίτη για ενέργεια σύνδεσης 712.5 eV (Eggleston et al., 1996; Gan et al., 2015; Grosvenor et al., 2004; Rakovan et al., 1999). Ωστόσο, σε ~710 eV τοποθετείται και η ενέργεια σύνδεσης που σχετίζεται με τη φάση Fe(III)-(As-S) (Corkhill and Vaughan, 2009).

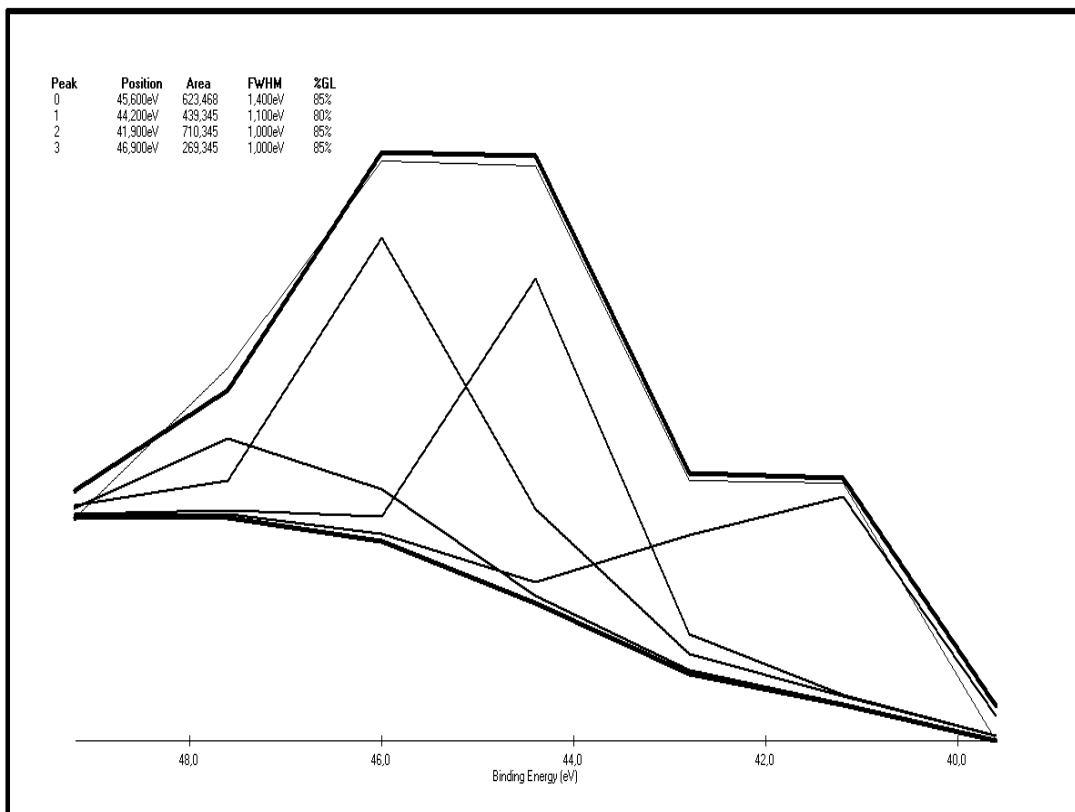


**Σχήμα 52.** Προσαρμογή ενώσεων στη περιοχή Fe 2p<sub>3/2</sub> για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO<sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.

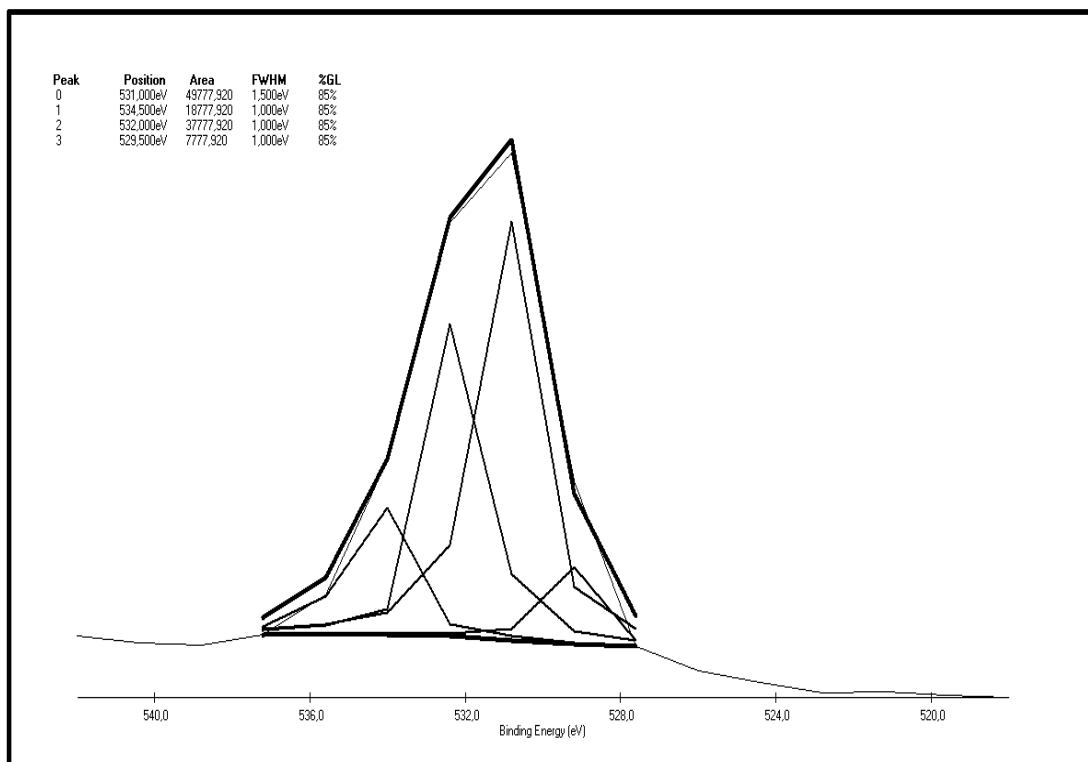
Στη φασματική περιοχή του As 3d μεταξύ 49 και 40 eV πραγματοποιήθηκε η διερεύνηση της οξειδωτικής κατάστασης του αρσενικού στις στερεές καταβυθισμένες φάσεις της επίστρωσης (Σχήμα 53). Οι φωτοκορυφές σε ενέργειες σύνδεσης 46.9 και 45.6 eV αποδίδονται στη πεντασθενή μορφή του αρσενικού, As(V). Η φωτοκορυφή σε 44.5 eV σχετίζεται με το As(III) και η φωτοκορυφή σε 41.9 eV σχετίζεται με τη στοιχειακή μορφή του αρσενικού, As(0) (Corkhill and Vaughan, 2009; Ma et al., 2016).

Στο Σχήμα 54 παρουσιάζεται η φασματική περιοχή του O 1s. Οι φωτοκορυφές σε ενέργειες σύνδεσης 529.5 και 531 eV αποδίδονται στο οξυγόνο των οξειδίων και υδροξειδίων, αντίστοιχα (Asta et al., 2013; Grosvenor et al., 2004; Richardson and Vaughan, 1989). Η φωτοκορυφή σε ~532 eV με το οξυγόνο από προσροφημένα μόρια H<sub>2</sub>O (Naumkin et al., 2012) και ενώσεις τύπου Fe-SO<sub>4</sub> (Richardson and Vaughan, 1989). Η φωτοκορυφή σε 534.5 eV αποδίδεται στο οξυγόνο λόγω της παρουσίας του SiO<sub>2</sub> (Naumkin et al., 2012).



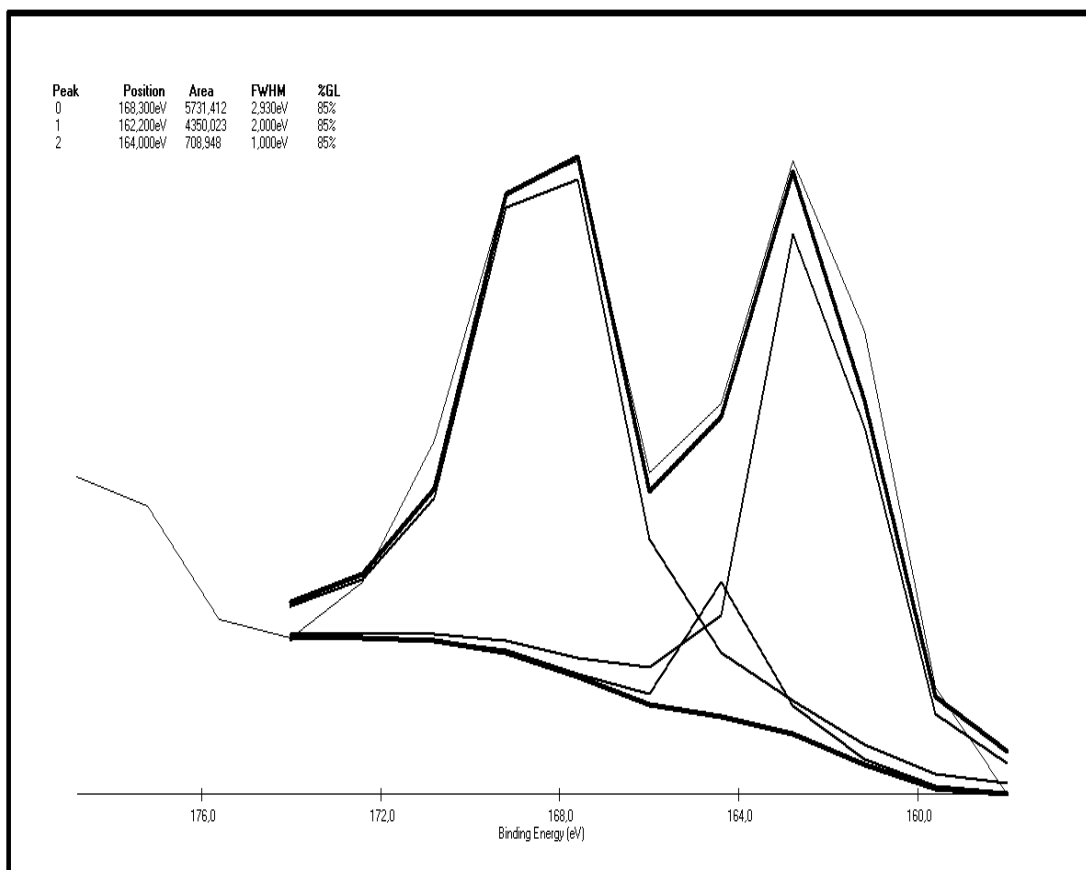


**Σχήμα 53.** Φάσμα XPS στην περιοχή As 3d για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO<sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.



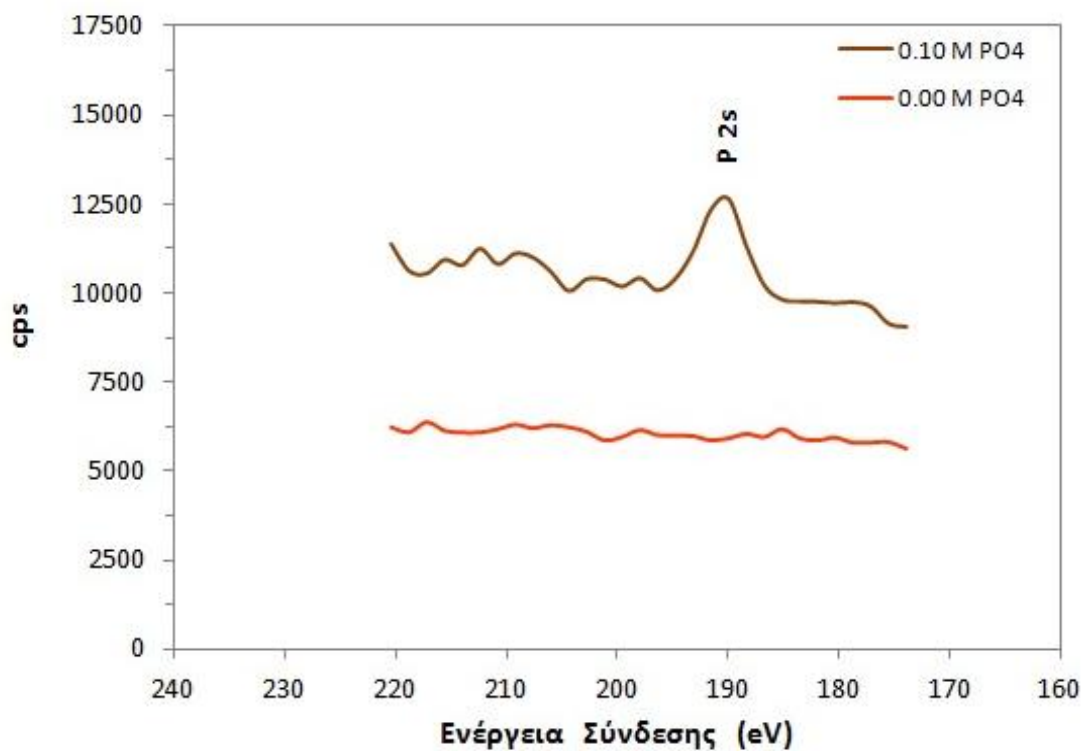
**Σχήμα 54.** Φάσμα XPS στην περιοχή O 1s για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M PO<sub>4</sub> με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.

Στη φασματική περιοχή του S 2p παρατηρήθηκε μία διπλή κορυφή σε ενέργειες σύνδεσης 169 και 162 eV (**Σχήμα 55**). Η φωτοκορυφή στα 169 eV σχετίζεται με την παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$ . Η φωτοκορυφή σε 162 αποδίδεται στο S(0), ενώ σε 164 eV αποδίδεται σε πολυσουλφιδικές ενώσεις ( $\text{S}_n^{2-}$ ) ή/και ενώσεις τύπου  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Corkhill and Vaughan, 2009; Ma et al., 2016; Naumkin et al., 2012).

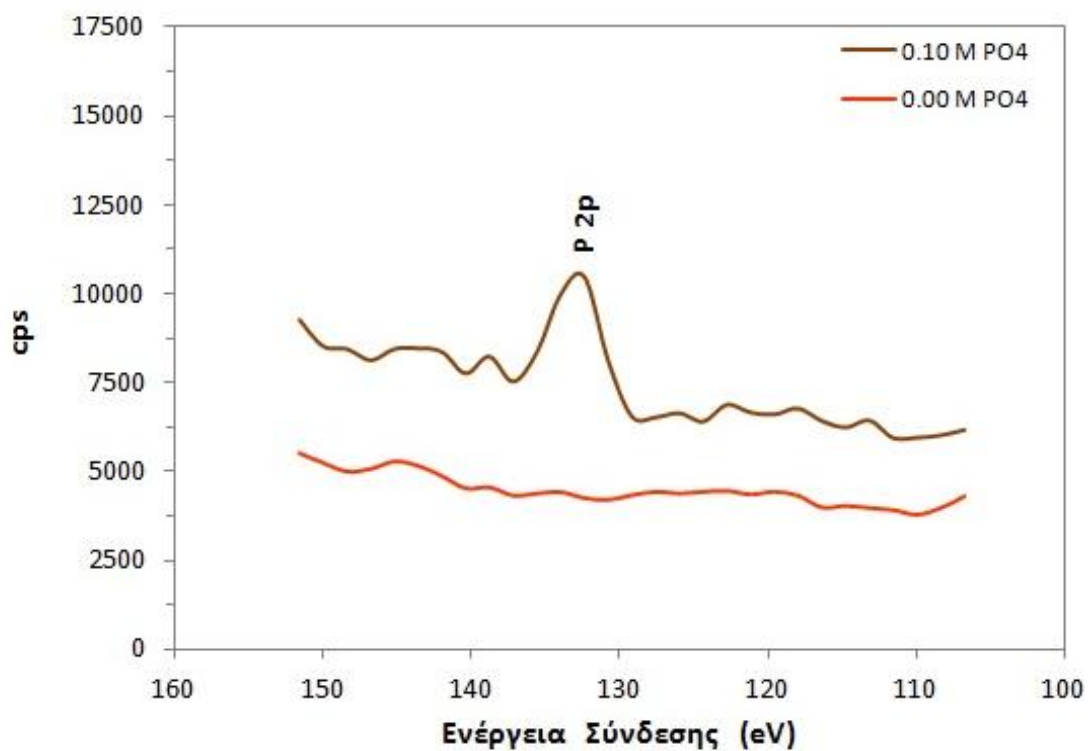


**Σχήμα 55.** Φάσμα XPS στην περιοχή S 2p για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την παρουσία 0.10 M  $\text{PO}_4$  με χρήση του λογισμικού XPSpeak v4.1.

Στο **Σχήμα 56** παρουσιάζεται η φασματική περιοχή μεταξύ 220 και 175 eV, όπου βρίσκεται η φωτοκορυφή P 2s (190 eV). Επίσης, στο **Σχήμα 57** απεικονίζεται η φασματική περιοχή από 150 έως 108 eV με τη φωτοκορυφή P 2p σε 132 eV. Και τα δύο φάσματα δίνονται σε σύγκριση με το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy υπό την απουσία  $\text{PO}_4$  στο οξειδωτικό διάλυμα. Η παρουσία των φωτοκορυφών P 2s και P 2p είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού φωσφορικής επίστρωσης (Elsetinow et al., 2001; Wang et al., 2002; Wang and Sherwood, 2002) και είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στη φασματική περιοχή του Fe 2p<sub>3/2</sub> (716 έως 708 eV), καθώς και με αυτά από το SEM/EDS.



**Σχήμα 56.** Φάσμα XPS στην περιοχή P 2s για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy από την φωσφορική κατεργασία (0.10 M PO<sub>4</sub>) σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου (0.00 M PO<sub>4</sub>).



**Σχήμα 57.** Φάσμα XPS στην περιοχή P 2p για το κατεργασμένο συμπύκνωμα AsPy από την φωσφορική κατεργασία (0.10 M PO<sub>4</sub>) σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου (0.00 M PO<sub>4</sub>).

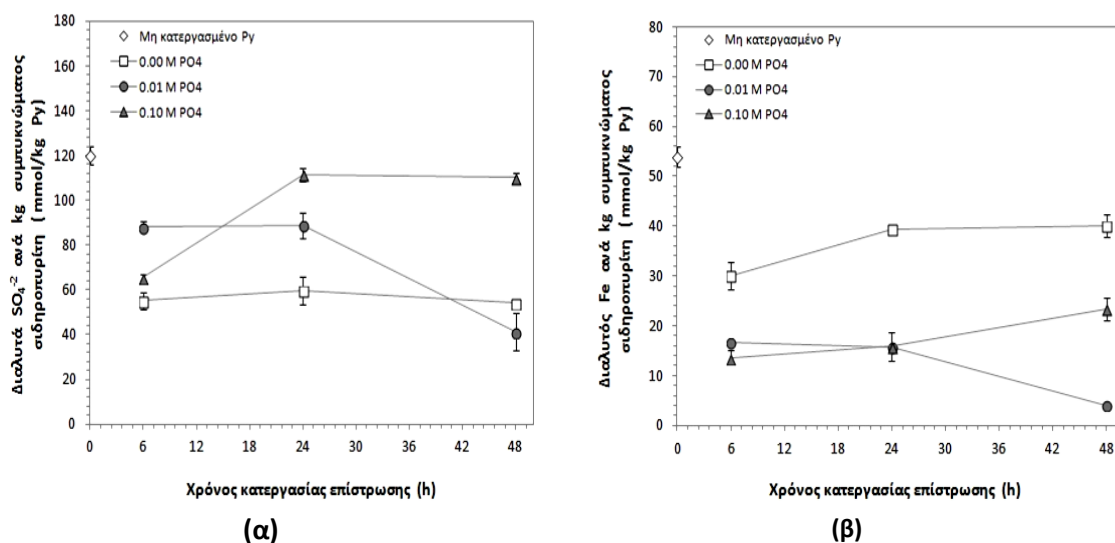
## 5.7 Έλεγχος αποτελεσματικότητας φωσφορικών επιστρώσεων

### 5.7.1 Επιστρωμένα δείγματα Py

Τα πειράματα ελέγχου της επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν αναμιγνύοντας τα ήδη κατεργασμένα δείγματα με ένα διάλυμα, που περιείχε 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για 24 ώρες. Επίσης, ένα φρέσκο μη κατεργασμένο δείγμα από σιδηροπυρίτη (Py) υποβλήθηκε κάθε φορά στην ίδια δοκιμή οξειδωτικής έκπλυσης. Το αρχικό pH των εναιωρημάτων ήταν 5. Σε όλες τις περιπτώσεις, η τελική τιμή του pH στο διάλυμα έκπλυσης έπεσε στο ~3 στις 24 ώρες.

Η τελική συγκέντρωση SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και σιδήρου στο έκπλυμα των δοκιμών στα κατεργασμένα δείγματα Py απεικονίζονται στο **Σχήμα 58**. Σε αυτό το σχήμα, τα σύμβολα παρουσιάζουν τη μέση τιμή δοκιμών, που διενεργήθηκαν εις διπλούν. Όταν οι γραμμές σφάλματος (error bars) δεν είναι ορατές, σημαίνει ότι τα σφάλματα είναι πολύ μικρά και οι γραμμές καλύπτονται από τα σύμβολα. Για το φρέσκο μη κατεργασμένο δείγμα Py, η ποσότητα των διαλελυμένων SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> είναι ίση με 120 mmol/kg και η ποσότητα του Fe ισοδυναμεί με 54 mmol/kg, υποδεικνύοντας τη στοιχειομετρικά σύμφωνη διάλυση (congruent dissolution) του FeS<sub>2</sub>. Τα δείγματα σιδηροπυρίτη, τα οποία υπέστησαν κατεργασία επίστρωσης μόνο με διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χωρίς την παρουσία PO<sub>4</sub> παρουσίασαν τη μικρότερη διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 58(α)**, η ποσότητα των διαλυτοποίησιμων SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που απελευθερώνονται προς το διάλυμα κυμαίνεται μεταξύ 54 και 60 mmol/kg και η διάρκεια της κατεργασίας επίστρωσης δεν έχει κανένα εμφανές αποτέλεσμα. Η αντίστοιχη διαλυτοποίηση του Fe κυμαίνεται μεταξύ 30 και 40 mmol/kg (**Σχήμα 58β**). Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι ένα προστατευτικό επιφανειακό στρώμα αναπτύχθηκε γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη, ακόμα και στα πειράματα με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χωρίς PO<sub>4</sub> και αυτό το στρώμα είναι ικανό να περιορίσει την οξείδωση του FeS<sub>2</sub> κατά ένα συντελεστή της τάξης του 50%, συγκριτικά με τους μη επιστρωμένους κόκκους FeS<sub>2</sub>.

Τα πειράματα επίστρωσης, που πραγματοποιήθηκαν με υψηλότερη συγκέντρωση PO<sub>4</sub> (δηλ. 0.10 M) δεν ήταν επιτυχημένα ως προς την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού και σταθερού στρώματος γύρω από τους κόκκους FeS<sub>2</sub>. Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 58(α)** για τη προαναφερθείσα συγκέντρωση PO<sub>4</sub>, η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από τις 6 στις 24 και 48 ώρες είχε αρνητική επίδραση ως προς τη σταθερότητα του προστατευτικού καλύμματος, δεδομένου ότι η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> παρουσίασε αύξηση από 66 σε 110 mmol/kg, αντίστοιχα. Η διαλυτοποίηση του Fe, επίσης, παρουσίασε αύξηση από 14, σε 16 και 23 mmol/kg με αύξηση του χρόνου κατεργασίας από τις 6 στις 24 και 48 ώρες, αντίστοιχα (**Σχήμα 58β**). Όταν οι δοκιμές επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση PO<sub>4</sub> (0.01 M), η διάρκεια της κατεργασίας είχε θετική επίδραση ως προς την αποτελεσματικότητα του εξωτερικού, προστατευτικού καλύμματος. Το κατεργασμένο για 24 ώρες δείγμα έδειξε μία σχετικά υψηλή διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, δηλ. 98 mmol/kg. Όταν ο χρόνος κατεργασίας επεκτάθηκε έως τις 48 ώρες, οι κόκκοι FeS<sub>2</sub> παρουσίασαν χαμηλή διαλυτοποίηση SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και Fe. Πιο συγκεκριμένα για αυτή τη περίπτωση, η ποσότητα των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και Fe που απελευθερώθηκε ήταν ισοδύναμη με 41 και 4 mmol/kg, αντίστοιχα (**Σχήμα 58α, β**).



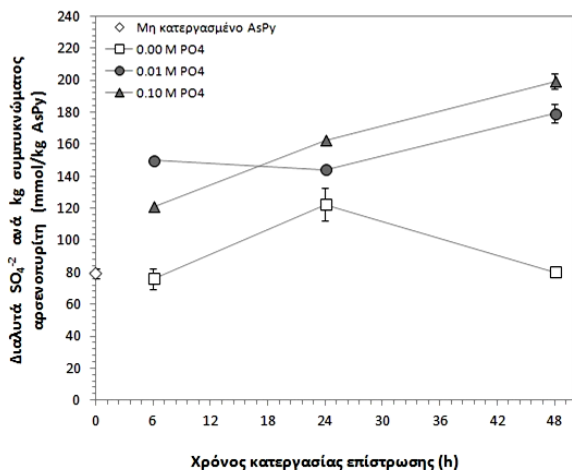
**Σχήμα 58.** Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης στο συμπύκνωμα Py για την αξιολόγηση της επίδρασης της συγκέντρωσης PO<sub>4</sub> στο σχηματισμό σταθερού προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους FeS<sub>2</sub>. Διαλυτοποίηση (α) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και (β) Fe (μέσες τιμές δοκιμών εις διπλούν).

### 5.7.2 Επιστρωμένα δείγματα AsPy

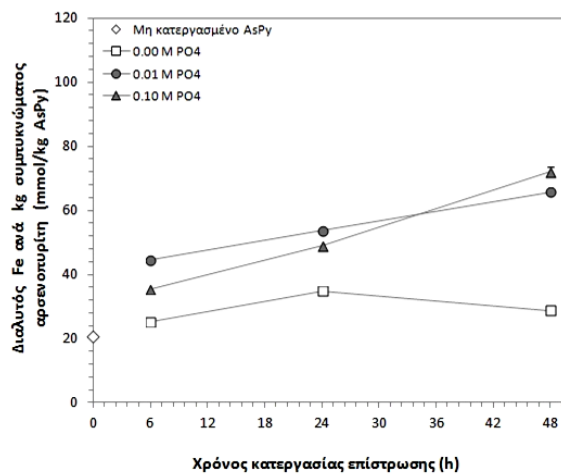
Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης, που πραγματοποιήθηκαν στα κατεργασμένα δείγματα αρσеноπυρίτη (AsPy) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 59**, σε σύγκριση με ένα “φρέσκο”, μη κατεργασμένο δείγμα για λόγους ελέγχου. Συνολικά, η κατεργασία επίστρωσης στους κόκκους FeAsS φαίνεται να έχει μία αρνητική επίδραση, όπως προκύπτει από τις δοκιμές εκχυλισιμότητας, αφού ενισχύεται η απελευθέρωση θειικών ιόντων, σιδήρου και αρσενικού, ειδικότερα υπό την παρουσία PO<sub>4</sub>. Η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> στο αρχικό, μη κατεργασμένο AsPy είναι 79 mmol/kg. Για τα δείγματα, που υπέστησαν κατεργασία για 48 ώρες με 0.01 και 0.10 M PO<sub>4</sub>, η απελευθέρωση των SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> αυξήθηκε σε 179 και 199 mmol/kg, αντίστοιχα (**Σχήμα 59α**).

Το ίδιο δυσμενές αποτέλεσμα διαπιστώθηκε και για το Fe, όπου η διαλυτοποίηση αυξήθηκε από 20 mmol/kg στο μη κατεργασμένο δείγμα σε 79 mmol/kg στο δείγμα που υπεβλήθη σε κατεργασία με 0.10 M PO<sub>4</sub> (**Σχήμα 59β**). Παρομοίως για το As, η διαλυτοποίηση αυξήθηκε από 10 mmol/kg στο μη κατεργασμένο δείγμα σε 13 mmol/kg στο δείγμα κατεργασμένο με 0.10 M PO<sub>4</sub> (**Σχήμα 59γ**). Όταν η κατεργασία επίστρωσης λαμβάνει χώρα χωρίς φωσφορικά ιόντα, οι επιστρωμένοι κόκκοι του AsPy παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά με τους μη κατεργασμένους κόκκους.

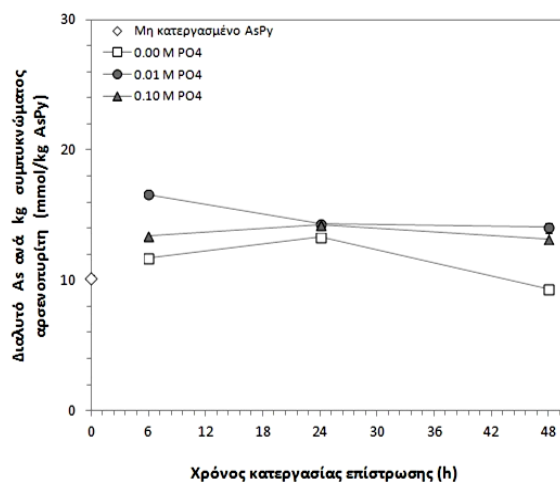
Όπως έχει συζητηθεί και σε προηγούμενη ενότητα (**βλ. ενότητες 5.6.2 και 5.6.4**), οι πιθανές ορυκτολογικές φάσεις δέσμευσης του As στην επίστρωση είναι ο σκοροδίτης και ο συμπλεσίτης. Τα φωσφορικά ιόντα λόγω της χημικής τους συγγένειας με τα αρσενικά ιόντα (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) μπορούν να αντικαταστήσουν As(V) στο σκοροδίτη, τον συμπλεσίτη ή σε άλλες φάσεις, όπου το As(V) είναι προσροφημένο, επιφέροντας τη κινητοποίηση του As ([Antelo et al., 2012](#); [Darland and Inskip, 1997](#); [Regenspurg and Peiffer, 2005](#)). Αυτός είναι πιθανά ένας δυνητικός μηχανισμός, που εξηγεί την αρνητική επίδραση της προσθήκης των PO<sub>4</sub> συγκριτικά με την ακινητοποίηση του As και επομένως τη σταθερότητα του FeAsS.



(α)



(β)



(γ)

**Σχήμα 59.** Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης στο συμπύκνωμα AsPy για την αξιολόγηση της επίδρασης της συγκέντρωσης PO<sub>4</sub> στο σχηματισμό σταθερού προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους θειούχους κόκκους. Διαλυτοποίηση (α) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (β) Fe και (γ) As (μέσες τιμές εις διπλούν δοκιμών).

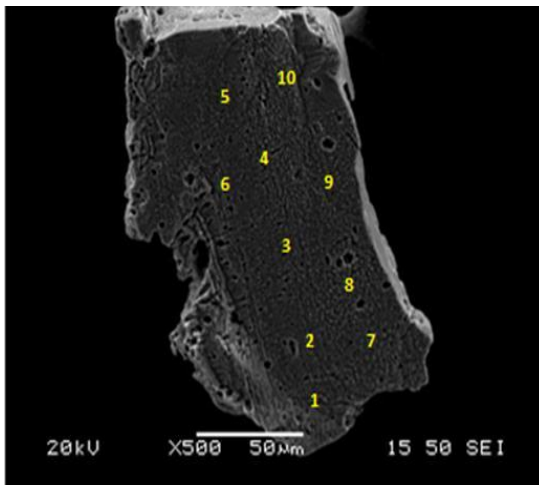
### 5.7.3 Αναλύσεις με SEM/EDS δειγμάτων μετά τον έλεγχο αποτελεσματικότητας

#### 5.7.3.1 Δείγματα Py

Η επιφάνεια του κατεργασμένου σιδηροπυρίτη με 0.01 M PO<sub>4</sub> για 48 ώρες, μετά τη δοκιμή έκπλυσης με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρουσιάζεται στην **Εικόνα 38(α)**. Η πλειονότητα των κόκκων FeS<sub>2</sub> κατεργασμένοι με διάλυμα επίστρωσης χαμηλής συγκέντρωσης PO<sub>4</sub> εμφανίστηκαν με επικάλυψη ομοιογενή χωρίς ρηγμάτωση. Η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας απέδειξε την παρουσία του P σε όλα τα σημεία, που αναλύθηκαν με EDS και η ατομική αναλογία του P κυμάνθηκε μεταξύ 0.26 και 0.61%.

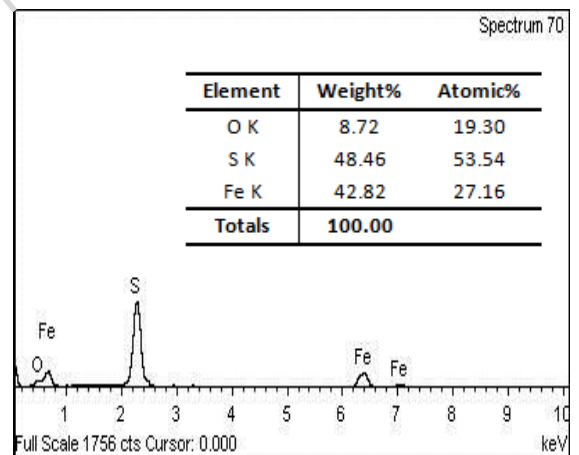
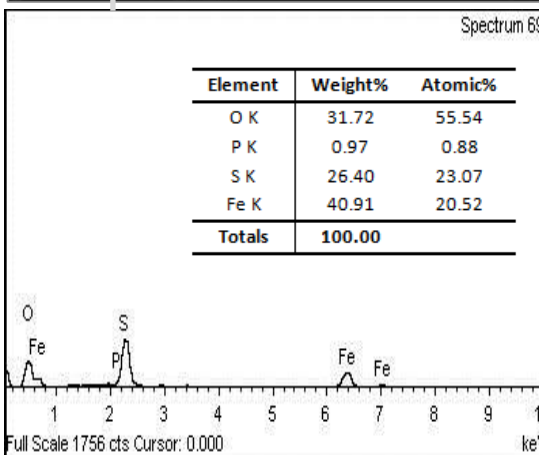
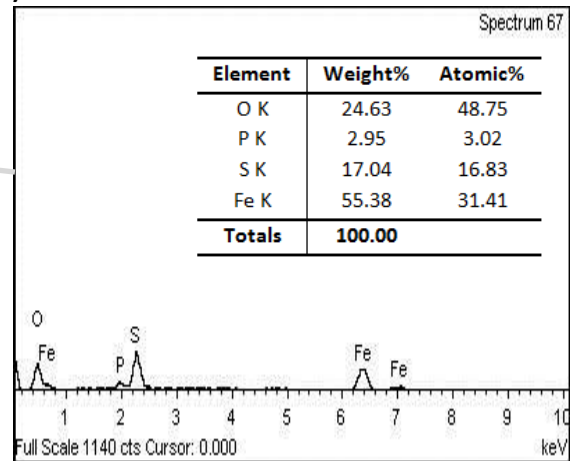
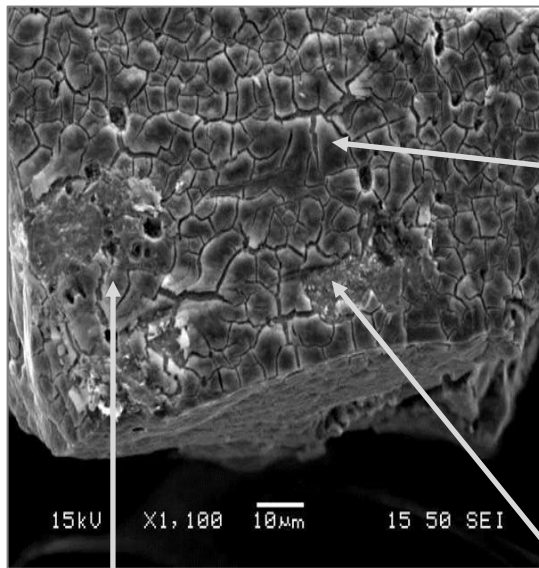
Μία τυπική απεικόνιση κόκκου FeS<sub>2</sub> κατεργασμένου με 0.10 M PO<sub>4</sub>, μετά από την έκπλυση με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρουσιάζεται στην **Εικόνα 38(β)**. Το δίκτυο από ρωγμές είναι σαφώς πιο εκτεταμένο συγκριτικά με τα πειράματα επίστρωσης και φαίνονται τα εσωτερικότερα στρώματα. Κατά

τόπους διαπιστώθηκε η αποκόλληση της φωσφορικής επικάλυψης με μορφή λεπών (spectrum 70).



Element	Atomic%									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O K	49.61	45.85	45.55	34.62	42.88	51.47	46.17	51.08	40.44	52.78
P K	0.43	0.26	0.3	0.44	0.27	0.38	0.27	0.61	0.32	0.35
S K	32.47	34.93	35.79	43.44	37.4	30.88	35.04	31.08	39.47	30.21
Fe K	17.48	18.96	18.36	21.5	19.45	17.27	18.52	17.22	19.77	16.62
Totals	100.00									

(α)



(β)

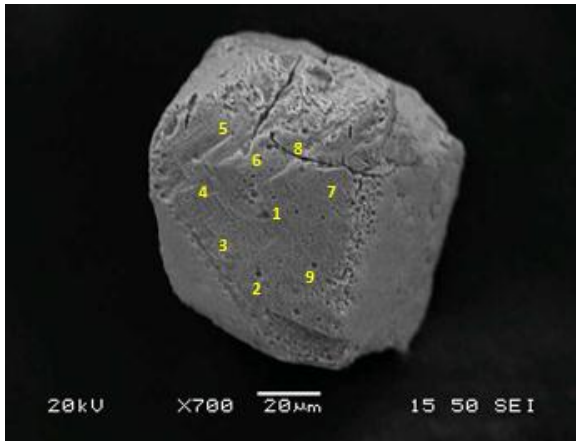
**Εικόνα 38.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από το συμπύκνωμα Py, μετά τις δοκιμές έκπλυσης. (α) Κόκκος FeS<sub>2</sub> κατεργασμένος με 0.01 M PO<sub>4</sub> (48 ώρες) και (β) Κόκκος FeS<sub>2</sub> κατεργασμένος με 0.10 M PO<sub>4</sub> (48 ώρες).



### 5.7.3.2 Δείγματα AsPy

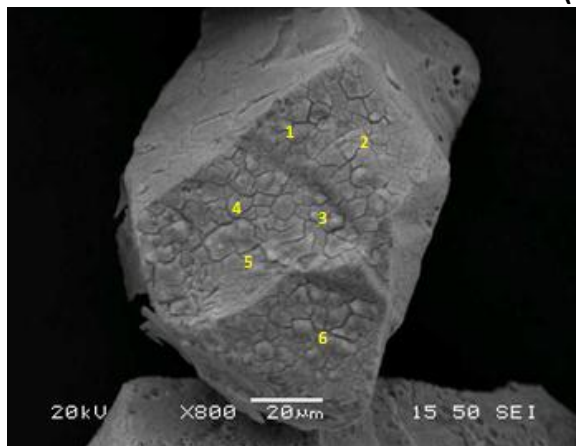
Με την ολοκλήρωση των δοκιμών οξειδωτικής διαλυτοποίησης με  $H_2O_2$ , οι θειούχοι κόκκοι του συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy) μελετήθηκαν με SEM/EDS. Η επιφάνεια κόκκων αρσеноπυρίτη αρχικά κατεργασμένων με διάλυμα επίστρωσης 0.01 και 0.10 M  $PO_4$  για 48 ώρες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 39**. Διαλυσιγενείς δομές παρατηρούνται σε όλες τις επιφάνειες, που εξετάστηκαν.

Πιο συγκεκριμένα, σε αντιπροσωπευτικό κόκκο FeAsS κατεργασμένο με 0.01 M  $PO_4$  παρατηρήθηκε μεγάλος αριθμός από διαλυσιγενείς οπές (etch pits), ειδικότερα στις ακμές του κρυστάλλου. Ωστόσο, δεν διαπιστώθηκε η παρουσία ρωγμών της επίστρωσης σε μικροκλίμακα. Επίσης, από την ανάλυση με EDS προέκυψε ότι το ατομικό ποσοστό του P κυμάνθηκε από 0.00 έως 0.82% (**Εικόνα 39α**). Η μικροανάλυση με EDS σε FeAsS κατεργασμένο με 0.1 M  $PO_4$  απέδειξε ότι την παρουσία του P σε όλα τα σημεία σε ατομικά ποσοστά, που κυμάνθηκαν από 0.10 έως 0.87%. Επίσης, παρατηρήθηκε ένα εκτενές δίκτυο από ρωγμές (**Εικόνα 39β**).



(α)

Element	Atomic%								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O K	22.81	25.65	28.7	19.02	27.27	26.07	27.04	18.86	24.52
P K	0.37	0.74	0.31	0.33	0.20	0.82	0.00	0.00	0.00
S K	27.32	24.63	23.54	30.52	24.85	26.24	26.17	28.05	26.22
Fe K	25.56	25.7	26.08	25.26	24.43	26.49	25.43	29.86	25.20
As L	23.95	23.27	21.37	24.88	23.23	20.39	21.37	23.26	24.07
Totals	100.00								



(β)

Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	31.16	30.79	25.13	35.22	29.74	23.22
P K	0.48	0.87	0.34	0.10	0.83	0.12
S K	22.01	26.02	31.48	24.03	27.16	31.48
Fe K	26.10	22.23	22.95	20.66	21.93	24.70
As L	20.28	20.10	20.10	20.00	20.33	20.47
Totals	100.00					

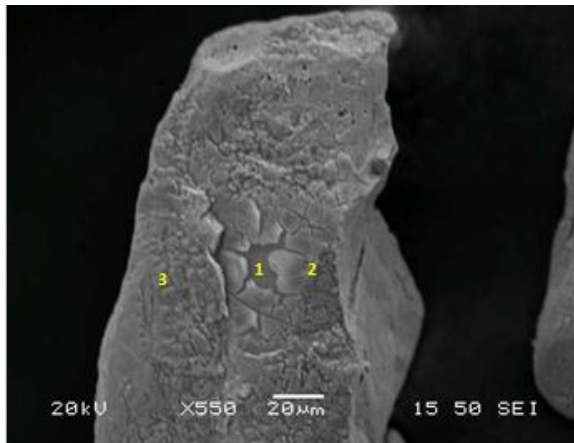
**Εικόνα 39.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από το συμπύκνωμα AsPy, μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Κόκκοι FeAsS κατεργασμένοι με (α) 0.01 M  $PO_4$  και (β) 0.10 M  $PO_4$  για 48 ώρες.

Από την παρατήρηση κόκκων As- $FeS_2$  με SEM, μετά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης, διαπιστώθηκε ότι οι δομές φθοράς της επίστρωσης είναι σαφώς πιο εκτεταμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες δομές σε κόκκους FeAsS (**Εικόνα 40**).



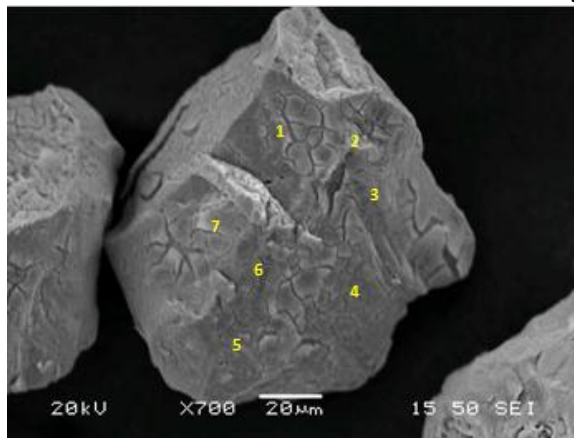
Η επιφάνεια κατεργασμένου As-FeS<sub>2</sub> με PO<sub>4</sub> 0.01 M για 48 ώρες, μετά τη δοκιμή έκπλυσης με διάλυμα 0.10 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρουσιάζεται στην **Εικόνα 40(α)**. Στην επιφανειακή επίστρωση του κόκκου παρατηρήθηκαν διαλυσιγενείς οπές και ρωγμές. Αποτέλεσμα αυτών ήταν και οι αποκόλληση τμημάτων της επίστρωσης. Στο συγκεκριμένο κόκκο, η αποκόλληση οδήγησε στην αποκάλυψη μίας επιφάνειας σχεδόν ίσης με 10 μm<sup>2</sup>. Τέτοιου τύπου φαινόμενα παρατηρήθηκαν σε μεγάλο αριθμό από κόκκους As-FeS<sub>2</sub>. Δικτύο από ρωγμές παρατηρήθηκε και σε κόκκο As-FeS<sub>2</sub> κατεργασμένο με 0.10 M PO<sub>4</sub> (**Εικόνα 40β**). Η αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα επίστρωσης δεν βελτίωσε το προστατευτικό κάλυμμα. Η μικροανάλυση με EDS απέδειξε ότι το ατομικό ποσοστό του P κυμάνθηκε μεταξύ 0.16 και 1.1%.

Σε όλες τις περιπτώσεις κόκκων As-FeS<sub>2</sub> στο συγκεκριμένο στάδιο, διαπιστώθηκε η ύπαρξη σημείων με υψηλό ατομικό ποσοστό As (π.χ. 2.3% στο σημείο #3, **Εικόνα 40α**) σε σύγκριση με ένα μη κατεργασμένο κόκκο (0.5-0.9% As, **ενότητα 4.2.4**). Επομένως, επιβεβαιώνεται η υψηλή δέσμευση του As στερεά της επίστρωσης και επιπλέον φαίνεται ότι η διάσπαση της επίστρωσης οδηγεί στην απελευθέρωση της δεσμευμένης ποσότητας As, πέραν της διαλυτοποίησής του από το υπόβαθρο.



Element	Atomic%		
	1	2	3
O K	17.19	39.42	56.15
P K	0.00	0.52	0.65
S K	47.25	36.38	21.38
Fe K	34.87	22.79	19.52
As L	0.70	0.89	2.30
Totals	100.00		

(α)



Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	46.55	64.2	32.55	42.43	60.14	17.64	28.62
P K	0.35	0.16	0.19	0.24	0.24	1.02	1.09
S K	22.83	21.07	35.73	37.12	20.47	51.7	38.28
Fe K	29.44	13.49	30.99	19.28	18.06	29.45	30.39
As L	0.82	1.08	0.55	0.93	1.09	0.19	1.61
Totals	100.00						

(β)

**Εικόνα 40.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από το συμπύκνωμα AsPy, μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Κόκκοι As-FeS<sub>2</sub> αρχικά κατεργασμένοι με (α) 0.01 M PO<sub>4</sub> και (β) 0.10 M PO<sub>4</sub> για 48 ώρες.



## 6. Πυριτικές επικαλύψεις

### 6.1 Σκοπός των δοκιμών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν την ανάπτυξη των πυριτικών επικαλύψεων, που πραγματοποιήθηκαν για την αποτροπή της οξειδωσης των θειούχων ορυκτων στα συμπυκνώματα πυρίτη και αρσеноπυρίτη. Και σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε  $H_2O_2$  για να επιτευχθεί αρχική οξειδωση των θειούχων ορυκτών και να δημιουργηθεί το αναγκαίο υπόστρωμα για τον σχηματισμό της πυριτικής επικάλυψης.

Το πειραματικές συνθήκες ως προς τις εξεταζόμενες παραμέτρους παρουσιάζεται λεπτομερώς στην ενότητα 3.7.2 (**Πίνακας 7**). Μια αρχική σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε μόνον στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και διερευνήθηκε η επίδραση του μεγέθους κόκκων (-250+125, -125+75, -75+45  $\mu\text{m}$ ), του pH (5 έως 8) και του λόγου υγρού-στερεού (L/S 5 έως 100 mL/g). Οι δοκιμές αυτές έδειξαν ότι η αποτελεσματικότερη επίστρωση επιτυγχάνεται με μεγάλο λόγο L/S και σε pH 6 ή 7. Στις επόμενες δοκιμές έγινε λεπτομερέστερη διερεύνηση των συνθηκών επικάλυψης, τόσο στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py), όσο και αρσеноπυρίτη (AsPy), και μελετήθηκε η επίδραση των συγκεντρώσεων Si στο διάλυμα επίστρωσης, από 0.1 μέχρι 50 mM, σε pH 6 και 7. Σε μια τελευταία σειρά δοκιμών εξετάσθηκε η δυνατότητα δημιουργίας αποτελεσματικής επικάλυψης με ροή του διαλύματος επίστρωσης δια μέσου στήλης των στερεών. Οι εξεταζόμενες παράμετροι για τις δοκιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στην ενότητα 3.7.3 (**Πίνακας 8**). Ο στόχος των δοκιμών σε στήλες ήταν η δημιουργία της επίστρωσης σε χαμηλότερους λόγους υγρού-στερεού.

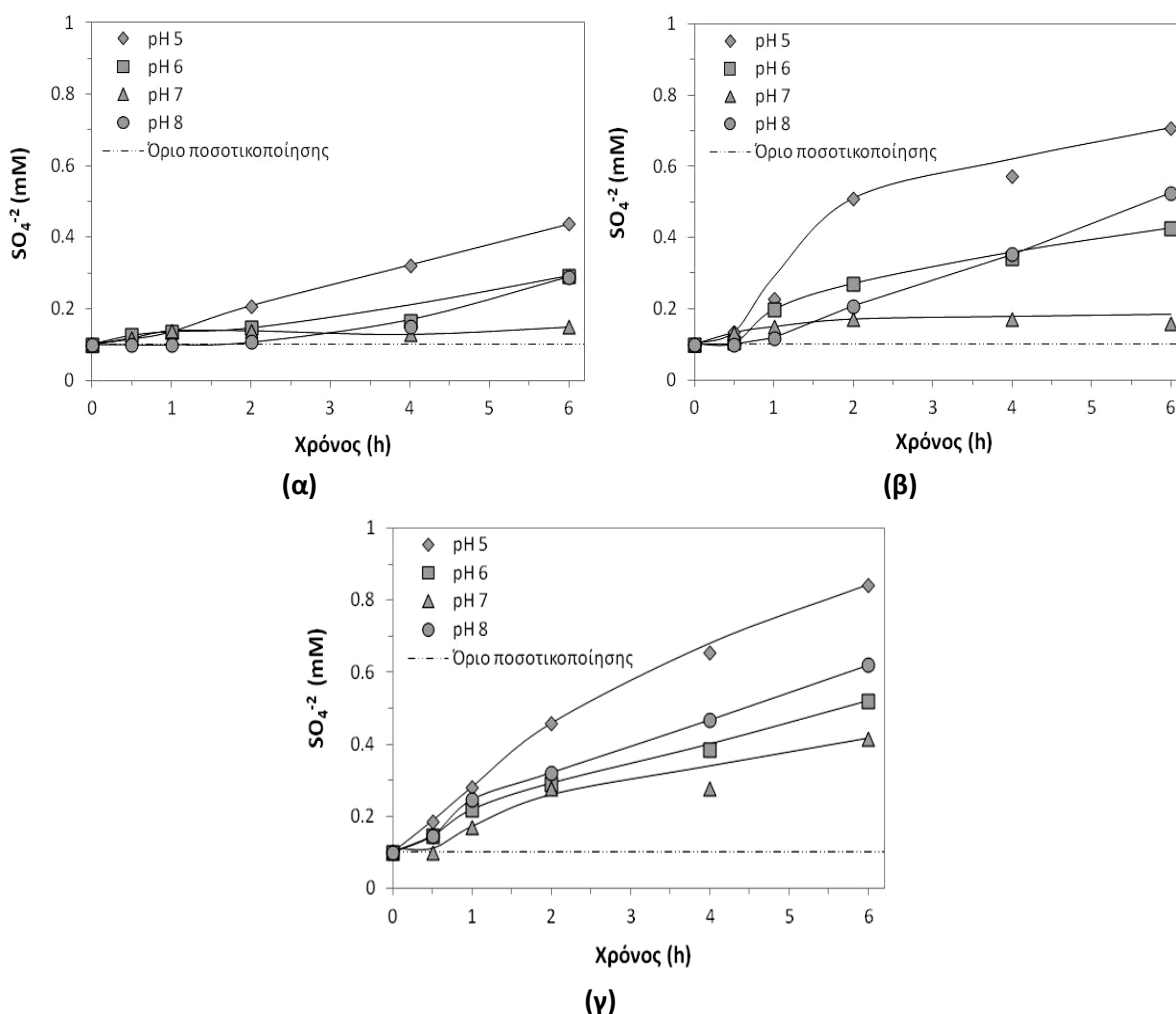
### 6.2 Αρχικές δοκιμές πυριτικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη (Py)

#### 6.2.1 Επίδραση του pH

Ο σχηματισμός πυριτικής επικάλυψης στην επιφάνεια κόκκων σιδηροπυρίτη μελετήθηκε ως προς την επίδραση του pH για τρία κοκκομετρικά κλάσματα του Py (-250+125, -125+75, -75+45  $\mu\text{m}$ ). Τα διαλύματα επίστρωσης περιείχαν 0.1 M  $H_2O_2$  και 50 mM Si. Η ρύθμιση του pH σε 5 και 6

πραγματοποιήθηκε με 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa, ενώ στην περιοχή 7 και 8 έγινε με 0.1 M THAM. Η αναλογία υγρού-στερεού ήταν 100 mL/g και η διάρκεια κατεργασίας έως 6 ώρες.

Η επίδραση του pH και του μεγέθους κόκκων ως προς τη διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) απεικονίζεται στο **Σχήμα 60**. Οι μεγαλύτερες ποσότητες που απελευθερώνονται προς την υδατική φάση, παρατηρούνται στο pH 5 και αντιστοιχούν σε 0.43, 0.71 και 0.84 mM στις 6 ώρες κατεργασίας για το αδρόκοκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο κλάσμα σιδηροπυρίτη, αντίστοιχα. Σε συνθήκες pH 6, η συγκέντρωση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στο διάλυμα στις 6 ώρες είναι 0.29, 0.40 και 0.50 mM, ενώ σε pH 8 η διαλυτοποίηση προσδιορίστηκε σε 0.29, 0.52 και 0.62 mM για τα αντίστοιχα κοκκομετρικά κλάσματα. Σε pH 7, η απελευθέρωση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στην υδατική φάση είναι σχεδόν σταθερή για το αδρομερές και ενδιάμεσο κλάσμα σιδηροπυρίτη και κυμαίνεται μεταξύ 0.15-0.17 mM, ανεξάρτητα από τη διάρκεια της κατεργασίας. Για το λεπτόκοκκο κλάσμα, η κινητοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> αντιστοιχεί σε 0.42 mM στις 6 ώρες κατεργασίας.

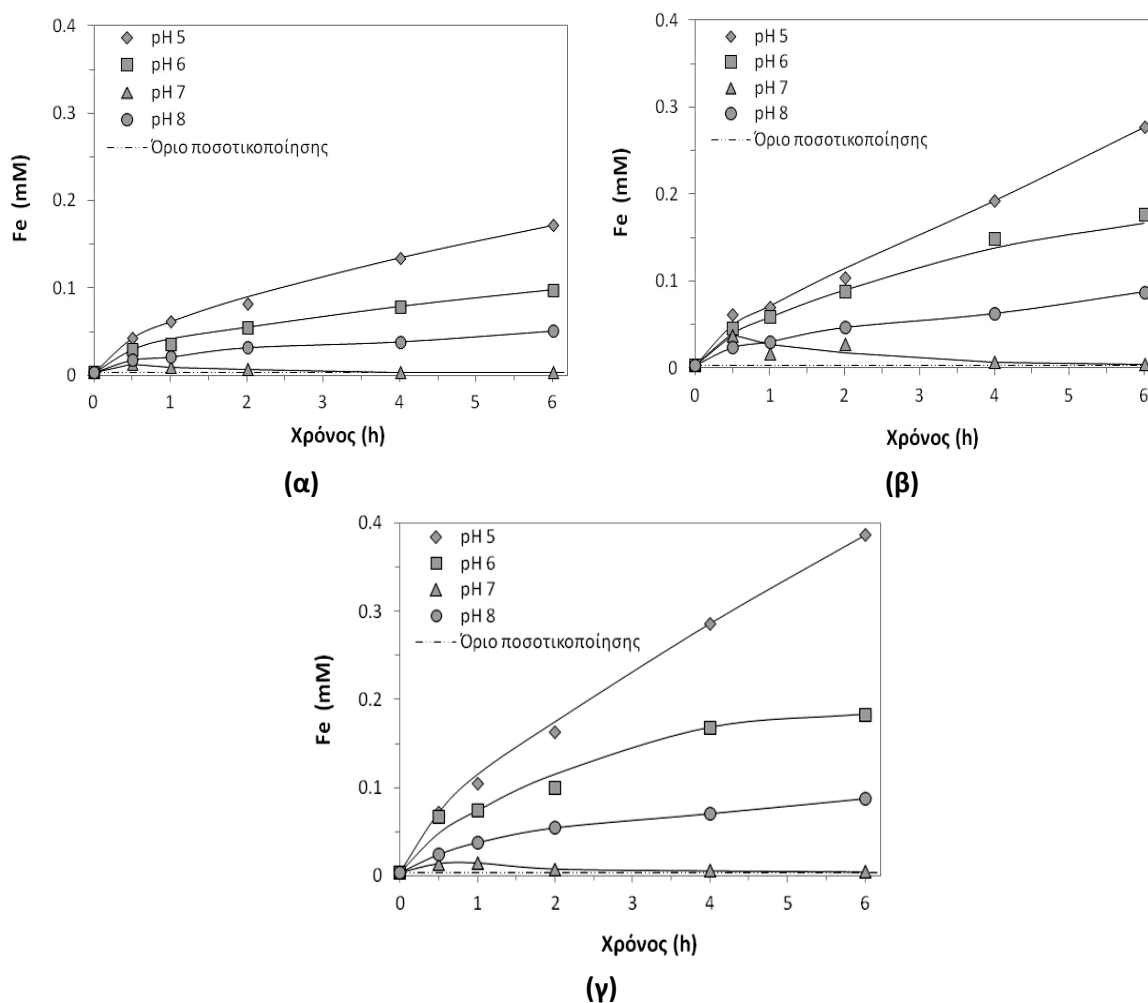


**Σχήμα 60.** Συγκέντρωση διαλελυμένων θειικών (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.

Από τις προαναφερθείσες ποσότητες SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που απελευθερώνονται, μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό του θείου που οξειδώνεται κατ'ελάχιστον. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο λόγος υγρού προς στερεό με τον οποίο πραγματοποιούνται τα πειράματα είναι 1 g ανά 100

mL, υπολογίζεται ότι το ολικό S στα αιωρήματα είναι ίσο με 142, 148 και 147 mM για το αδρομερές, ενδιάμεσο και λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα Py, αντίστοιχα. Ο βαθμός οξείδωσης του S στις 6 ώρες κατεργασίας σε pH 5 υπολογίζεται ότι είναι τουλάχιστον 0.31, 0.48 και 0.57% για το αδροκόκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο δείγμα Py, αντίστοιχα. Σε pH 6 ο βαθμός οξείδωσης του S είναι τουλάχιστον 0.21, 0.29 και 0.35%, σε pH 7 είναι 0.11, 0.12 και 0.28% και σε pH 8 είναι 0.20, 0.35 και 0.42%.

Η επίδραση του pH και του μεγέθους κόκκων στην συγκέντρωση του διαλελυμένου Fe απεικονίζεται στο **Σχήμα 61**. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η τιμή του pH διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ως προς τη διαλυτοποίηση του Fe. Επίσης η ποσότητα του διαλελυμένου σιδήρου στην υδατική φάση αυξάνει με μείωση του μεγέθους κόκκων (λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας).



**Σχήμα 61.** Συγκέντρωση διαλελυμένου Fe συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία (3) κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.

Πιο συγκεκριμένα, ο μεγαλύτερος ρυθμός διαλυτοποίησης του Fe παρατηρείται σε pH 5.0 με σχεδόν γραμμική κινητική και για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα. Η απελευθέρωση του σιδήρου στην υδατική φάση αντιστοιχεί σε 0.17, 0.28 και 0.39 mM για το αδρομερές, ενδιάμεσο και λεπτομερές κλάσμα σιδηροπυρίτη, αντίστοιχα, στις 6 ώρες κατεργασίας. Συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις Fe στο διάλυμα προσδιορίστηκαν, επίσης, για τα διενεργηθέντα πειράματα υπό

pH 6 και 8, με σαφώς χαμηλότερα ποσοστά διαλυτοποίησης συγκριτικά με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε pH 5. Οι τελικές συγκεντρώσεις είναι 0.10, 0.18 και 0.19 mM για τα δείγματα σιδηροπυρίτη με αδρομερή, ενδιάμεση και λεπτομερή κοκκομετρία σε pH 6 στις 6 ώρες κατεργασίας. Οι συγκεντρώσεις Fe στην υδατική φάση για τα πειράματα σε pH 8 είναι 0.05, 0.09 και 0.10 mM για τα τρία κλάσματα. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις Fe παρατηρήθηκαν στα πειράματα που διεξήχθησαν υπό συνθήκες pH 7. Σε αυτή τη τιμή pH παρατηρείται μικρή κινητοποίηση του σιδήρου κατά τα αρχικά στάδια της πυριτικής κατεργασίας, η οποία δεν υπερβαίνει την τιμή των 0.04 mM και ακολουθεί η επανακαταβύθιση του Fe με αποτέλεσμα μια τελική μετρούμενη συγκέντρωση, η οποία είναι μικρότερη από 0.004 mM και για τα τρία εξεταζόμενα κοκκομετρικά κλάσματα (Kollias et al., 2014).

Μετά τις πρώτες 2 ώρες κατεργασίας, το αιώρημα σε pH 7 πριν από τη μικροδιήθηση άρχισε να παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση συγκριτικά με τις δοκιμές σε pH 5, 6 και 8, αφού οι κόκκοι φαίνονται να συσσωματώνονται και να περιβάλλονται από μια πυριτική γέλη (Εικόνα 41).



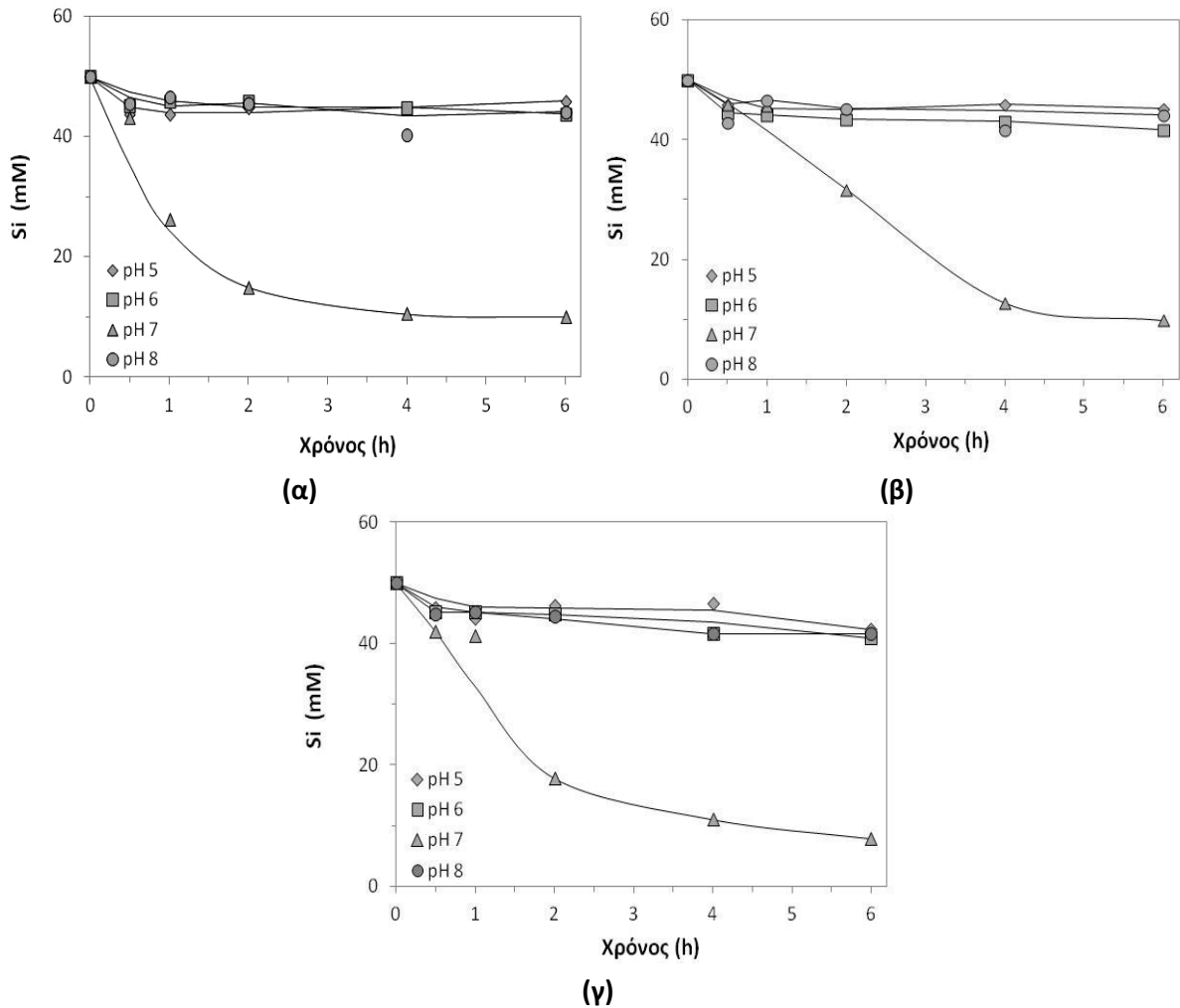
(α)



(β)

**Εικόνα 41.** Εμφάνιση αιωρήματος με αρχική συγκέντρωση διαλελυμένου Si ίση με 50 mM μετά από 6 ώρες κατεργασία επίστρωσης για (α) pH 7 και (β) pH 6.

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Si στην υδατική φάση σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος επίστρωσης και της κοκκομετρίας παρουσιάζεται στο **Σχήμα 62**. Στις 6 ώρες κατεργασίας η συγκέντρωση του διαλελυμένου Si αντιστοιχεί σε 45.5, 41.7 και 44.2 mM για τα πειράματα που διενεργήθηκαν σε pH 5, 6 και 8, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ένα πολύ μικρό βαθμό καταβύθισης σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση Si (50 mM). Αντιθέτως, η εξέλιξη της συγκέντρωσης Si σε pH 7 υποδηλώνει ότι λαμβάνει χώρα ένα έντονο φαινόμενο καταβύθισης, καταλήγοντας σε μια τελική συγκέντρωση Si στην υδατική φάση ίση με 9.8 mM, που αντιστοιχεί σε απομάκρυνση Si κατά 89% συγκριτικά με την αρχική ποσότητα και μπορεί να αποδοθεί στον εκτεταμένο πολυμερισμό του (Kollias et al., 2014).



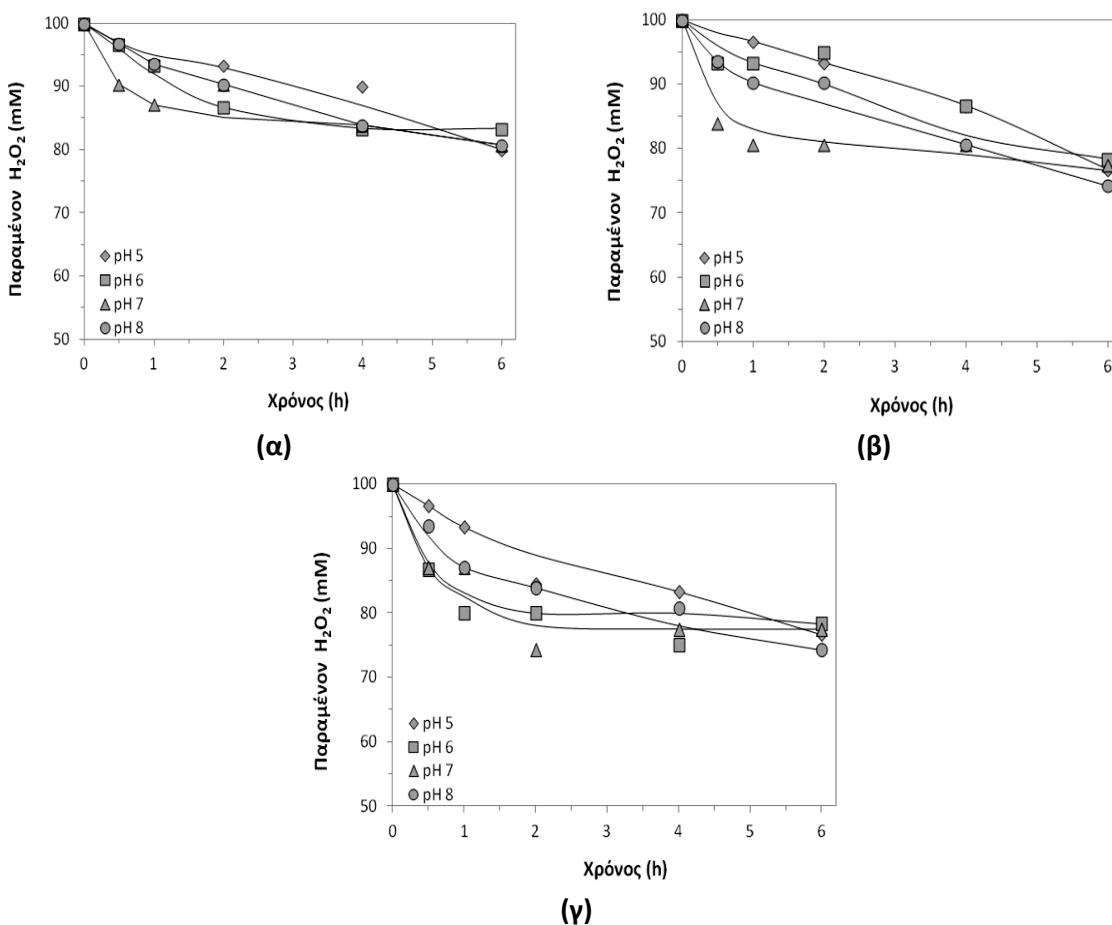
**Σχήμα 62.** Συγκέντρωση διαλελυμένου πυριτίου (Si) συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι η υψηλότερη απομάκρυνση του Si συμπίπτει με τη μικρότερη μετρούμενη ποσότητα Fe στο διάλυμα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του Si στο διάλυμα συμβάλλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης του Fe, μέσω της δημιουργίας υδατοδιαλυτών συμπλόκων Si-Fe(II) ή Si-Fe(III) (Schenk and Weber Jr., 1968). Τα σύμπλοκα αυτά είναι είτε μονοπυρηνικά της μορφής  $\text{FeH}_3\text{SiO}_4^{+2}$  (Reardon, 1979) ή πολυπυρηνικά σύμπλοκα τύπου  $\text{Fe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  κ.α. (Pokrovski et al., 2003). Ως συνέπεια του σχηματισμού των προαναφερθέντων συμπλόκων, η υδρόλυση και η καταβύθιση του Fe(III) μερικώς παρεμποδίζεται ή επιβραδύνεται.

Αντίστοιχα σύμπλοκα δημιουργούνται και με τον τρισθενή σίδηρο των υδροξειδίων, που δημιουργούνται λόγω της επιφανειακής οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (Herbillon and Tran Vinh An, 1969). Η ένωση του πυριτικού οξέος ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) με ένυδρες φάσεις οξυ-υδροξειδίων του τρισθενούς Fe περιλαμβάνει διαδικασίες ρόφησης και πολυμερισμού ανάλογα με την ποσότητα του  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  στις επιφάνειες των υδροξειδίων. Η ρόφηση επί της επιφάνειας αφορά είτε μονομερή πυριτικά ιόντα, είτε δεσμούς σιλοξανίου (Si-O-Si) των οποίων ο πολυμερισμός έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διακριτής φάσης του  $\text{SiO}_2$  (Swedlund et al., 2011; Swedlund and

Webster, 1999). Σύμφωνα με τους Schwertmann and Cornell (1991), τα υδροξείδια τρισθενούς σιδήρου που σχηματίζονται μέσω συν-καταβύθισης με πυριτικά ιόντα είναι άμορφα και/ή πτωχά κρυσταλλωμένα και η μετατροπή των άμορφων καταβυθίσεων του τρισθενούς σιδήρου σε πιο κρυσταλλικές φάσεις επιβραδύνεται από την ρόφηση και ενσωμάτωση στη δομή ιόντων πυριτίου. Επίσης, επισημαίνεται ότι σε pH ~6-7, οι δομικές μονάδες του  $H_4SiO_4$  είναι αρνητικά φορτισμένες λόγω του σχηματισμού  $\equiv Si-O^-$  και αυτό το ηλεκτρικό φορτίο συνεπάγεται ρόφηση μεταλλοκατιόντων ως αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής δράσης (Sjöberg, 1996).

Η υπολειμματική ποσότητα  $H_2O_2$  στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σε συνάρτηση με τη τιμή pH στο διάλυμα επιστρωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 63. Το παραμένον υπεροξείδιο του υδρογόνου στα διαλύματα μειώθηκε με το χρόνο και στις 6 ώρες κατεργασίας αντιστοιχούσε στο 80-83, 73-78 και 71-76% της αρχικής ποσότητας για το αδρομερές, ενδιάμεσο και λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα, αντίστοιχα. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες ενότητες, η κατανάλωση του οξειδωτικού παράγοντα δεν αντιστοιχεί στοιχειομετρικά προς την ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου διασπάται βαθμιαία μέσω αντιδράσεων, που καταλύονται κατά κύριο λόγο από την επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη και δευτερευόντως από τα ιόντα σιδήρου στο διάλυμα. Επίσης, καταλύεται ετερογενώς λόγω της παρουσίας καταβυθισμένων άμορφων ή/και πτωχά κρυσταλλωμένων υδροξείδιων του σιδήρου (Lin and Gurol, 1998; McKibben and Barnes, 1986).



**Σχήμα 63.** Συγκέντρωση παραμένοντος  $H_2O_2$  στην υδατική φάση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πυριτικής επίστρωσης για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125  $\mu m$  (β) -125+75  $\mu m$  και (γ) -75+45  $\mu m$



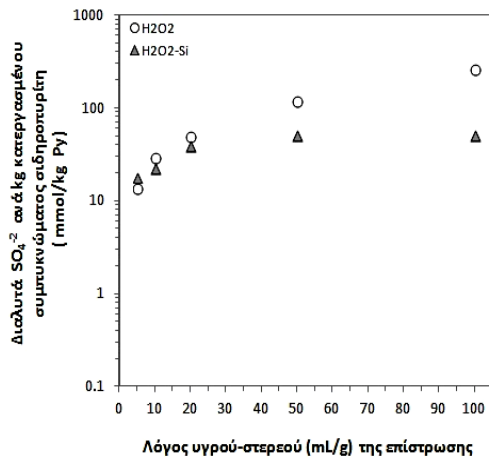
### 6.2.2 Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό (L/S)

Ο σχηματισμός πυριτικής επικάλυψης στην επιφάνεια κόκκων σιδηροπυρίτη μελετήθηκε για διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό, 5, 10, 20, 50 και 100 mL/g. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα (-125+75  $\mu\text{m}$ ) του συμπυκνώματος Py. Τα διαλύματα επίστρωσης περιείχαν 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  και 5 mM Si, το pH ρυθμιζονταν στην τιμή 6 με 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  και η συνολική διάρκεια κατεργασίας ήταν 24 ώρες. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες δοκιμές ελέγχου χωρίς διαλελυμένο Si. Η επιλογή της συγκέντρωσης 5 mM Si βασίστηκε σε υπολογισμούς, βάσει των οποίων η προαναφερθείσα εν διαλύσει ποσότητα εκτιμήθηκε επαρκής για την πλήρη κάλυψη των κόκκων σιδηροπυρίτη. Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 64).

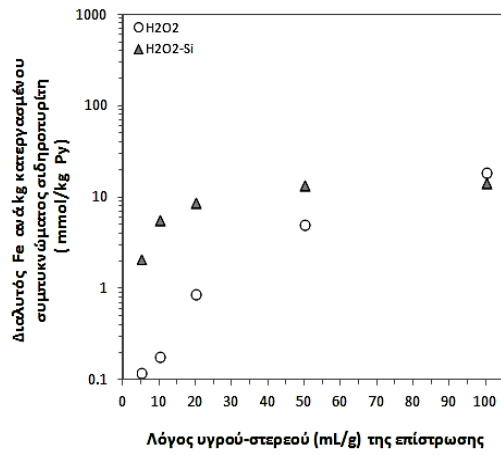
Για λόγο επίστρωσης L/S ίσο με 5 mL/g, η διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  στην υδατική φάση είναι σχεδόν η ίδια για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν υπό την απουσία και παρουσία του Si. Η ποσότητα των  $\text{SO}_4^{2-}$  προσδιορίστηκε ίση με  $\sim 18$  mmol ανά kg κατεργασμένου  $\text{FeS}_2$ . Με αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό σε 10 mL/g, η απελευθέρωση των  $\text{SO}_4^{2-}$  υπό την παρουσία Si ήταν μειωμένη κατά 20% συγκριτικά με το πείραμα ελέγχου. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και στις δοκιμές για L/S ίσο με 20 mL/g υπό την παρουσία Si και η ποσότητα των  $\text{SO}_4^{2-}$  μειώθηκε κατά 22% συγκριτικά με τη δοκιμή αναφοράς. Αύξηση του L/S σε 50 mL/g είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των διαλυτοποιήσιμων  $\text{SO}_4^{2-}$  κατά 52% ως προς τη δοκιμή ελέγχου. Με περαιτέρω αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό σε 100 mL/g, η ποσότητα  $\text{SO}_4^{2-}$  που διαλυτοποιήθηκε είναι 52 mmol ανά kg κατεργασμένου  $\text{FeS}_2$ , δηλ. μειωμένη κατά 80% συγκριτικά με την παραγόμενη ποσότητα υπό την απουσία Si, 266 mmol  $\text{SO}_4^{2-}$  ανά kg  $\text{FeS}_2$  (Σχήμα 64α).

Η διαλυτοποίηση του Fe κατά την κατεργασία υπό την παρουσία διαλελυμένων πυριτικών ιόντων παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τις αντίστοιχες δοκιμές ελέγχου. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε ότι απελευθερώνονται 2.1, 5.8, 8.7 και 13.8 mmol ανά kg κατεργασμένου σιδηροπυρίτη, ενώ στις δοκιμές ελέγχου διαλυτοποιούνται 0.12, 0.18, 0.88 και 5.0 mmol ανά kg σιδηροπυρίτη για λόγους υγρού προς στερεό (L/S) ίσους με 5, 10, 20 και 50 mL/g. Μόνο στα πειράματα με L/S ίσο με 100 mL/g διαλυτοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα Fe στη δοκιμή ελέγχου (20 mmol/kg) απ' ότι παρουσία Si (14.7 mmol/kg) (Σχήμα 64β).

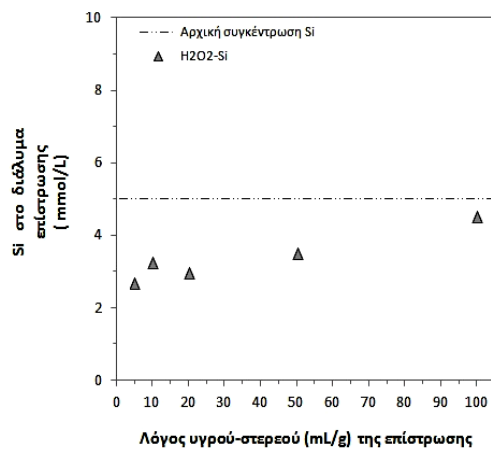
Το διαλελυμένο πυρίτιο που μετρήθηκε στην υδατική φάση είναι 2.7, 3.2, 3.0, 3.5 και 4.5 mmol/L με το πέρας των δοκιμών για λόγους κατεργασίας (L/S) 5, 10, 20, 50 και 100 mL/g, αντίστοιχα (Σχήμα 64γ). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για το συγκεκριμένο τύπο δοκιμών, καλύτερες επιδόσεις προκύπτουν κατά τη κατεργασία σε L/S ίσο με 100 mL/g, αφού η διαλυτοποίηση Fe και  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι σαφώς χαμηλότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη δοκιμή ελέγχου, αφετέρου διαφαίνεται η δυνατότητα για επαναχρησιμοποίηση του πυριτικού διαλύματος επίστρωσης για περισσότερες από μια φορές.



(α)



(β)



(γ)

**Σχήμα 64.** Συγκέντρωση α) διαλυτών  $\text{SO}_4^{-2}$ , β) διαλυτού σιδήρου και γ) διαλυτού πυριτίου συναρτήσει του λόγου υγρού προς στερεό (mL/g) κατά τις δοκιμές επίστρωσης στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py).

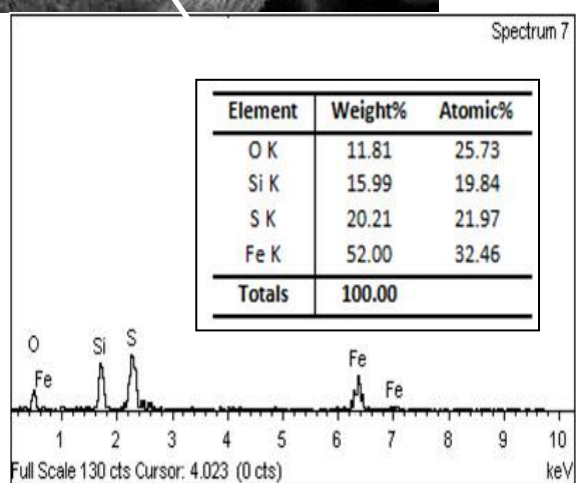
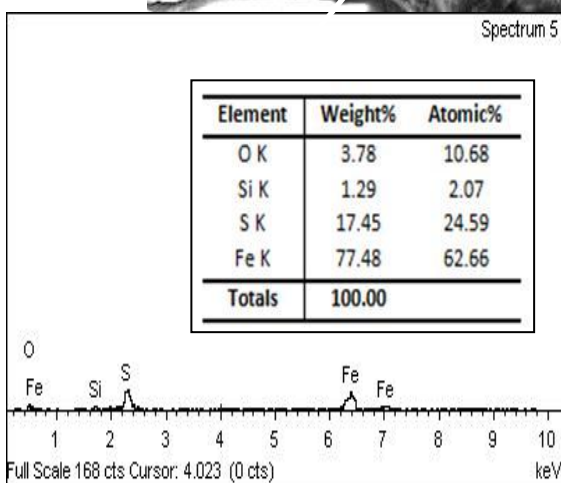
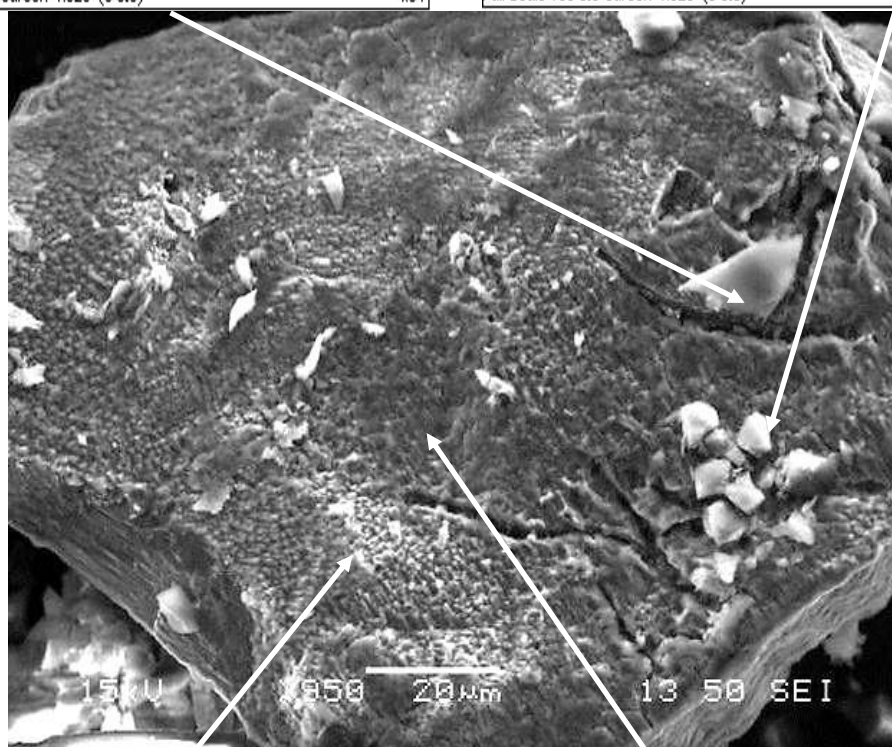
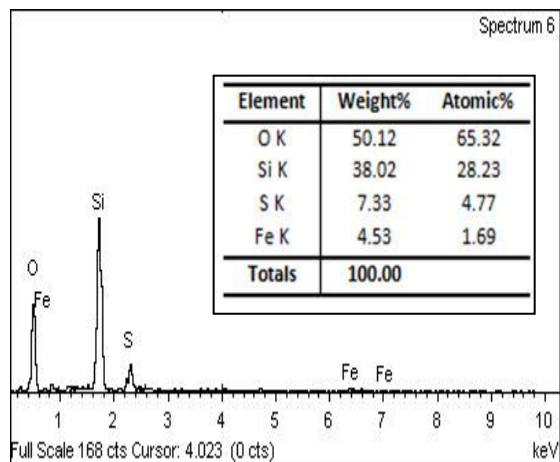
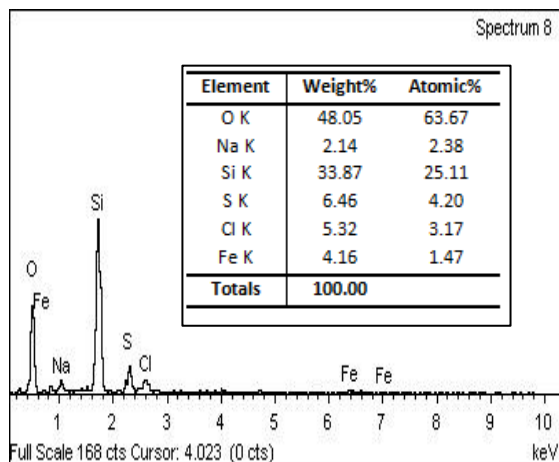
## 6.2.3 Αναλύσεις με SEM/EDS

### 6.2.3.1 Επίδραση pH

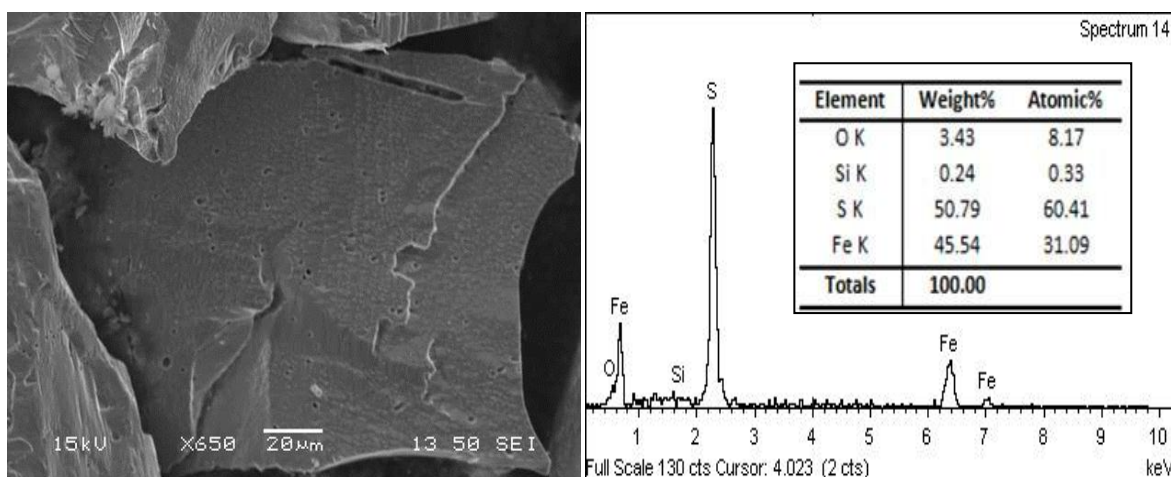
Τα αποτελέσματα από τη μελέτη και ανάλυση με SEM/EDS των δειγμάτων σιδηροπυρίτη, μετά την κατεργασία τους με διαλύματα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 mM Si σε pH 5, 6, 7 και 8 με λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 100 mL/g και χρονική διάρκεια ίση με 6 ώρες, παρουσιάζονται στην ακόλουθες εικόνες (**Εικόνα 42**, **Εικόνα 43**).

Στην **Εικόνα 42** παρουσιάζεται η επιφάνεια αντιπροσωπευτικού κόκκου FeS<sub>2</sub> κατεργασμένου σε pH 7. Η μορφολογία των κόκκων παρουσίαζε έντονο ανάγλυφο με την παρουσία γωνιωδών συσσωματωμάτων. Οι σημειακές μικροαναλύσεις με EDS έδειξαν ότι η συμμετοχή του Si στην επιφανειακή δομή εμφάνιζε εξαιρετικά μεγάλη διακύμανση. Πιο συγκεκριμένα, το ατομικό ποσοστό του Si κυμάνθηκε από 1.3% έως 20%. Αυτοί οι κατεργασμένοι κόκκοι FeS<sub>2</sub> οφείλουν την επιφανειακή τους μορφολογία-δομή, αφενός μεν στην ανάπτυξη επικάλυψης τύπου υδροξειδία του σιδήρου/Si(OH)<sub>4</sub> ως αποτέλεσμα ετερογενούς πυρήνωσης (heterogeneous nucleation), αφετέρου δε στην ομοιογενή καταβύθιση (homogeneous precipitation) φάσεων SiO<sub>2</sub>, καθώς και φάσεων Na-Si-Cl (**Εικόνα 42**). Η ομογενής καταβύθιση είναι αποτέλεσμα του έντονου πολυμερισμού ολιγομερών μονάδων με μονοπυριτικές δομικές μονάδες που καταλήγουν στο σχηματισμό κολλοειδών σωματιδίων SiO<sub>2</sub> που λόγω βάρους καταβυθίζονται (Iler, 1979; Weres et al., 1980). Τα αποτελέσματα του SEM/EDS είναι σε συμφωνία με τις χημικές αναλύσεις των διηθημάτων, όπου η απομάκρυνση του πυριτίου από την υδατική φάση ήταν ~90% στις 6 ώρες κατεργασίας επίστρωσης (**βλ. ενότητα 6.2.1**).

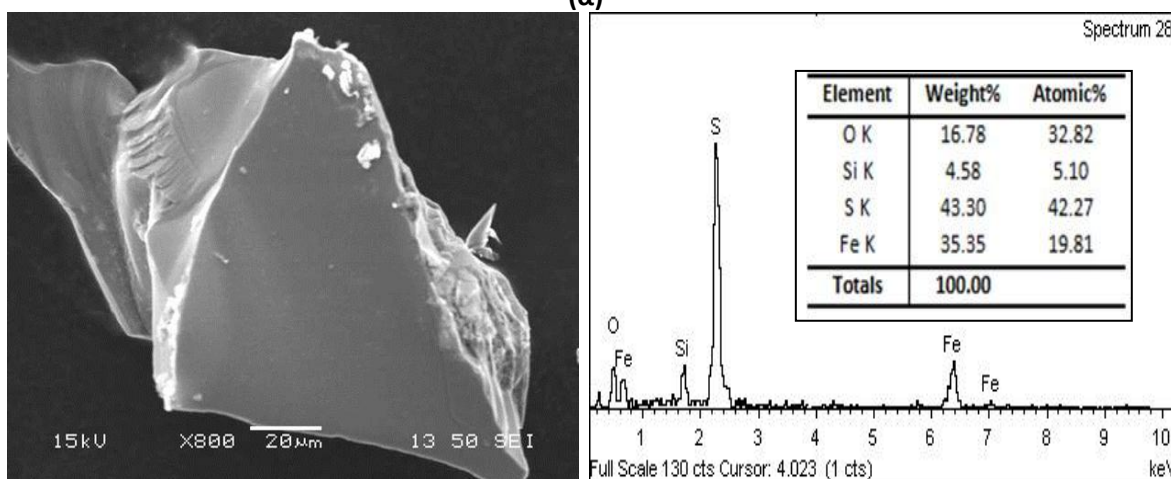
Το ατομικό ποσοστό του Si στην επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη, που υπέστησαν κατεργασία με διάλυμα πυριτικής σύστασης (SiO<sub>2</sub> 50 mM) σε pH 5, 6 και 8 για 6 ώρες ήταν σαφώς μειωμένο, συγκριτικά με τις δοκιμές σε pH 7 και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα διηθήματα. Πιο συγκεκριμένα, το μέγιστο ποσοστό Si που προσδιορίστηκε στις επιφάνειες των κατεργασμένων κόκκων σε pH 5, 6 και 8 ήταν ίσο με 0.24, 4.58 και 4.51%. Η παρουσία διαλυσιγενών οπών (etch pits) στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη κατά την κατεργασία σε pH 5 αποδόθηκε στον περιορισμένο σχηματισμό προστατευτικού πυριτικού καλύμματος και επομένως στην εντονότερη οξειδωτική δράση των μορίων του υπεροξειδίου του υδρογόνου (**Εικόνα 43**) (Kollias et al., 2014).



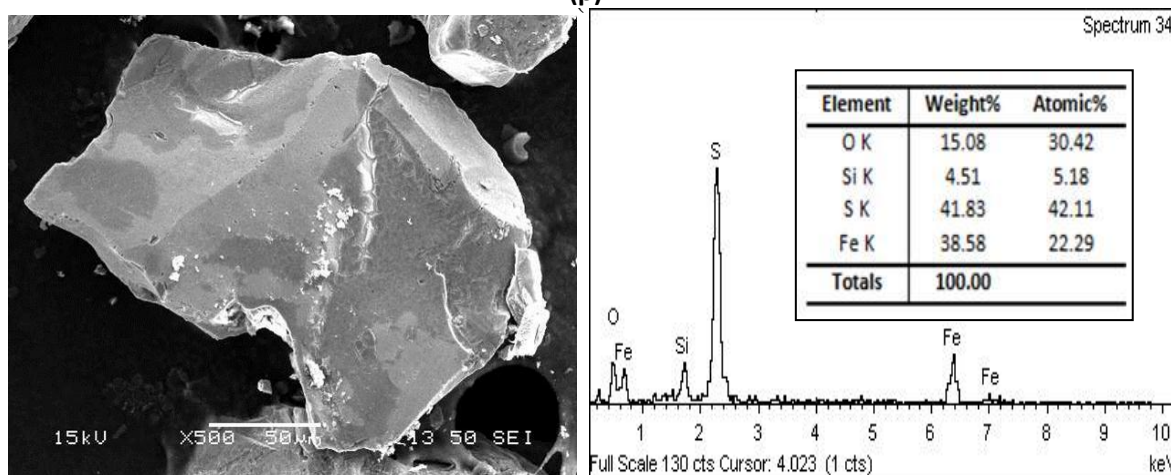
**Εικόνα 42.** Μικροφωτογραφία SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκο σιδηροπυρίτη για 6 ώρες κατεργασίας με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 50 mM Si σε pH 7.



(α)



(β)



(γ)

**Εικόνα 43.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη για 6 ώρες κατεργασίας με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 50 mM Si σε pH (α) 5, (β) 6 και (γ) 8.



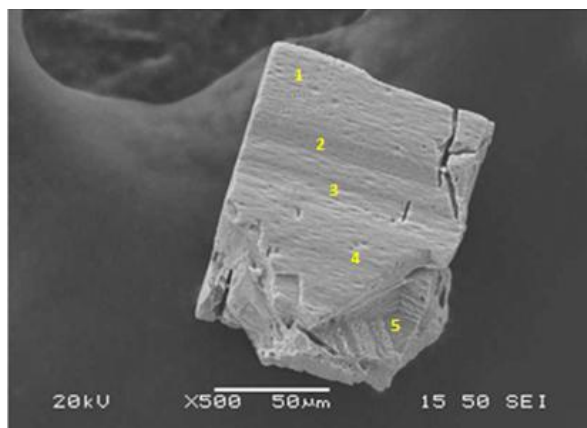
### 6.2.3.2 Επίδραση λόγου υγρού-στερεού

Η μελέτη με SEM/EDS αντιπροσωπευτικών κόκκων  $\text{FeS}_2$ , μετά την κατεργασία τους με διάλυμα 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 mM Si σε pH 6 και λόγους υγρού προς στερεό (L/S) ίσους με 5, 10, 20, 50 και 100 mL/g για 24 ώρες, επιβεβαίωσε την παρουσία του Si στην οξειδωμένη επιφάνεια για όλες τις περιπτώσεις (**Εικόνα 44**, **Εικόνα 45**).

Από τη σημειακή μικροανάλυση κόκκου  $\text{FeS}_2$  κατεργασμένου σε L/S ίσο με 5 mL/g προέκυψε ότι το ατομικό ποσοστό του Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια του κυμαίνεται μεταξύ 0.04 και 0.63%. Η συμμετοχή του O αντιστοιχεί σε εύρος από 6.50 έως 20.45%. Στην επιφάνεια των κατεργασμένων κόκκων με διάλυμα επίστρωσης για L/S ίσο με 5 παρατηρούνται διαλυσιγενείς οπές ως αποτέλεσμα της δράσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**Εικόνα 44α**). Με αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό από 5 σε 10 mL/g διαπιστώθηκε αύξηση ως προς τη συμμετοχή του Si στην επικάλυψη. Από τη σημειακή μικροανάλυση σε αντιπροσωπευτικό κόκκο σιδηροπυριτή προέκυψε ότι το ατομικό ποσοστό του O είναι 9.23-27.24% και του Si 0.12-0.72%. Διαλυσιγενείς οπές παρατηρούνται και σε αυτή την περίπτωση (**Εικόνα 44β**). Από την κατεργασία επίστρωσης σε L/S ίσο με 20 mL/g, η στοιχειακή μικροανάλυση της επιφάνειας  $\text{FeS}_2$  ανά σημείο αντιστοιχεί σε εύρος 2.38-35.14% και 0.16-0.77% για το O και Si, αντίστοιχα (**Εικόνα 44γ**).

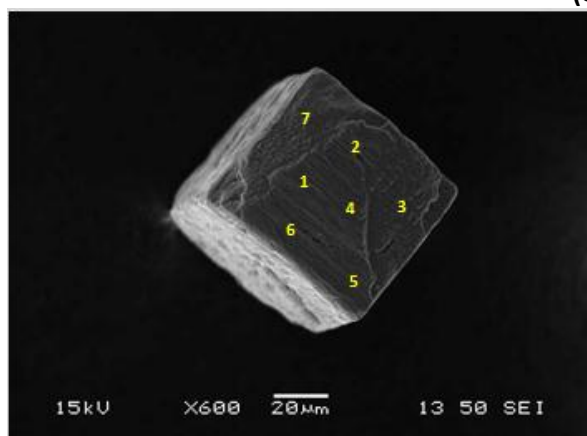
Με περαιτέρω αύξηση του L/S σε 50 mL/g, στην επιφάνεια αντιπροσωπευτικού  $\text{FeS}_2$  ανιχνεύθηκε ατομικό ποσοστό Si με εύρος 0.56-1.29% και 13.28-21.53% O (**Εικόνα 45α**). Η πυριτική κατεργασία σε L/S ίσο με 100 mL/g είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό επίστρωσης, όπου το ανιχνεύσιμο με EDS ατομικό ποσοστό Si κυμάνθηκε σε εύρος 0.16-2.21% και του O σε εύρος 19.05-42.13% (**Εικόνα 45β**).

Όπως προκύπτει από τις σημειακές μικροαναλύσεις με EDS, η αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό συνοδεύεται από αύξηση και του ατομικού ποσοστού Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των κόκκων  $\text{FeS}_2$ . Δεν είναι εμφανής η παρουσία διακριτών σωματιδίων, τα οποία να προέρχονται από καταβύθιση και να επικάθονται πάνω στις επιφάνειες των κόκκων, και για το λόγο αυτό συμπεραίνουμε ότι το προστατευτικό κάλυμμα γύρω από τους κόκκους  $\text{FeS}_2$  δομείται από μεικτά σύμπλοκα Si-Fe σε συμφωνία και με τη διεθνή βιβλιογραφία ([Bessho et al., 2011](#); [Evangeliou, 2001](#); [Herbillon and Tran Vinh An, 1969](#)).



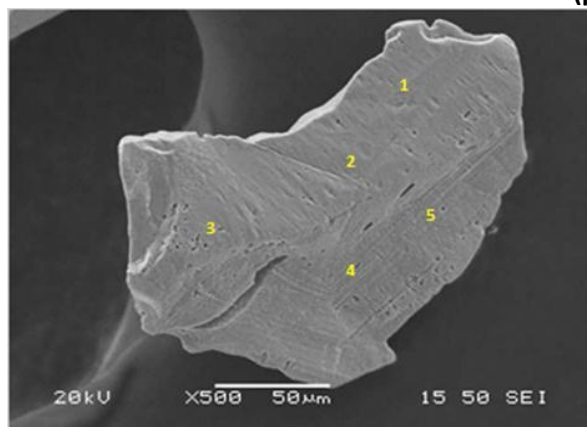
Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	6.50	3.89	7.25	5.15	20.45
Si K	0.53	0.04	0.35	0.37	0.63
S K	60.19	62.57	61.21	63.24	53.02
Fe K	32.78	33.49	31.19	31.23	25.90
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>				

(α)



Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	9.30	17.51	8.13	10.58	8.10	15.95	9.23
Si K	0.36	0.49	0.72	0.41	0.82	0.16	0.12
S K	62.56	53.13	62.01	59.43	60.25	52.97	57.12
Fe K	27.78	28.87	29.14	29.58	30.83	30.93	33.53
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>						

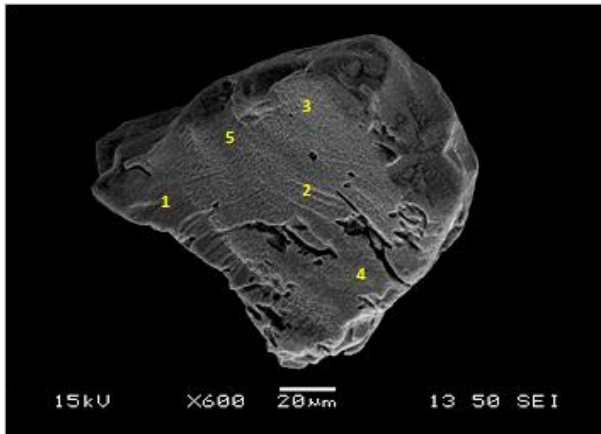
(β)



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	2.38	6.46	13.93	35.14	11.64
Si K	0.34	0.16	0.36	0.77	0.46
S K	66.31	64.45	58.37	40.81	60.45
Fe K	30.96	28.94	27.34	23.28	27.45
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>				

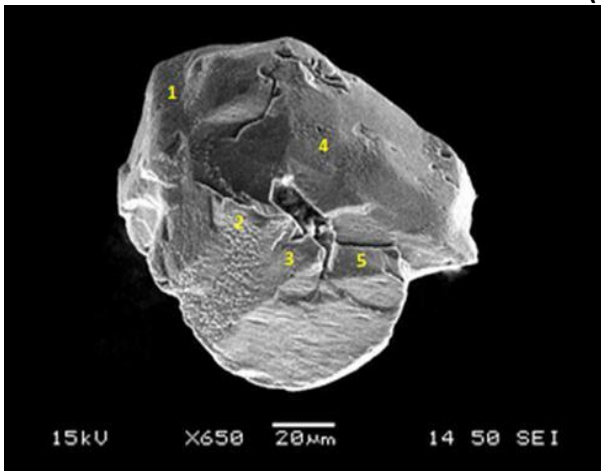
(γ)

**Εικόνα 44.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη για 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα που περιέχει 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 5 mM Si σε pH 6 με λόγο υγρού προς στερεό, L/S, (α) 5, (β) 10 και (γ) 20 mL/g.



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	15.34	13.28	21.53	19.64	20.87
Si K	0.56	1.29	1.05	0.89	0.69
S K	54.25	56.72	51.27	52.34	51.45
Fe K	29.80	28.74	26.15	27.11	26.95
Totals	100.00				

(α)



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	24.80	22.15	42.13	25.29	19.05
Si K	0.70	0.88	1.31	0.16	2.21
S K	53.81	52.16	34.90	39.73	53.58
Fe K	20.68	24.81	21.66	34.78	25.16
Totals	100.00				

(β)

**Εικόνα 45.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη για 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα που περιέχει 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 5 mM Si σε pH 6 με λόγο υγρού προς στερεό, L/S, (α) 50 και (β) 100 mL/g.

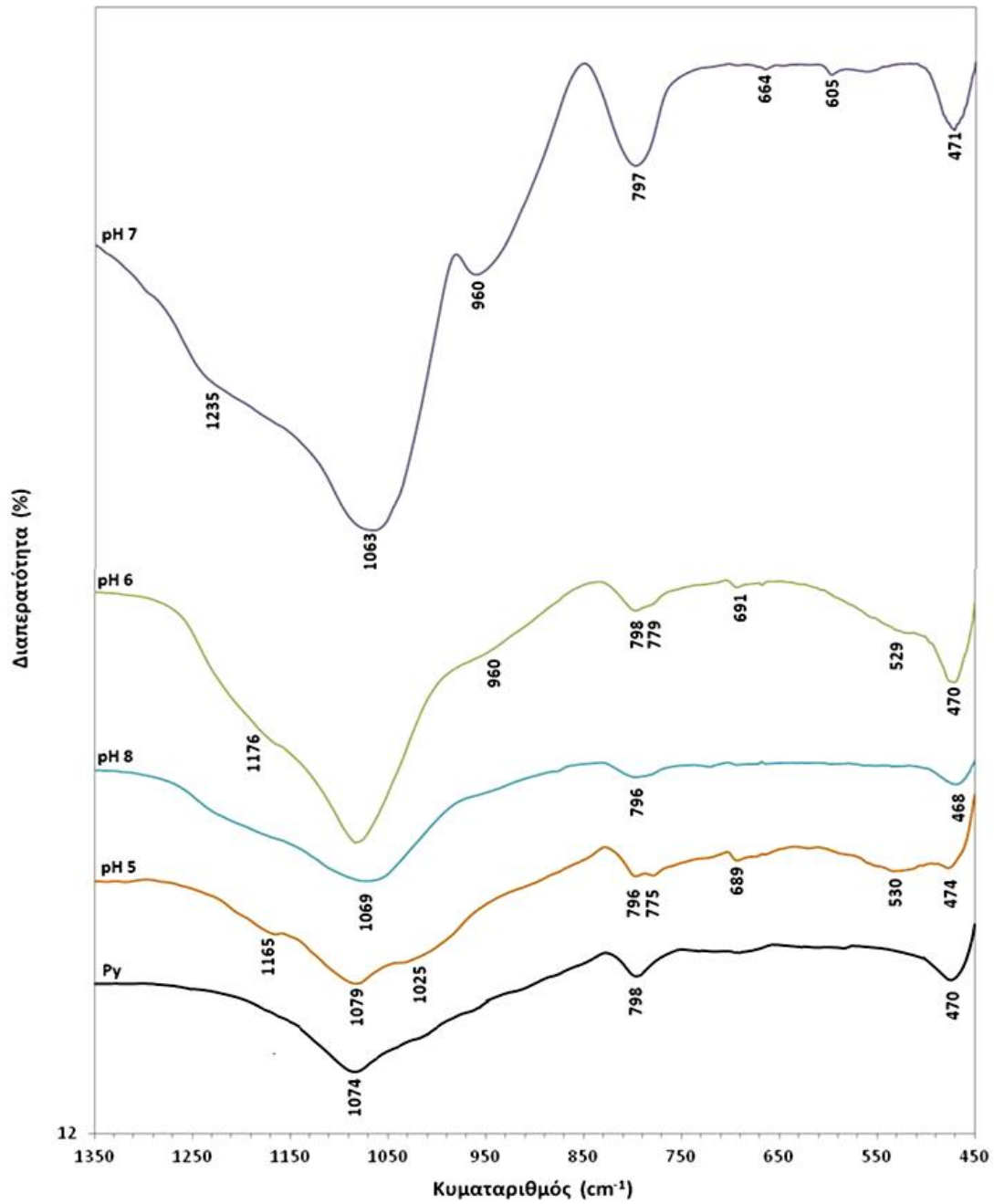


#### 6.2.4 Αναλύσεις με FTIR

Στο **Σχήμα 65** απεικονίζονται τα φάσματα FTIR για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πριν και μετά την κατεργασία με πυριτικά διαλύματα επίστρωσης σε pH 5, 6, 7 και 8. Τα φάσματα FTIR εστιάζονται στην περιοχή μεταξύ 1350 και 450  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κύριες κορυφές που παρατηρούνται στο αρχικό, μη κατεργασμένο δείγμα Py είναι: 1074, 798 και 470  $\text{cm}^{-1}$ . Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενες ενότητες (**βλ. ενότητα 5.2.4**), η ευρεία κορυφή σε κυματαριθμό 1074  $\text{cm}^{-1}$  συνδέεται με τις δονήσεις δεσμών των δύο κύριων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Py, δηλαδή σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ) και χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ) (Brinker and Scherer, 1990; Gadsden, 1975; Rath et al., 2000). Η κορυφή σε 798 σχετίζεται με τη συμμετρική τάση του Si-O (Brinker and Scherer, 1990), ενώ σε 470  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται και στη δόνηση του δεσμού  $\equiv\text{S-S}$  (Weerasooriya et al., 2010), αντίστοιχα.

Η κατεργασία με πυριτικό διάλυμα σε pH 5 είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων κορυφών σε σύγκριση με το μη κατεργασμένο Py. Οι νέες κορυφές προσδιορίστηκαν σε: 1165, 1025, 775, 689, και 530  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές σε  $\sim 1165$  και 1030  $\text{cm}^{-1}$  συνδέονται με τη δόνηση του δεσμού S-O (Borda et al., 2004; Chernyshova, 2003). Η κορυφή σε 779  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με τη δόνηση των OH στα υδροξείδια του Fe υδροξειδίων του Fe (Brady et al., 1986; Usher et al., 2005). Η κορυφή σε 689  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε φάσεις οξυ-υδροξειδίων του Fe(III) με συμμετοχή θεικών ανιόντων στη δομή (Descostes et al., 2002), ενώ η κορυφή σε 530  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με την παρουσία οξειδίων του Fe(III) τύπου αιματίτη (Cornell and Schwertmann, 2003). Στο κατεργασμένο δείγμα Py σε pH 8 δεν διαπιστώθηκε η παρουσία κάποιας αξιόλογης κορυφής προς επισήμανση.

Για τα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία σε pH 6 και 7 παρατηρήθηκε, εκτός των κορυφών στους προαναφερθέντες κυματαριθμούς, επιπρόσθετη κορυφή σε  $\sim 960$   $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή αποδίδεται στη δόνηση τάσης Fe-O του δεσμού Fe-O-Si. Η εμφάνιση του δεσμού αυτού αποδεικνύει ότι Si-OH αντιδρά με το σίδηρο κατά τη διάρκεια της πυριτικής κατεργασίας (Diao et al., 2013; Mustafa et al., 2002; Schwertmann and Thalmann, 1976). Ωστόσο, οι Brinker and Scherer (1990) υποστηρίζουν ότι η ίδια κορυφή σχετίζεται με τους δεσμούς τάσης Si-OH και SiO-H των ομάδων σιλανόλης. Σε pH 7 παρατηρήθηκαν επίσης οι κορυφές σε 664 και 605  $\text{cm}^{-1}$  αφορούν την παρουσία ενώσεων τύπου  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  και  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , αντίστοιχα (Cases et al., 1989) και κορυφή σε 1235  $\text{cm}^{-1}$  αποδιδόμενη στη δόνηση του δεσμού S-O (Chernyshova, 2003).



**Σχήμα 65.** Φάσματα FTIR του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) μετά την κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης αποτελούμενα από 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 mM SiO<sub>2</sub> σε pH 5, 6, 7 και 8 σε σύγκριση με το αρχικό, μη κατεργασμένο Py.

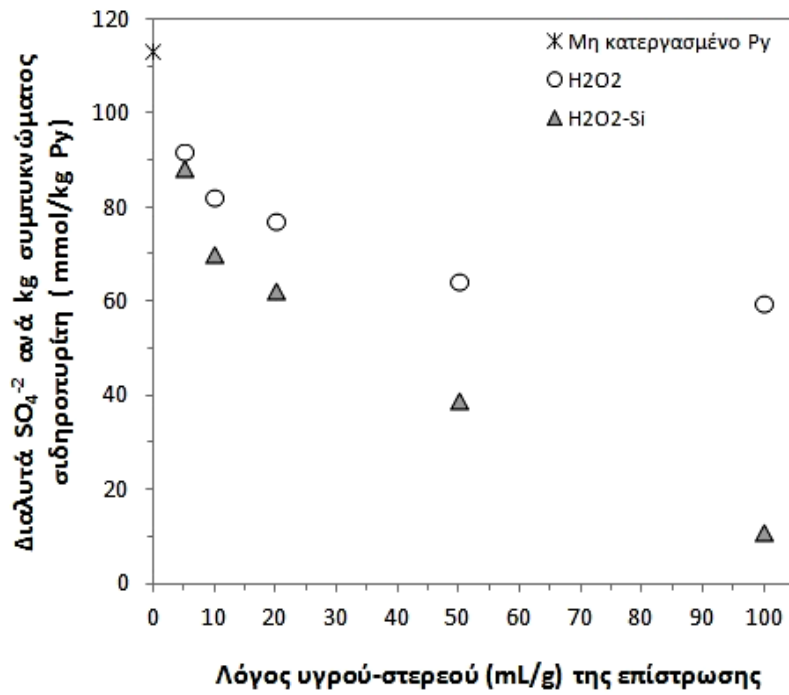
## 6.2.5 Έλεγχος αποτελεσματικότητας των πυριτικών επιστρώσεων

### 6.2.5.1 Επίδραση λόγου υγρού στερεού

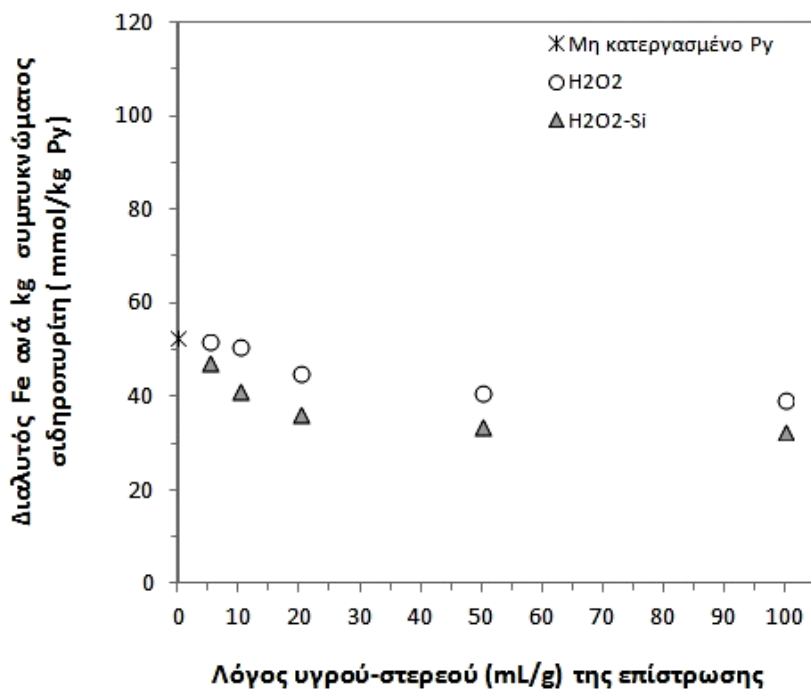
Στο **Σχήμα 66** παρουσιάζεται η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα των  $\text{SO}_4^{-2}$  και του Fe, κατά τη διάρκεια των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης (oxidative leaching tests), από τον κατεργασμένο σιδηροπυρίτη (Py) σε διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό (L/S) υπό τη παρουσία και μη Si. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται σε σύγκριση με τον αρχικό μη κατεργασμένο Py. Επισημαίνεται ότι με την ολοκλήρωση της δοκιμής έκπλυσης, το pH του διαλύματος προσδιορίστηκε ~3 για όλα τα δείγματα.

Η ποσότητα των διαλελυμένων  $\text{SO}_4^{-2}$  (**Σχήμα 66α**) από το μη κατεργασμένο δείγμα ήταν 113 mmol/kg και από τα κατεργασμένα δείγματα με  $\text{H}_2\text{O}_2$  χωρίς Si διαλυτοποιήθηκε ποσότητα ίση με 92, 82, 77, 64 και 60 mmol/kg για L/S 5, 10, 20, 50 και 100 mL/g, αντίστοιχα. Τα κατεργασμένα δείγματα με Si παρουσίασαν διαλυτοποίηση ίση με 88, 70, 62, 39 and 11 mmol  $\text{SO}_4^{-2}$  ανά kg  $\text{FeS}_2$ . Η διαλυτοποίηση του Fe από το σιδηροπυρίτη κατεργασμένο με Si σε L/S 5, 10, 20, 50 και 100 mL/g ήταν 47, 41, 36, 33 and 32 mmol/kg, αντίστοιχα. Για το δείγμα σιδηροπυρίτη κατεργασμένο αρχικά μόνο με  $\text{H}_2\text{O}_2$ , η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα Fe ήταν υψηλότερη και πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε ίση με 51, 50, 45, 41 and 39 mmol/kg. Από το μη κατεργασμένο σιδηροπυρίτη, η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα Fe ήταν 53 mmol/kg (**Σχήμα 66β**). Η ποσότητα του διαλυτοποιήσιμου Si στην υδατική φάση ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της AAS, δηλ. <0.007 mmol/L.

Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό έως 100 mL/g είχε θετική επίδραση στην ανάπτυξη προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη. Επίσης, τα κατεργασμένα δείγματα Py υπό την παρουσία Si απελευθέρωσαν μικρότερη ποσότητα  $\text{SO}_4^{-2}$  και Fe σε σύγκριση με τα κατεργασμένα δείγματα μόνο με  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.0 mM Si). Σύμφωνα με την υπάρχουσα διεθνή βιβλιογραφία ([Olson and O'Melia, 1973](#); [Porter and Weber, 1971](#); [Reardon, 1979](#); [Stumm and Morgan, 1996](#)), είναι επίσης δυνατόν η οξείδωση του σιδηροπυρίτη να έχει περιοριστεί λόγω της δημιουργίας συμπλόκων  $\text{FeSiO}(\text{OH})_3^{2+}$  μεταξύ του Fe(III) και μονομερών  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , είτε στην υδατική φάση, είτε στην οξειδωμένη επιφάνεια του  $\text{FeS}_2$ . Η συμπλοκοποίηση του Fe(III) από τα εν διαλύσει ιόντα Si, μειώνει την οξειδωτική δράση του ιόντων τρισθενούς σιδήρου.



(α)



(β)

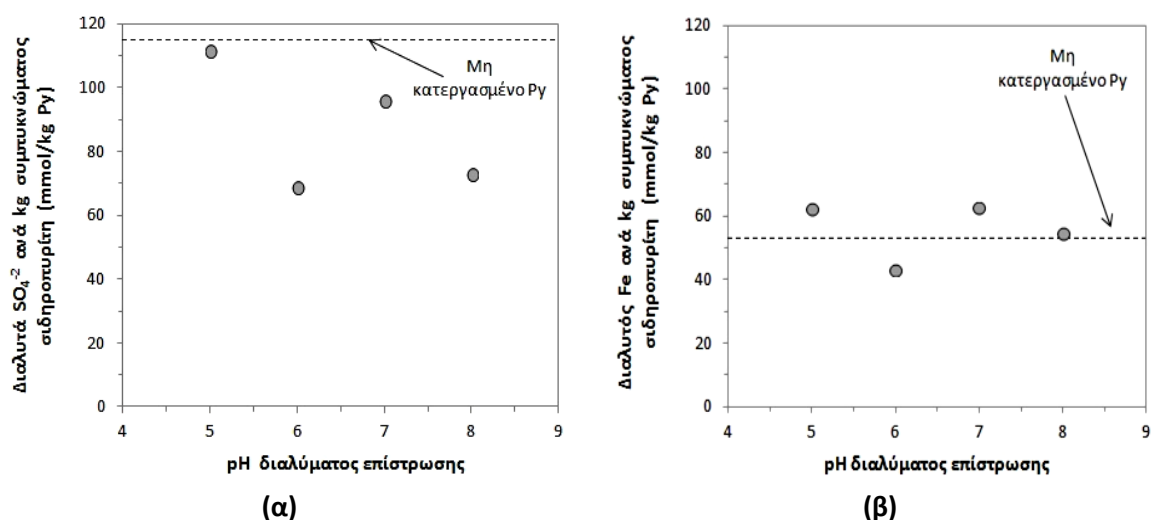
**Σχήμα 66.** Ποσότητα διαλυτών (α)  $SO_4^{2-}$  και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py αρχικά κατεργασμένα σε διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό (L/S) με διαλύματα 0.1 M  $H_2O_2$ , 0 και 5 mM Si για pH 6 σε σύγκριση με το μη κατεργασμένο Py.

### 6.2.5.2 Επίδραση pH

Η πυριτική επίστρωση, που σχηματίστηκε στους κόκκους από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) κατά τη κατεργασία με διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.1 M, Si 50 mM σε pH 5, 6, 7 και 8, ελέγχθηκε ως προς τη σταθερότητά της κατά την εκτέλεση δοκιμής οξειδωτικής έκπλυσης (oxidative leaching test). Σε όλες τις περιπτώσεις, το pH στην υδατική φάση είναι περίπου 3 με την ολοκλήρωση της δοκιμής έκπλυσης. Η ποσότητα  $\text{SO}_4^{2-}$  και Fe, που διαλυτοποιείται από κάθε δείγμα Py παρουσιάζεται στο (Σχήμα 67).

Για το φρέσκο, μη κατεργασμένο δείγμα Py, η ποσότητα των διαλελυμένων  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι ίση με 115 mmol/kg και η ποσότητα του Fe ισοδυναμεί με 53 mmol/kg. Η διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων είναι 111.4, 68.8, 95.9 και 72.9 mmol ανά kg κατεργασμένου  $\text{FeS}_2$  για pH κατεργασίας 5, 6, 7 και 8, αντίστοιχα (Σχήμα 67α). Η ποσότητα του Fe, που απελευθερώνεται προς την υδατική φάση, προσδιορίστηκε ίση με 62.3, 43, 61.5 και 54.4 mmol/kg για pH 5, 6, 7 και 8, αντίστοιχα (Σχήμα 67β). Η υψηλότερη διαλυτοποιήσιμη ποσότητα Fe από τα κατεργασμένα δείγματα Py σε pH 5, 7 και 8, συγκριτικά με το μη κατεργασμένο Py, πιθανά οφείλεται στη μερική διάλυση του προστατευτικού καλύμματος.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι σε pH 6 σχηματίζεται πυριτική επίστρωση, η οποία προστατεύει τους κόκκους  $\text{FeS}_2$  αποτελεσματικότερα, παρά το γεγονός ότι κατά το στάδιο της επίστρωσης η ελάχιστη διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  προς την υδατική φάση διαπιστώθηκε σε pH 7 (βλ. Σχήμα 60, ενότητα 6.2.1).



**Σχήμα 67.** Ποσότητα διαλυτών (α)  $\text{SO}_4^{2-}$  και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py κατεργασμένα με πυριτικό διάλυμα (0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50 mM Si) σε διαφορετικές τιμές pH.

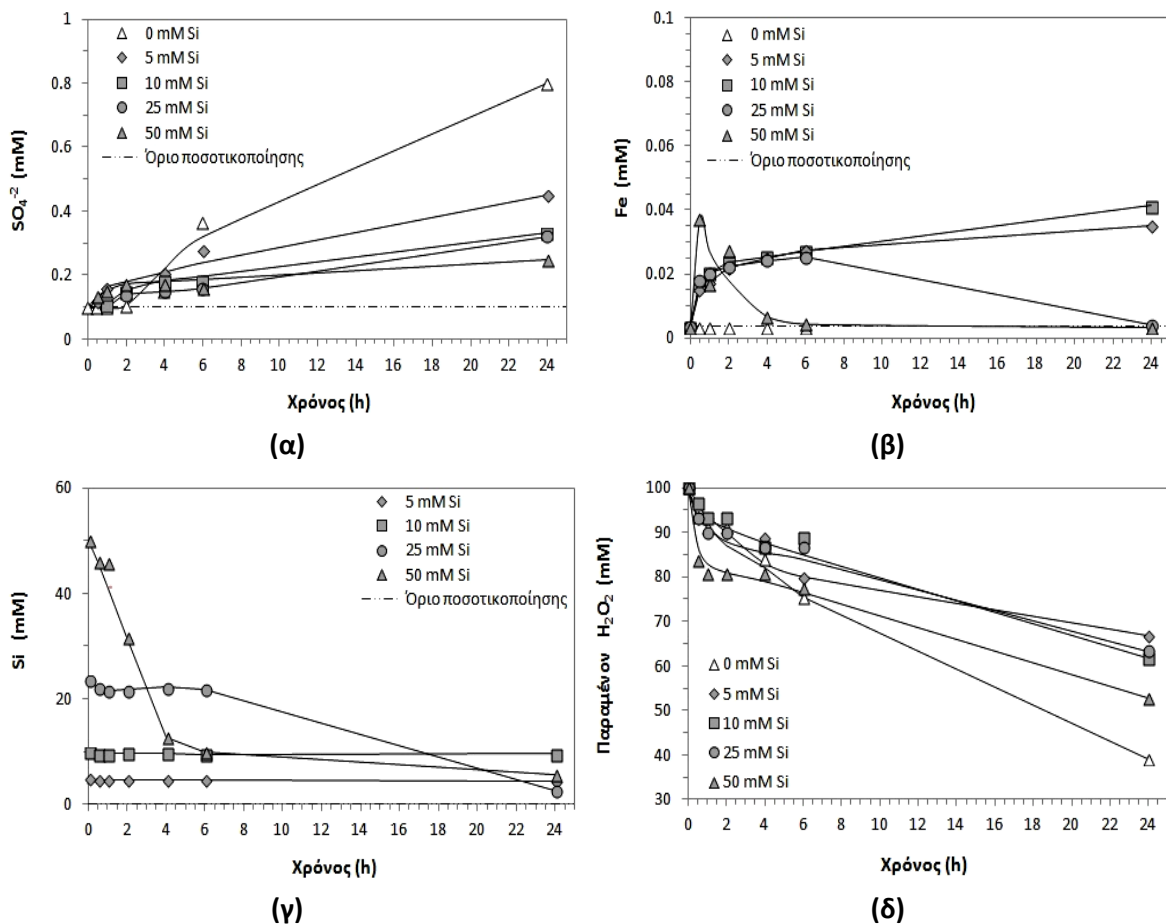
## 6.3 Λεπτομερής διερεύνηση πυριτικής επίστρωσης σε σιδηροπυρίτη (Py)-Δοκιμές σε αιωρήματα

### 6.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του Si σε pH 7

Η εξέλιξη των συγκεντρώσεων  $\text{SO}_4^{2-}$  κατά τη διάρκεια της κατεργασίας με μεταβλητή συγκέντρωση Si παρουσιάζεται στο Σχήμα 68(α). Με βάση τις συγκεντρώσεις των  $\text{SO}_4^{2-}$  στην υδατική φάση, υπολογίζεται ότι ο βαθμός οξείδωσης του S ανέρχεται κατ'ελάχιστον σε 0.3%,

0.23%, 0.22% και 0.17% για αρχική συγκέντρωση Si ίση με 5, 10, 25 και 50 mM, αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση της δοκιμής αναφοράς (0 mM Si) ήταν ίση με 0.54%. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η οξείδωση του θείου μειώνεται καθώς η συγκέντρωση Si αυξάνεται.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 68(β)**, όταν η κατεργασία λαμβάνει χώρα με το διάλυμα συγκέντρωσης 50 mM Si, η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe αυξάνει κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων ωρών και στη συνέχεια μειώνεται μέχρι την τελική τιμή των 0.004 mM. Στα πειράματα με διάλυμα επίστρωσης 25 mM Si, η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυτοποιήσιμου Fe στα 0.004 mM εμφανίζεται μόνο μετά από 24 ώρες κατεργασίας, υποδεικνύοντας μια βραδύτερη κινητική ως προς την καταβύθιση. Καταβύθιση σιδήρου δεν παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των δύο άλλων πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με χαμηλότερες συγκεντρώσεις Si, δηλαδή 5 και 10 mM. Πιθανώς, απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος κατεργασίας για την εμφάνιση παρόμοιων φαινομένων καταβύθισης, όπως στα πειράματα με 25 και 50 mM Si. Στην δοκιμή αναφοράς (0 mM Si) ο Fe ήταν χαμηλότερος του ορίου ποσοτικοποίησης σε όλους τους χρόνους κατεργασίας. Επιβεβαιώνεται και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ότι τα πυριτικά,  $H_4SiO_4$ , συμπλοκοποιούν τον σίδηρο και συμβάλλουν στην εμφάνιση υψηλότερων συγκεντρώσεων του στην υδατική φάση.



**Σχήμα 68.** Συγκέντρωση (α)  $SO_4^{2-}$ , (β) Fe, (γ) Si και δ) υπολειμματικού  $H_2O_2$  στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα επίστρωσης διαφορετικών συγκεντρώσεων Si σε pH 7.

Η διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυμένου Si κατά τη διάρκεια των δοκιμών αυτών παρουσιάζεται στο **Σχήμα 68(γ)**. Είναι προφανές ότι η κινητική της απομάκρυνσης από την

υδατική φάση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική συγκέντρωση του πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, για το διάλυμα επίστρωσης με αρχική συγκέντρωση διαλελυμένου Si ίση με 50 mM η απομάκρυνση του Si προσδιορίστηκε σε ~80% για τις πρώτες 6 ώρες δράσης του διαλύματος επίστρωσης, υποδηλώνοντας μια πολύ γρήγορη αρχική κινητική, και ακολούθως μέχρι τις 24 ώρες ο ρυθμός μειώνεται. Με μείωση της αρχικής συγκέντρωσης Si στο διάλυμα επίστρωσης από 50 σε 25 mM διαπιστώνεται ότι για τις πρώτες 6 ώρες η κινητική της αντίδρασης είναι σαφώς πιο αργή και η απομάκρυνση του Si από την υδατική φάση περιορίζεται σε μόλις 10%. Ωστόσο, μετά τις 6 ώρες και μέχρι την ολοκλήρωση της δοκιμής (24 ώρες) παρατηρείται ότι η κινητική είναι σαφώς πιο γρήγορη και η τελική απομάκρυνση του Si αντιστοιχεί σε 88%. Με περαιτέρω μείωση της αρχικής συγκέντρωσης Si σε 10 και 5 mM, διαπιστώνεται ακόμα πιο αργή κινητική με χαμηλότερους ρυθμούς απομάκρυνσης Si, οι οποίοι προσδιορίστηκαν σε 10% για 24 ώρες κατεργασίας.

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) συναρτήσει του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης του Si για τα πειράματα επίστρωσης σε pH 7 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 68(δ)**. Υπό την απουσία Si στο διάλυμα επίστρωσης, η παραμένουσα ποσότητα  $H_2O_2$  στην υδατική φάση στις 24 ώρες αντιστοιχεί σε 40% της αρχικής ποσότητας. Υπό την παρουσία πυριτικών ιόντων (5, 10, 25 και 50 mM), το παραμένον  $H_2O_2$  αντιστοιχεί σε ένα εύρος από 52 έως 67%. Και σε αυτή την περίπτωση, η κατανάλωση του  $H_2O_2$  δεν αντιστοιχεί στοιχειομετρικά στην ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη.

### 6.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του Si σε pH 6

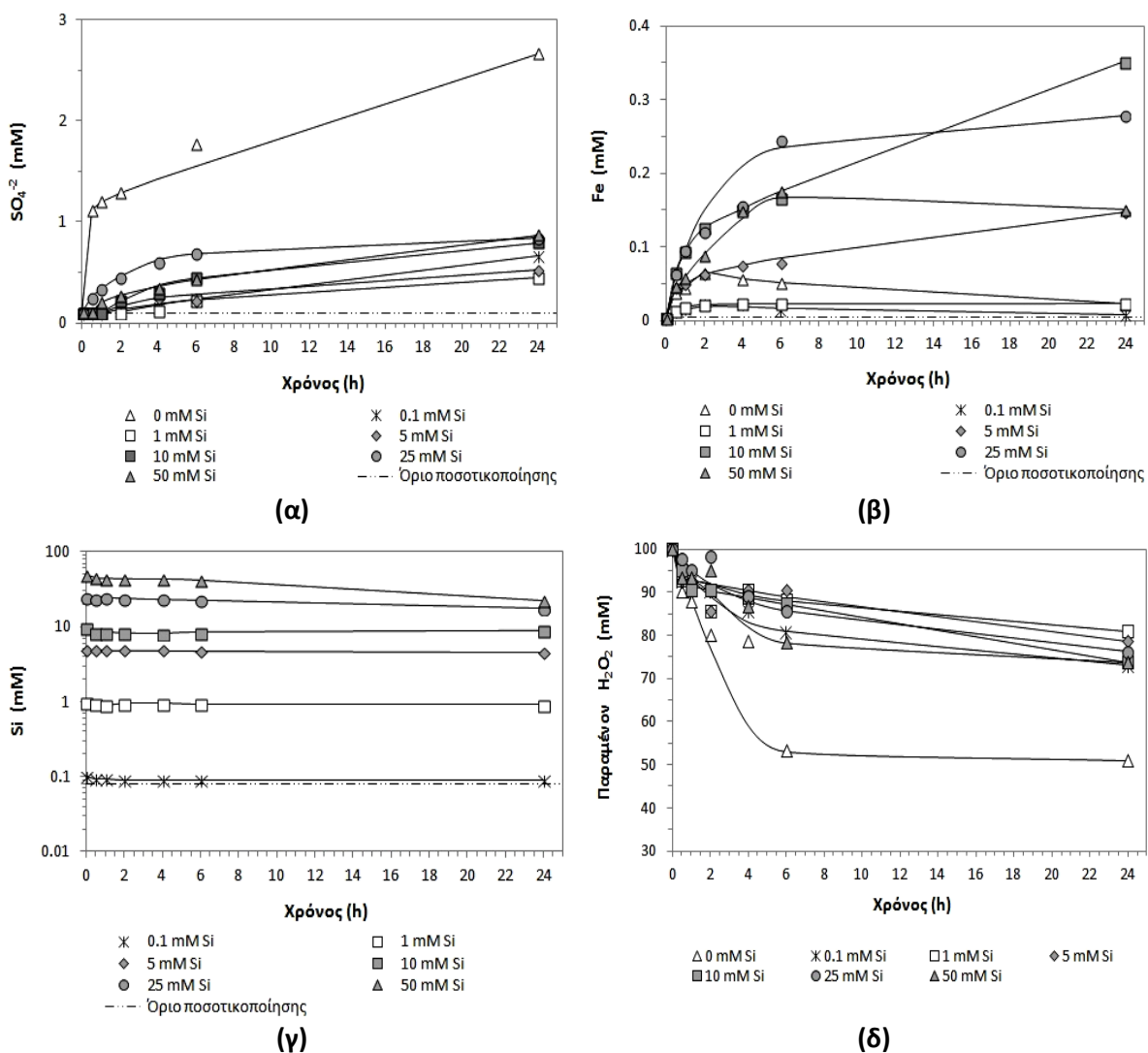
Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την κατεργασία των δειγμάτων σιδηροπυρίτη με διαλύματα επίστρωσης αρχικής συγκέντρωσης 0.1, 1, 5, 10, 25 και 50 mM Si, σε pH 6, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 69**.

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης των θειικών ανιόντων (**Σχήμα 69α**) ήταν χαμηλότερος στα δείγματα σιδηροπυρίτη που κατεργάστηκαν υπό την παρουσία Si συγκριτικά με τη δοκιμή αναφοράς (0 mM Si). Στις 24 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση των διαλελυμένων  $SO_4^{2-}$  κυμάνθηκε από 0.45 έως 0.87 mM υπό την παρουσία Si και στο πείραμα αναφοράς είναι 2.67 mM. Με βάση τα διαλελυμένα  $SO_4^{2-}$ , ο βαθμός οξείδωσης του S υπολογίζεται ότι είναι τουλάχιστον 1.80% στο πείραμα αναφοράς, και από 0.30 έως 0.59% όταν το Si προστεθεί στο διάλυμα επίστρωσης. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η παρουσία του Si στο διάλυμα επίστρωσης έχει θετική επίδραση ως προς το σχηματισμό αποτελεσματικής πυριτικής επίστρωσης γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη.

Η υψηλότερη διαλυτοποίηση του σιδήρου στην υδατική φάση παρατηρείται για τα πειράματα επίστρωσης που πραγματοποιήθηκαν με διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 10 mM Si. Στα πειράματα αυτά προσδιορίστηκε μια συνεχόμενη αυξανόμενη συγκέντρωση Fe μέχρι την τελική τιμή των 0.35 mM (24 ώρες κατεργασίας). Χαμηλότερη διαλυτοποίηση Fe καταγράφηκε για τα πειράματα με 25 και 50 mM Si, δηλ. 0.28 και 0.15 mM, αντίστοιχα. Η κατεργασία με διάλυμα 5 mM Si είχε ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ποσότητας Fe ίσης με 0.15 mM, η οποία ήταν παρόμοια με την ποσότητα Fe στα πειράματα με 50 mM. Η μικρότερη διαλυτοποίηση Fe παρατηρήθηκε για 0.1 και 1 mM Si. Στη δοκιμή με αρχική συγκέντρωση 0.1 mM Si, διαπιστώθηκε μικρή κινητοποίηση του σιδήρου κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της κατεργασίας (έως 4 ώρες), αλλά στη συνέχεια τα διαλελυμένα ιόντα σιδήρου καταβυθίζονται με αποτέλεσμα η

τελική συγκέντρωση να είναι μικρότερη από 0.004 mM. Η διαλυτοποίηση του Fe στις 24 ώρες κατεργασίας με 1 mM Si ήταν, επίσης, χαμηλή και μετρήθηκε ίση με 0.023 mM. Στη δοκιμή ελέγχου, η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου αυξάνει έως τις 2 ώρες και ακολουθεί μία συνεχής καταβύθιση (**Σχήμα 69β**).

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Si στα διάλυματα επίστρωσης για τις δοκιμές που έλαβαν χώρα σε pH 6 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 69(γ)**. Στις 24 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση του Si ήταν 22.5, 17.5, 8.9, 4.5, 0.9 και 0.09 mM και αντιστοιχεί σε ποσοστιαία απομάκρυνση Si ίση με 55, 30, 11, 10 και 10%, για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση 50, 25, 10, 5, 1 και 0.1 mM Si, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν και πάλι ότι η παρουσία Si στην υδατική φάση παρεμποδίζει τη καταβύθιση του Fe, ειδικότερα όταν η αρχική συγκέντρωση του Si στο διάλυμα επίστρωσης είναι μεγαλύτερη από 1 mM.



**Σχήμα 69.** Συγκέντρωση (α)  $SO_4^{2-}$ , (β) Fe, (γ) Si και δ) υπολειμματικού  $H_2O_2$  στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα επίστρωσης διαφορετικών συγκεντρώσεων Si σε pH 6.

Η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) στα διαλύματα επίστρωσης συναρτήσει του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης Si παρουσιάζεται στο **Σχήμα 69(δ)**. Στις 24 ώρες κατεργασίας η παραμένουσα ποσότητα  $H_2O_2$  αντιστοιχούσε σε εύρος 73-81 mM υπό την



παρουσία Si, ενώ στη δοκιμή αναφοράς ήταν χαμηλότερη, δηλ. 50.9 mM. Και σε αυτή τη σειρά δοκιμών, η κατανάλωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν αντιστοιχούσε στοιχειομετρικά στην ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη.

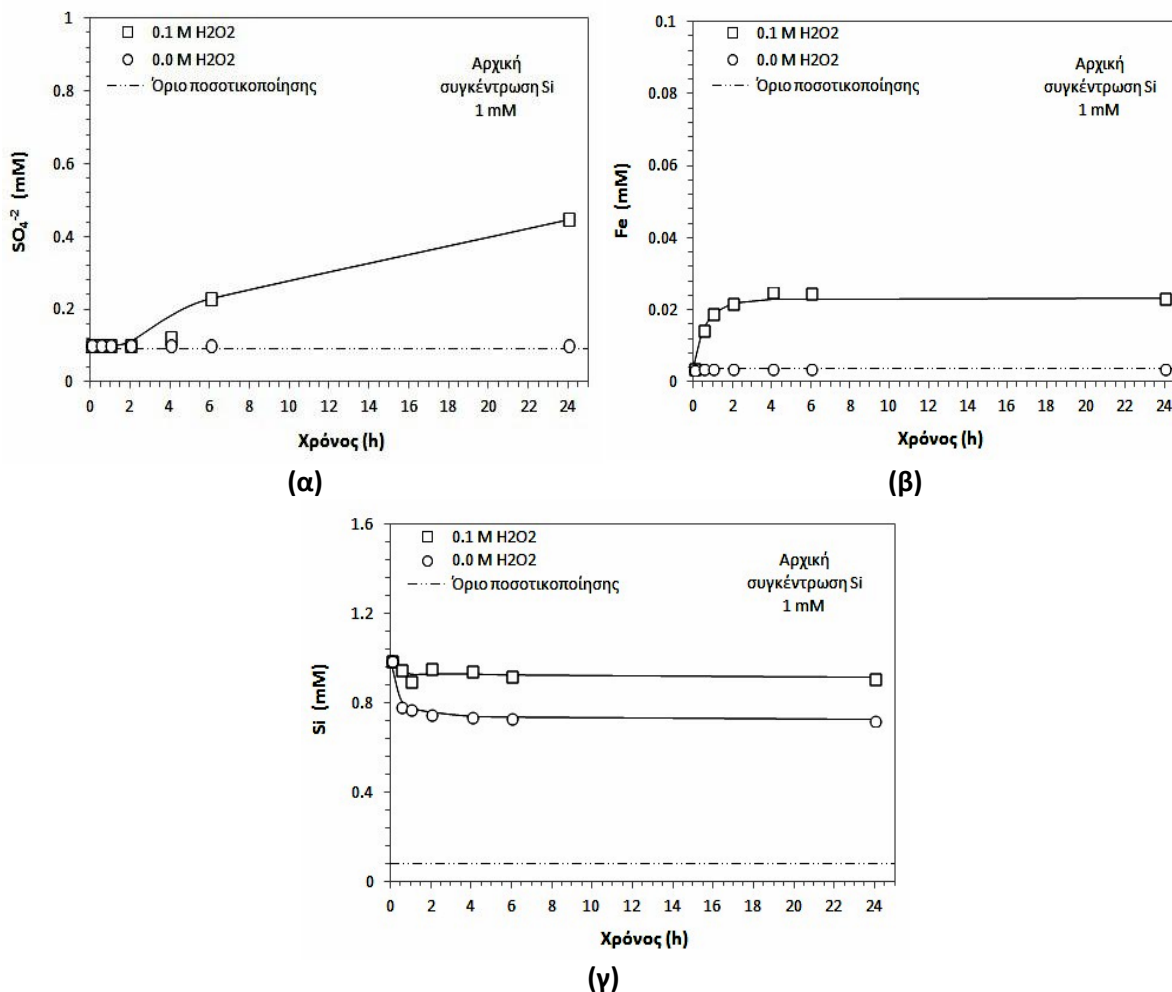
Η σύγκριση μεταξύ των σχημάτων διαλυτοποίησης Fe σε pH 7 και 6 (**Σχήμα 68**, **Σχήμα 69**) δείχνει ότι σε pH 7 η αύξηση της συγκέντρωσης του Si συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης του υδατικού Fe στις 24 ώρες κατεργασίας, σε αντίθεση με την τάση που παρατηρήθηκε σε pH 6. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι σε pH 7 και μάλιστα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του Si παρατηρείται έντονο φαινόμενο πολυμερισμού του πυριτίου και δημιουργία γέλης (**βλ. Εικόνα 42**), το οποίο συμβάλλει στην ταυτόχρονη απομάκρυνση του Si και του Fe από το διάλυμα. Σε pH 6 δεν παρατηρήθηκε δημιουργία γέλης σε κανένα επίπεδο συγκέντρωσης Si.

Η ισχυρή χημική συγγένεια μεταξύ του Fe(III) και του Si τεκμηριώνεται στη διεθνή βιβλιογραφία ([Bailey, 1988](#); [Decarreau et al., 1987](#); [Drief et al., 2001](#); [Fritz and Toth, 1997](#); [Herbillon and Tran Vinh An, 1969](#); [Schenk and Weber Jr., 1968](#); [Toth and Fritz, 1997](#)) και αποτελεί την κύρια αιτία για τη σύνδεση των πυριτικών ενώσεων στις επιφανειακές στοιβάδες των οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου, κατά τη διάρκεια σχηματισμού της επικάλυψης. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του πυριτικού οξέως και των ένυδρων οξυ-υδροξειδίων του Fe(III) περιλαμβάνει φαινόμενα προσρόφησης μονομερών πυριτικών ενώσεων ή τύπου Si-O-Si και διεργασίες πολυμερισμού σχετιζόμενες στενά με τη ποσότητα H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> στις επιφάνειες, αποτέλεσμα των οποίων είναι τελικά ο σχηματισμός διακριτών φάσεων SiO<sub>2</sub> ([Swedlund et al., 2011](#); [Swedlund and Webster, 1999](#)). Στα πρώιμα στάδια, η δομική θέση των ατόμων Si στα οκτάεδρα FeO<sub>6</sub> των πολυμερικών συμπλόκων οξυ-υδροξειδίων του Fe εμφανίζεται να είναι παρόμοια σε όξινα και αλκαλικά pH. Η ενσωμάτωση του Si στα υδροξείδια του Fe μειώνει τη ρόφηση άλλων ιχνοστοιχείων ([Pokrovski et al., 2003](#)). Ένα ακόμα φαινόμενο που παρατηρείται συχνά είναι ότι οι διαλυτές ενώσεις Si παρεμποδίζουν το μετασχηματισμό των άμορφων ή/και πτωχά κρυσταλλικών καταβυθίσεων τρισθενούς σιδήρου προς περισσότερο κρυσταλλικές φάσεις (π.χ γκαϊτίτης) και αποτρέπει την συσσωμάτωση (coagulating) των κολλοειδών υδροξειδίων του Fe(III) ([Anderson and Benjamin, 1985](#); [Schwertmann and Cornell, 1991](#); [Vempati and Loeppert, 1989](#)).

### 6.3.3 Δοκιμή πυριτικής επίστρωσης σε pH 6 χωρίς H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Για να διαπιστωθεί αν είναι δυνατός ο σχηματισμός πυριτικής επικάλυψης στους κόκκους FeS<sub>2</sub>, χωρίς την μεσολάβηση της μερικής οξείδωσης, πραγματοποιήθηκε μια συμπληρωματική σειρά πειραμάτων κατά την οποία το μεσαίο κοκκομετρικό κλάσμα από το συμπύνωμα Py υπέστη κατεργασία με διάλυμα 1 mM Si, ρυθμισμένο σε pH 6 με 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa χωρίς την παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος υπό την παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Σχήμα 70**). Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό την απουσία του οξειδωτικού μέσου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), η ποσότητα των ιόντων Fe και SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στην υδατική φάση ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της AAS και της βαρυτομετρικής μεθόδου, αντίστοιχα (**Σχήμα 70α, β**). Όσον αφορά την απομάκρυνση του διαλελυμένου πυριτίου από την υδατική φάση διαπιστώθηκε ότι είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία υπό την απουσία του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και αντιστοιχεί σε 27% της αρχικής εν διαλύσει ποσότητας, συγκριτικά με τη απομάκρυνση του Si στη δοκιμή διενεργηθείσα υπό την παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η οποία προσδιορίστηκε σε 9% (**Σχήμα 70γ**). Η σημαντική αυτή διαφοροποίηση μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των εν διαλύσει ιόντων Fe και των ιόντων πυριτίου, τα οποία παρεμποδίζουν την καταβύθιση SiO<sub>2</sub> όταν τα πειράματα συντελούνται με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Σημειώνεται ότι, σύμφωνα με τους [Marshall and](#)

Chen (1982), σχηματίζονται επίσης σύμπλοκα μεταξύ θειικών ανιόντων και ιόντων πυριτίου τύπου  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot \text{SO}_4^{-2}$ .



**Σχήμα 70.** Συγκέντρωση (α)  $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe και (γ) Si στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα επίστρωσης 1 mM Si σε pH 6 υπό την παρουσία και απουσία  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 6.3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση διαλυμάτων πυριτικής σύστασης και δεδομένα κινητικής των καταβυθίσεων

Η υδατική χημεία του  $\text{SiO}_2$  εξαρτάται άμεσα από ένα μεγάλο εύρος διεργασιών, που σχετίζεται με φαινόμενα διαλυτοποίησης, καταβύθισης, ρόφησης και συμπλοκοποίησης με κατιόντα και ανιόντα (Alexander, 1954; Iler, 1979; Sjöberg, 1996). Για να διευκρινιστεί η χημική κατ' είδος κατανομή του Si στην υδατική φάση (aqueous speciation of Si), καθώς και οι πιθανές καταβυθίσεις στερεών φάσεων συναρτήσει του pH, διεξήχθησαν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1 (Gustafsson, 2014).

#### 6.3.4.1 Χημική κατ' είδος κατανομή του Si στην υδατική φάση

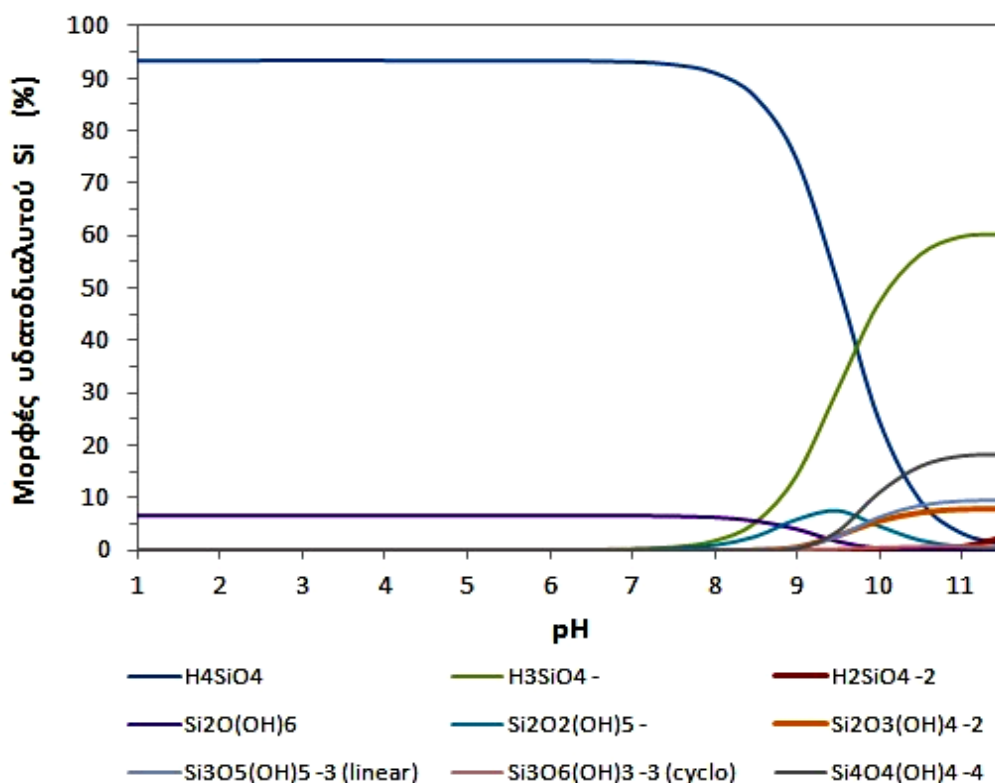
Η βάση δεδομένων του προαναφερθέντος θερμοδυναμικού προγράμματος πρόβλεψης ισορροπίας σε υδατικά συστήματα περιλαμβάνει 3 μορφές του υδατικού Si, συγκεκριμένα τα  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  και  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$ . Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής ενσωματώθηκαν στη βάση του Visual Minteq δεδομένα ισορροπίας για τον σχηματισμό έξι μορφών

πολυμερισμού του Si στην υδατική φάση, οι οποίες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 18).

**Πίνακας 18.** Ισορροπίες σχηματισμού πολυμερών Si στην υδατική φάση (Sjöberg, 1996).

Ισορροπίες σχηματισμού πολυμερών	Σταθερές σχηματισμού (logβ)
$2\text{Si}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O}$	1.2
$2\text{Si}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-7.75
$2\text{Si}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{-2} + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-18.00
$3\text{Si}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{-3} \text{ (linear)} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	-25.40
$3\text{Si}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{-3} \text{ (cyclo)} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	-26.43
$4\text{Si}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_4^{-4} + 4 \text{H}^+ + 8 \text{H}_2\text{O}$	-32.81

Το ποσοστό συμμετοχής της κάθε μορφής στο διάλυμα προσδιορίστηκε συναρτήσει του pH για ολική συγκέντρωση 5 mM Si και θερμοκρασία 22°C και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Διαπιστώνεται ότι μέχρι pH 8 επικρατούν στο διάλυμα μόνον δύο μορφές πυριτικών, το μονομερές αδιάστατο πυριτικό οξύ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , το οποίο αντιπροσωπεύει το 94%, και το διμερές  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ , το οποίο αντιπροσωπεύει το 6% (Σχήμα 71). Όλες οι άλλες μορφές εμφανίζονται στα πιο αλκαλικά pH.

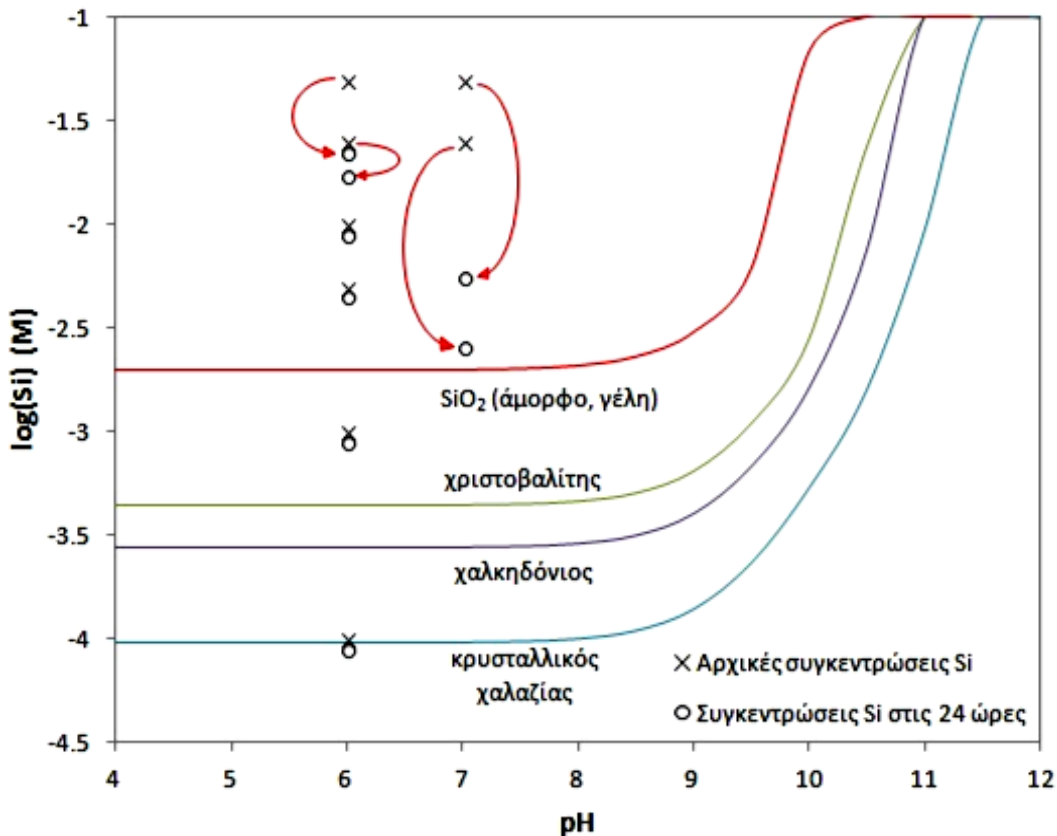


**Σχήμα 71.** Χημική κατ' είδος κατανομή του Si στην υδατική φάση σε συνάρτηση με το pH για T=22°C, εκφρασμένη σε % ποσοστά (Visual Minteq v.3.1).

### 6.3.4.2 Πιθανές καταβυθίσεις στερεών φάσεων Si

Υπάρχουν 4 χαρακτηριστικά πολύμορφα του  $\text{SiO}_2$ , τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν από υδατικά διαλύματα πυριτικών, το άμορφο  $\text{SiO}_2$ , ο χριστοβαλίτης (cristobalite), ο χαλκηδόσιος (chalcedony) και ο χαλαζίας (quartz). Οι καμπύλες διαλυτότητας τους σε συνάρτηση με το pH υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual Minteq και απεικονίζονται στο **Σχήμα 72**. Όπως φαίνεται στο σχήμα η καταβύθιση λαμβάνει χώρα στα όξινα pH, ενώ όσο αυξάνεται το pH προς την αλκαλική περιοχή αρχίζει η διαλυτοποίηση των πυριτικών φάσεων.

Στο διάγραμμα σημειώνονται και οι συγκεντρώσεις του Si που χρησιμοποιήθηκαν στα διαλύματα κατά τη διαδικασία επίστρωσης σε pH 6 και pH 7. Δίνονται οι αρχικές τιμές καθώς και οι τελικές συγκεντρώσεις μετά από 24 ώρες κατεργασίας. Όπως είναι φανερό, τα διαλύματα που περιείχαν 50, 25, 10 και 5 mM Si ήταν υπέρκορα ως προς όλες τις πιθανές κρυσταλλικές φάσεις του  $\text{SiO}_2$ . Το διάλυμα επίστρωσης με 1 mM Si ήταν υπέρκορο ως προς το χριστοβαλίτη (cristobalite), χαλκηδόσιο (chalcedony) και χαλαζία (quartz). Τελικά, η χαμηλότερη συγκέντρωση Si, δηλ. 0.1 mM, ήταν ελαφρώς πάνω από την ισορροπία με το χαλαζία. Τα διαλύματα παραμένουν υπέρκορα ως προς τις αντίστοιχες φάσεις ακόμη και μετά τις 24 ώρες κατεργασίας. Έντονη καταβύθιση παρατηρείται μόνον στα διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 50 και 25 mM, και μάλιστα το φαινόμενο είναι εντονότερο σε pH 7, όπου είχε παρατηρηθεί και μακροσκοπικά η δημιουργία γέλης.



**Σχήμα 72.** Διαλυτότητα στερεών φάσεων  $\text{SiO}_2$  συναρτήσει του pH σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις Si που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών επίστρωσης. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν σε  $T=22^\circ\text{C}$  (Visual Minteq v.3.1).

### 6.3.4.3 Κινητική των καταβυθίσεων

Η διαφορετική εξέλιξη των καταβυθίσεων σε pH 7 και pH 6, υποδεικνύει ότι το pH είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την κινητική του φαινομένου. Η κινητική πολυμερισμού του Si και δημιουργίας άμορφης γέλης είναι ένα φαινόμενο που έχει μελετηθεί συστηματικά κυρίως στα αλκαλικά pH (Bishop and Bear, 1972; Chan, 1989; Tian et al., 2010). Για την εξέλιξη του φαινομένου σε ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο pH υπάρχει μικρότερος αριθμός δημοσιεύσεων, ενώ είναι πολύ περιορισμένες οι εργασίες που περιλαμβάνουν την μαθηματική περιγραφή της κινητικής ενσωματώνοντας την επίπτωση του pH. Μεταξύ αυτών μπορεί να αναφερθεί η εργασία του Goto (1956), ο οποίος περιγράφει την κινητική της καταβύθισης με βάση τις εξισώσεις 6-1 και 6-2.

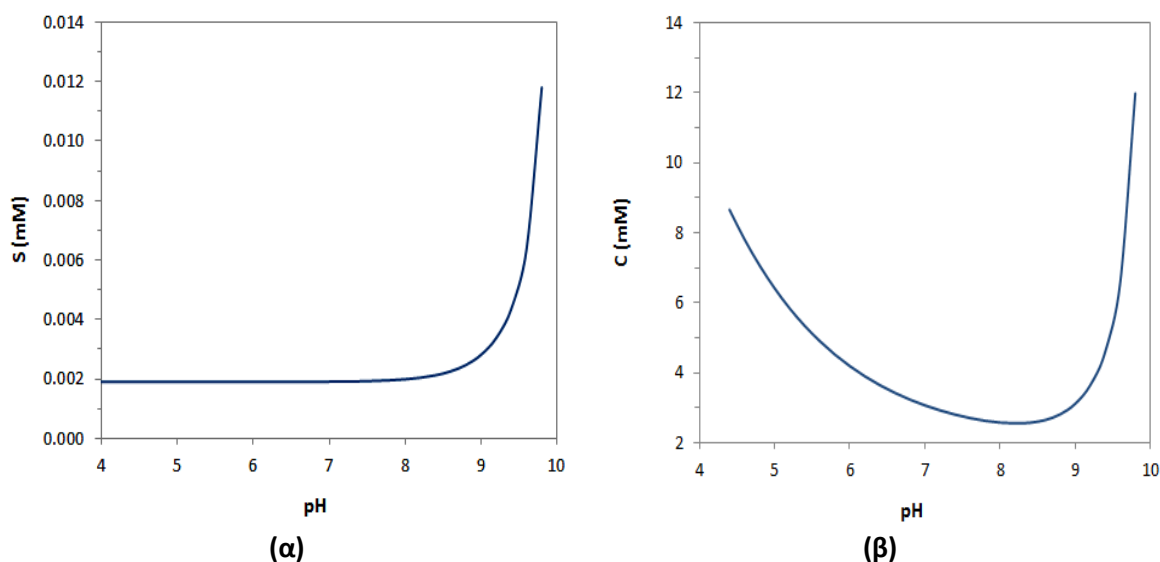
$$-\frac{dC}{dt} = k(C - S)^3 \quad (6-1)$$

$$\log k = 0.593 \cdot \text{pH} - 9.51 \quad (6-2)$$

όπου  $C$  είναι η συγκέντρωση του Si στο διάλυμα σε χρόνο  $t$ ,  $S$  η διαλυτότητα του άμορφου  $\text{SiO}_2$  και  $k$  η σταθερά της αντίδρασης. Η εξίσωση (6-2) δίνει την εξάρτηση του  $k$  από το pH, όταν η σταθερά  $k$  εκφράζεται σε μονάδες  $\text{mM}^2/\text{s}$ . Σε ολοκληρωμένη μορφή η εξίσωση (6-2) αντιστοιχεί στην (6-3).

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{(C - S)^2} - \frac{1}{(C_0 - S)^2} \right) = kt \quad (6-3)$$

Οι εξισώσεις (6-2) και (6-3) χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί η αναμενόμενη συγκέντρωση Si στο διάλυμα μετά από 24 ώρες συναρτήσει του pH, από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης  $C_0=50 \text{ mM}$  (Σχήμα 73β). Η διαλυτότητα  $S$  του άμορφου  $\text{SiO}_2$  συναρτήσει του pH υπολογίστηκε με τη βοήθεια του Visual Minteq (Σχήμα 73α).



**Σχήμα 73.** (α) Διαλυτότητα,  $S$ , άμορφου  $\text{SiO}_2$  συναρτήσει του pH. (β) Υπολογιζόμενη συγκέντρωση Si στο διάλυμα στις 24 ώρες συναρτήσει του pH με βάση την κινητική καταβύθισης του Goto (1956).

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 73(β)** η κινητική εξίσωση του Goto σε συνδυασμό με την θερμοδυναμικά υπολογιζόμενη διαλυτότητα του άμορφου SiO<sub>2</sub> προβλέπει ότι η μέγιστη καταβύθιση εμφανίζεται σε pH περίπου 8.5. Αυτή η τιμή pH μέγιστης καταβύθισης βρίσκεται σε συμφωνία με τις εργασίες των [Brady et al. \(1953\)](#) και [Greenberg and Sinclair \(1955\)](#).

Άλλοι ερευνητές όπως οι [Iler \(1979\)](#) και [Iwasaki et al. \(1954\)](#) αναφέρουν ότι η εντονότερη απομάκρυνση του Si από την υδατική φάση λόγω πολυμερισμού και δημιουργίας γέλης πραγματοποιείται σε ουδέτερο pH, όπως παρατηρήθηκε και στην δική μας εργασία. Πρέπει επίσης να τονισθεί ότι σε όλες τις προαναφερθείσες δημοσιεύσεις μελετήθηκε η καταβύθιση του Si από καθαρά υδατικά διαλύματα, ενώ στην παρούσα εργασία υπάρχουν αιωρήματα σιδηροπυρίτη. Η παρουσία του σιδηροπυρίτη επηρεάζει την σύσταση της υδατικής φάσης, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να προσφέρει θέσεις ετερογενούς πυρήνωσης, επιδρώντας με πολλαπλούς τρόπους στην εξέλιξη της καταβύθισης.

### 6.3.5 Αναλύσεις με SEM/EDS

#### 6.3.5.1 pH 7 με διαφορετικές συγκεντρώσεις Si

Η κατεργασία των δειγμάτων από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) με διαλύματα 5, 10 και 25 mM Si, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.1 M σε pH 7 για 24 ώρες είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους FeS<sub>2</sub>, όπου δεν ανιχνεύθηκε Si σε όλες τις θέσεις. Οι μικροφωτογραφίες από το SEM και οι μικροαναλύσεις με χρήση EDS από την επιφάνεια αντιπροσωπευτικών κόκκων παρουσιάζονται παρακάτω (**Εικόνα 46**).

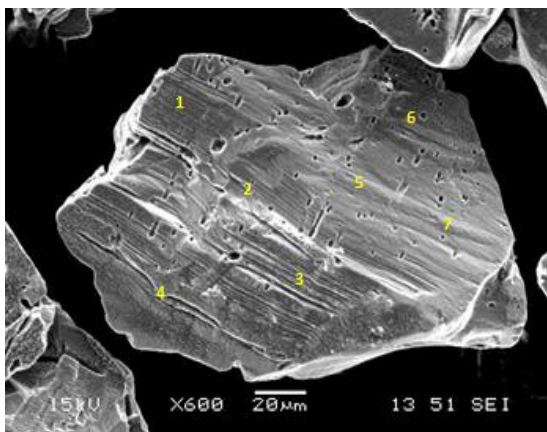
Από τα αποτελέσματα των σημειακών μικροαναλύσεων με EDS στην οξειδωμένη επιφάνεια κόκκου FeS<sub>2</sub> κατεργασμένου με 5 mM Si διαπιστώθηκε ότι δεν ανιχνεύεται Si σε κάθε σημείο. Πιο αναλυτικά, το εύρος ατομικού ποσοστού O προσδιορίστηκε 9.5-31.6% και του Si μεταξύ 0.0 και 0.87% σε κόκκο σιδηροπυρίτη (**Εικόνα 46α**).

Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διαλελυμένου Si στο διάλυμα επίστρωσης από 5 σε 10 mM, η σημειακή μικροανάλυση έδειξε ότι εξακολουθούν να υπάρχουν σημεία, όπου δεν ανιχνεύθηκε Si παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση Si στο διάλυμα επίστρωσης διπλασιάστηκε. Ωστόσο, στα υπολοιπα σημεία παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού συμμετοχής Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια σε σύγκριση με τις αναλύσεις σε κόκκους κατεργασμένους με 0.1 mM Si. Πιο συγκεκριμένα, το ατομικό ποσοστό του Si κυμάνθηκε σε εύρος από 0.0 έως 1.8%, ενώ του O κυμάνθηκε μεταξύ 16.1 και 25.9%. Επίσης, να επισημανθεί ότι μέρος των διαλυσιγενών οπών πιθανόν συνδέεται με την οξειδωτική δράση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Εικόνα 46β**).

Για τις δοκιμές επίστρωσης με διάλυμα επίστρωσης αρχικής συγκέντρωσης ίσης με 25 mM Si, το ατομικό ποσοστό του Si κυμάνθηκε σε εύρος 1.3-2.3% και το ατομικό ποσοστό του O σε εύρος 27.4-33.2%. Στην επιφάνεια του κόκκου παρατηρήθηκε η παρουσία γωνιωδών σωματιδίων ως αποτέλεσμα της καταβύθισης του SiO<sub>2</sub>, δεδομένου ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτίου στην υδατική φάση προκάλεσε την εντονότερη καταβύθισή του σε σύγκριση με τις διενεργηθείσες δοκιμές με 5 και 10 mM Si (**Εικόνα 46γ**).

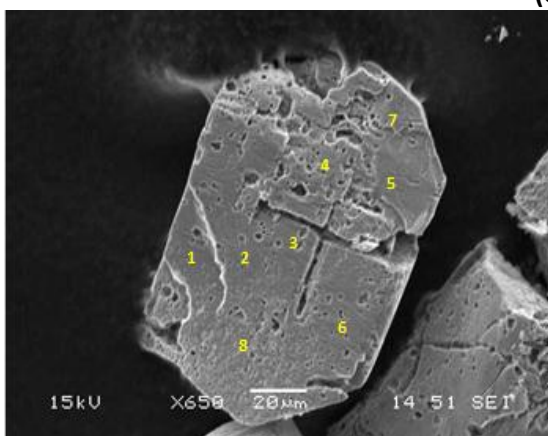
Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλελυμένου Si από 25 σε 50 mM έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας του Si στην επιφανειακή δομή, καθώς και την εμφάνιση συσσωματωμάτων SiO<sub>2</sub>, όπως ήδη έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα (**Εικόνα 42**).





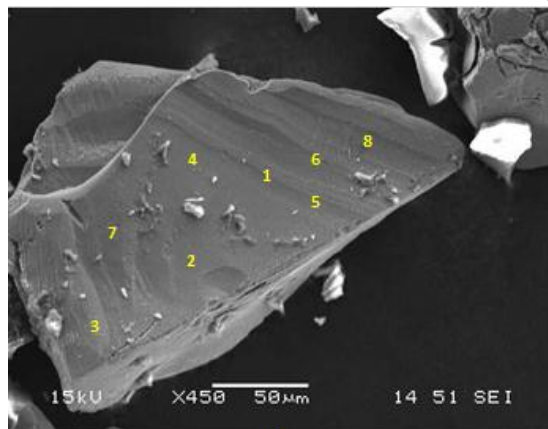
Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	27.93	29.25	29.06	31.59	26.5	9.51	13.99
Si K	0.18	0.00	0.67	0.32	0.87	0.26	0.11
S K	40.28	47.33	47.04	45.12	48.54	62.77	59.46
Fe K	31.61	23.43	23.24	22.98	24.09	27.45	26.43
Totals	100.00						

(α)



Element	Atomic%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O K	20.79	23.86	25.86	25.53	16.39	19.13	20.71	16.06
Si K	0.42	0.15	0.00	1.40	0.52	0.47	0.69	1.77
S K	54.93	51.86	43.18	42.63	58.50	54.80	53.68	48.90
Fe K	23.87	24.12	30.95	30.44	24.59	25.59	24.91	33.27
Totals	100.00							

(β)



Element	Atomic%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O K	30.12	32.87	33.2	29.26	31.18	29.89	35.13	27.42
Si K	1.68	1.84	1.77	1.30	1.41	1.81	1.59	2.30
S K	44.10	41.38	44.02	45.91	43.87	44.87	40.72	45.52
Fe K	24.09	23.92	21.02	23.52	23.54	23.43	22.56	24.76
Totals	100.00							

(γ)

**Εικόνα 46.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα  $H_2O_2$  0.1 M και Si α) 5 mM, β) 10 mM και γ) 25 mM σε pH 7.

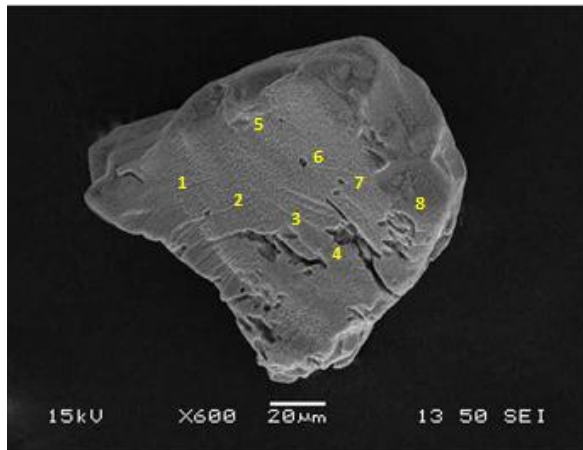
### 6.3.5.2 pH 6 με διαφορετικές συγκεντρώσεις Si

Η ανάλυση με SEM/EDS σε κόκκους σιδηροπυρίτη από δείγματα που κατεργάστηκαν με διαλύματα 0.1, 1, 5, 10, 25 mM και 50 mM Si, 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 6 για συνολικό χρόνο 24 ωρών έδειξε ότι η χημική σύνθεση των χημικά τροποποιημένων επιφανειών επηρεάζεται από τη σύσταση του διαλύματος επίστρωσης, με το οποίο πραγματοποιείται η κατεργασία. Τα αποτελέσματα των σημειακών μικροαναλύσεων με χρήση EDS σε συνδυασμό με τις εικόνες SEM, παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες (**Εικόνα 47**, **Εικόνα 48**).

Η κατεργασία των κόκκων σιδηροπυρίτη με διάλυμα επίστρωσης, που αρχικά περιέχει 0.1 mM Si, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό καλύμματος, όπου σε αρκετά σημεία των εξεταζόμενων επιφανειών δεν ανιχνεύθηκε Si. Κατά τη σημειακή μικροανάλυση με EDS διαπιστώθηκε η παρουσία οξειδωμένων φάσεων με το ατομικό ποσοστό του O να κυμαίνεται από 1.69 έως 34.42%. Το ατομικό ποσοστό του Si ανιχνεύθηκε σε εύρος μεταξύ 0.0 και 2.18% (**Εικόνα 47α**). Στα δείγματα στα οποία εφαρμόστηκε κατεργασία με διαλύματα επίστρωσης 1 mM Si, το ποσοστό συμμετοχής του Si προσδιορίστηκε από 0.10 έως 1.20%, ενώ το εύρος αναλύσεων του O ήταν 16.2-35.4% (**Εικόνα 47β**). Στο κατεργασμένο δείγμα με 5 mM Si υπήρχαν σημεία όπου δεν ανιχνεύθηκε Si. Το O κυμάνθηκε σε εύρος 4.9-35.8% και το Si σε εύρος 0.0-2.3% (**Εικόνα 47γ**).

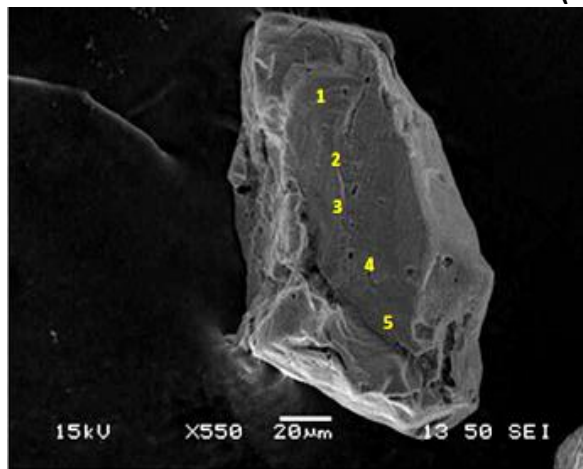
Η ανάλυση των κατεργασμένων κόκκων με διάλυμα 10 mM Si έδειξε και πάλι την παρουσία σημείων με μηδενική συμμετοχή του Si. Το εύρος του ατομικού ποσοστού για το Si ήταν 0.0-2.1%, ενώ το οξυγόνο κυμάνθηκε από 5.9% έως 28.5% (**Εικόνα 48α**). Η ανάλυση αντιπροσωπευτικού κόκκου FeS<sub>2</sub> κατεργασμένου με διάλυμα 25 mM Si έδειξε ότι τα ατομικά ποσοστά του Si και του O κυμάνθηκαν σε εύρος 0.0-2.5% και 11.2-42.4%, αντίστοιχα (**Εικόνα 48β**). Στο πιο πυκνό διάλυμα επίστρωσης, δηλ. 50 mM Si, διαπιστώθηκε ότι το ατομικό ποσοστό του Si στην επιφάνεια καλύπτει εύρος μεταξύ 0.0 και 12.4% και το ποσοστό του O από 11.7% έως 40.6% (**Εικόνα 48γ**). Η αύξηση αυτή ως προς τη συμμετοχή του Si στην επίστρωση οφείλεται και στον εντονότερο πολυμερισμό και στην ταχύτερη καταβύθιση του Si, όπως έχει περιγραφεί ήδη σε προηγούμενη ενότητα της διδακτορικής διατριβής (**βλ. ενότητα 6.3.2**).





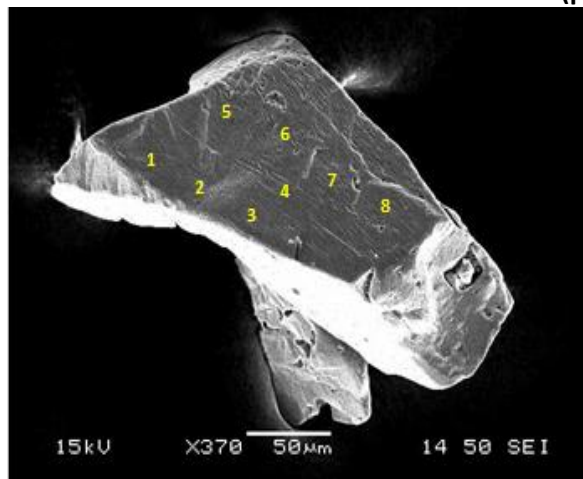
Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	8.49	3.98	8.76	9.97	34.42	17.13	1.69
Si K	0.00	0.20	0.50	0.68	2.18	0.01	1.51
S K	51.75	67.04	56.52	55.52	45.60	53.57	67.09
Fe K	39.76	28.79	34.22	33.83	17.81	29.29	29.70
Totals	100.00						

(α)



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	35.36	34.59	16.17	18.14	17.75
Si K	0.10	1.20	0.82	0.38	1.02
S K	48.55	40.26	53.67	59.30	55.86
Fe K	15.99	23.94	29.35	22.17	25.37
Totals	100.00				

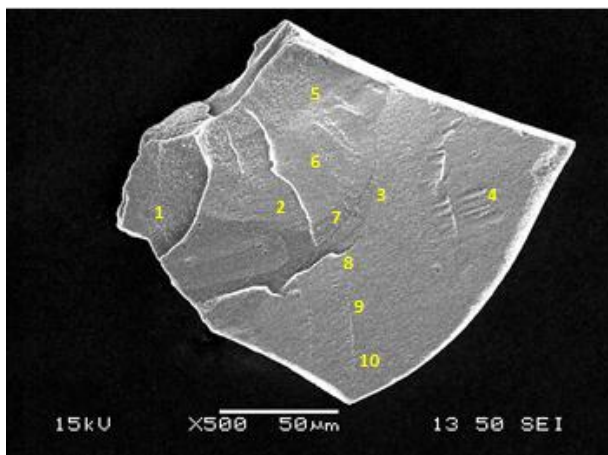
(β)



Element	Atomic%									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O K	24.98	23.76	5.92	24.18	28.49	32.91	8.03	19.52	18.98	11.31
Si K	0.37	1.35	1.50	0.41	3.98	0.93	0.00	0.00	2.12	0.67
S K	49.35	54.97	60.11	50.5	45.84	40.24	51.07	55.68	54.93	59.51
Fe K	25.29	19.92	32.47	24.9	21.69	25.92	40.92	24.8	23.97	28.51
Totals	100.00									

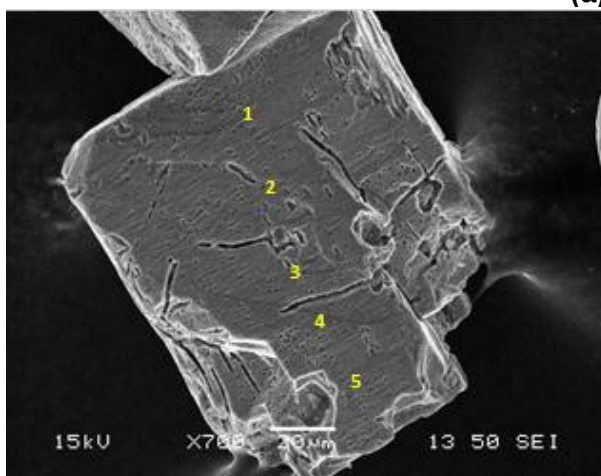
(γ)

**Εικόνα 47.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.1 M και Si α) 0.1 mM, β) 1 mM, γ) 5 mM σε pH 6.



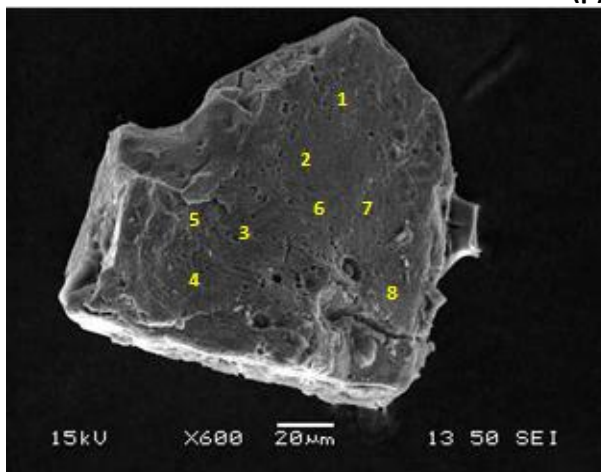
Element	Atomic%									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O K	24.98	23.76	5.92	24.18	28.49	32.91	8.03	19.52	18.98	11.31
Si K	0.37	1.35	1.50	0.41	3.98	0.93	0.00	0.00	2.12	0.67
S K	49.35	54.97	60.11	50.50	45.84	40.24	51.07	55.68	54.93	59.51
Fe K	25.29	19.92	32.47	24.90	21.69	25.92	40.92	24.80	23.97	28.51
Totals	100.00									

(α)



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	23.20	11.17	19.2	42.39	23.5
Si K	0.00	0.00	0.79	2.49	1.11
S K	54.90	54.73	59.73	36.37	59.28
Fe K	21.91	34.10	20.29	18.75	16.11
Totals	100.00				

(β)

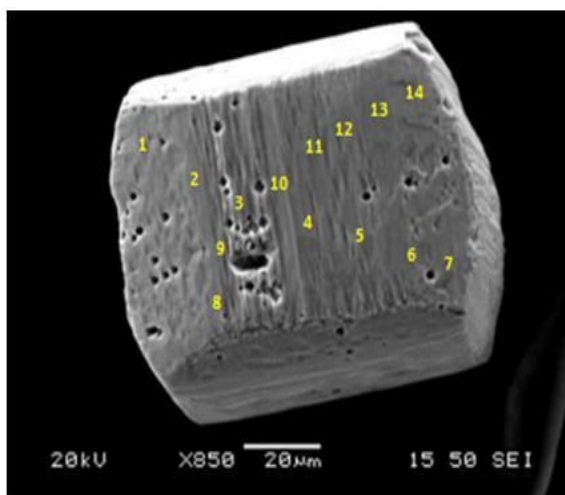


Element	Atomic%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O K	19.22	21.68	29.91	40.61	11.73	26.57	28.09	23.33
Si K	3.75	1.81	3.42	1.91	12.37	6.08	1.40	0.00
S K	48.57	45.58	47.97	34.13	48.35	46.90	35.11	45.21
Fe K	28.46	30.92	18.70	23.35	27.54	20.45	35.40	31.46
Totals	100.00							

(γ)

**Εικόνα 48.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS κόκκων σιδηροπυρίτη στις 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα, που περιέχει 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και Si α) 10 mM, β) 25 mM, γ) 50 mM σε pH 6.

Στην **Εικόνα 49** δίνεται η μικροφωτογραφία SEM και οι αναλύσεις EDS κόκκου σιδηροπυρίτη στον οποίο εφαρμόσθηκε κατεργασία με διάλυμα επίστρωσης 1 mM Si χωρίς την προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Κατά την παρατήρηση δεν διαπιστώθηκε η παρουσία ιδιαίτερων μορφολογικών χαρακτηριστικών. Διαπιστώθηκε η παρουσία οξυγόνου σε όλα τα σημεία αλλά σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά (1.3%-6.5%) σε σύγκριση με αυτά που είχαν υποστεί ταυτόχρονη οξειδωτική διαδικασία με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Η ποσοστιαία συμμετοχή του Si ήταν πολύ χαμηλή και δεν υπερέβαινε το 0.28%. Είναι φανερό ότι για την ανάπτυξη εκτεταμένης πυριτικής επικάλυψης ευνοείται από την παρουσία του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



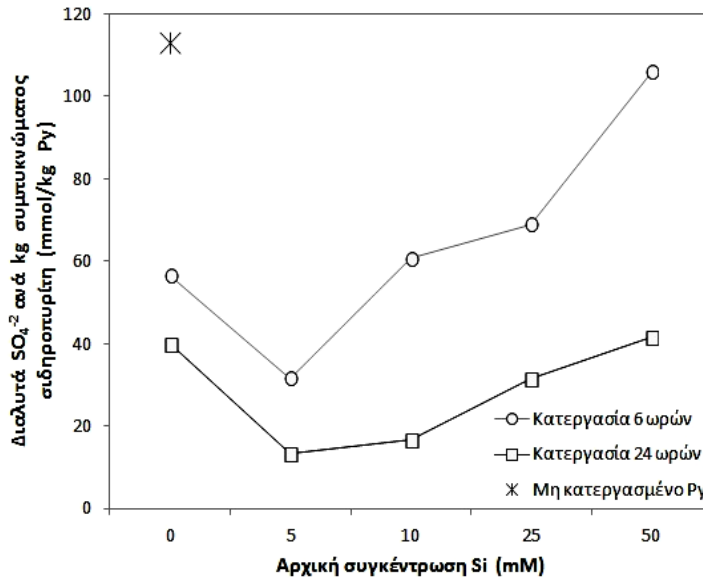
Element	Atomic%													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
O K	5.07	3.30	1.85	4.13	1.35	3.59	6.45	5.75	2.23	2.95	4.10	3.57	1.33	3.38
Si K	0.00	0.09	0.00	0.24	0.02	0.00	0.28	0.11	0.08	0.00	0.19	0.28	0.02	0.18
S K	38.52	57.97	62.36	60.06	62.38	63.01	61.64	44.46	60.96	63.20	62.17	60.36	64.16	62.78
Fe K	56.45	38.64	36.02	35.58	36.25	33.41	31.63	49.68	36.73	33.86	33.53	35.79	34.48	33.65
Totals	100.00													

**Εικόνα 49.** Μικροφωτογραφία SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS κόκκου σιδηροπυρίτη στις 24 ώρες κατεργασίας με πυριτικό διάλυμα (1 mM Si) χωρίς H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 6.

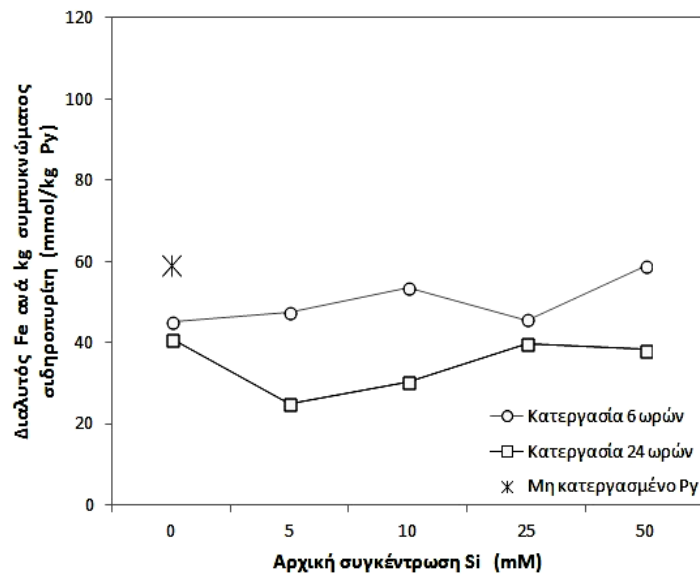
### 6.3.6 Έλεγχος αποτελεσματικότητας των πυριτικών επιστρώσεων

#### 6.3.6.1 Επίστρωση σε pH 7

Στο Σχήμα 74 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης που πραγματοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της πυριτικής επίστρωσης σε pH 7, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης πυρίτιου (Si 0, 5, 10, 25 και 50 mM) και του χρόνου κατεργασίας (6 και 24 ώρες).



(α)



(β)

**Σχήμα 74.** Ποσότητα διαλυτών (α)  $\text{SO}_4^{-2}$  και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py αρχικά κατεργασμένα με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης διαλελυμένου Si σε L/S 100 mL/g και pH 7, συγκριτικά με μη κατεργασμένο Py.

Στο **Σχήμα 74(α)** δίνεται η ποσότητα των θειικών στην υδατική φάση ανά kg Py. Στο φρέσκο μη κατεργασμένο δείγμα Py η κινητοποίηση των  $SO_4$  ήταν ίση με 113 mmol/kg, υψηλότερη σε σύγκριση με όλα τα κατεργασμένα δείγματα. Όσον αφορά την διάρκεια κατεργασίας είναι φανερό ότι αυτή επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της επίστρωσης. Σε όλα τα δείγματα με χρόνο κατεργασίας 6 ωρών διαλυτοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα  $SO_4^{-2}$  από ότι στα δείγματα με χρόνο κατεργασίας 24 ωρών. Μια άλλη παρατήρηση είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Si από 5 σε 50 mM επιδεινώνει την αποτελεσματικότητα της επικάλυψης. Για παράδειγμα η διαλυτοποίηση των θειικών είναι 13 και 42 mmol/kg Py στα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία επί 24 ώρες με 5 και 50 mM, αντίστοιχα.

Το δείγμα που υπέστη οξειδωτική κατεργασία επίστρωσης χωρίς Si (0 mM Si), παρατηρείται ότι δημιουργεί προστατευτικό κάλυμμα μικρότερης αποτελεσματικότητας σε σύγκριση με την πυριτική επικάλυψη στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα η διαλυτοποίηση των θειικών είναι 40 mmol/kg Py στο δείγμα που υπέστη κατεργασία επί 24 ώρες χωρίς Si, έναντι 13 mmol/kg Py παρουσία 5 mM Si.

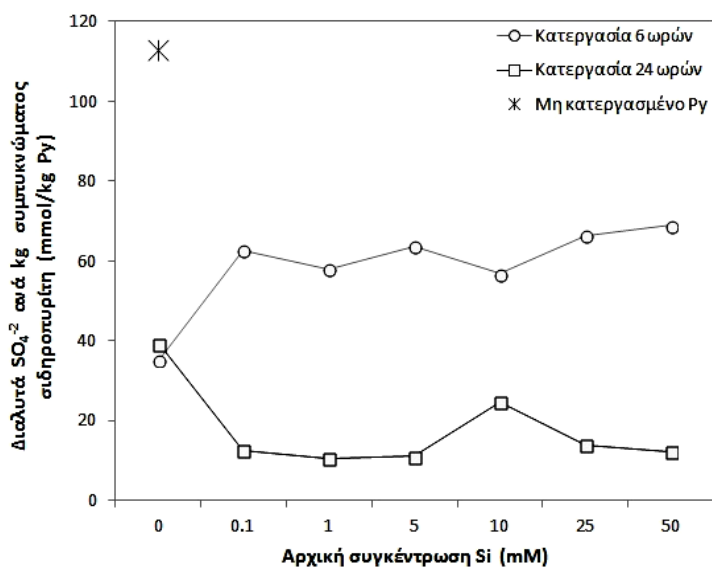
Η διαλυτοποίηση του Fe παρουσιάζεται **Σχήμα 74(β)**. Είναι και πάλι φανερή η θετική επίδραση της αύξησης του χρόνου κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες. Για το δείγμα που υπέστη κατεργασία σε 5 mM Si, η κινητοποίηση του Fe μειώνεται από 47 σε 25 mM όταν αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες.

#### **6.3.6.2 Επίστρωση σε pH 6**

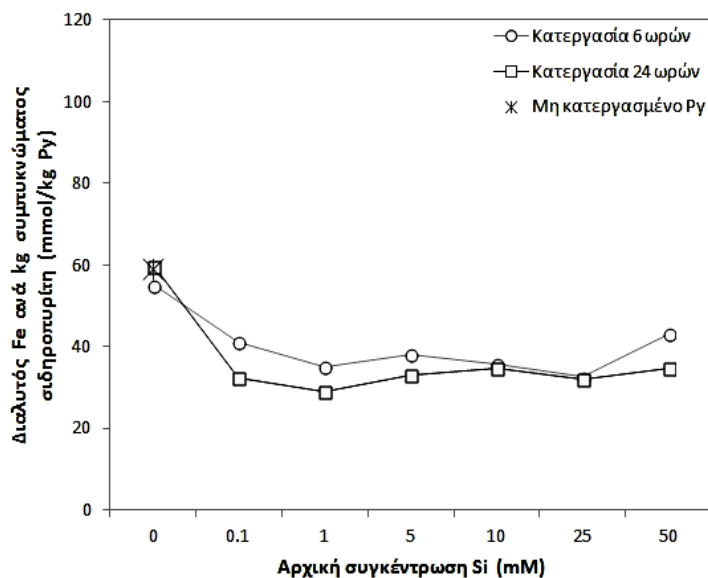
Τα αποτελέσματα των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης στα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία επίστρωσης σε pH 6 απεικονίζονται στο **Σχήμα 75**. Η αύξηση του χρόνου πυριτικής κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες είχε θετική επίδραση ως προς το σχηματισμό σταθερής επίστρωσης γύρω από τους κόκκους  $FeS_2$ , καθώς η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα  $SO_4^{-2}$  μειώθηκε από 56-69 mmol/kg σε 10-25 mmol/kg. Η αύξηση της συγκέντρωσης Si δεν είχε σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της επίστρωσης.

Τα δείγματα Py, που υπέστησαν κατεργασία επί 24 ώρες με  $H_2O_2$  χωρίς Si, παρουσίασαν μεγαλύτερη διαλυτοποίηση θειικών ανιόντων σε σύγκριση με το μη επιστρωμένο  $FeS_2$ , δηλαδή 39 mmol/kg χωρίς Si έναντι 10-25 mmol/kg με Si.

Όσον αφορά τον διαλυτοποίησιμο Fe η αύξηση του χρόνου κατεργασίας είχε λιγότερο έντονη επίδραση (**Σχήμα 75β**).



(α)



(β)

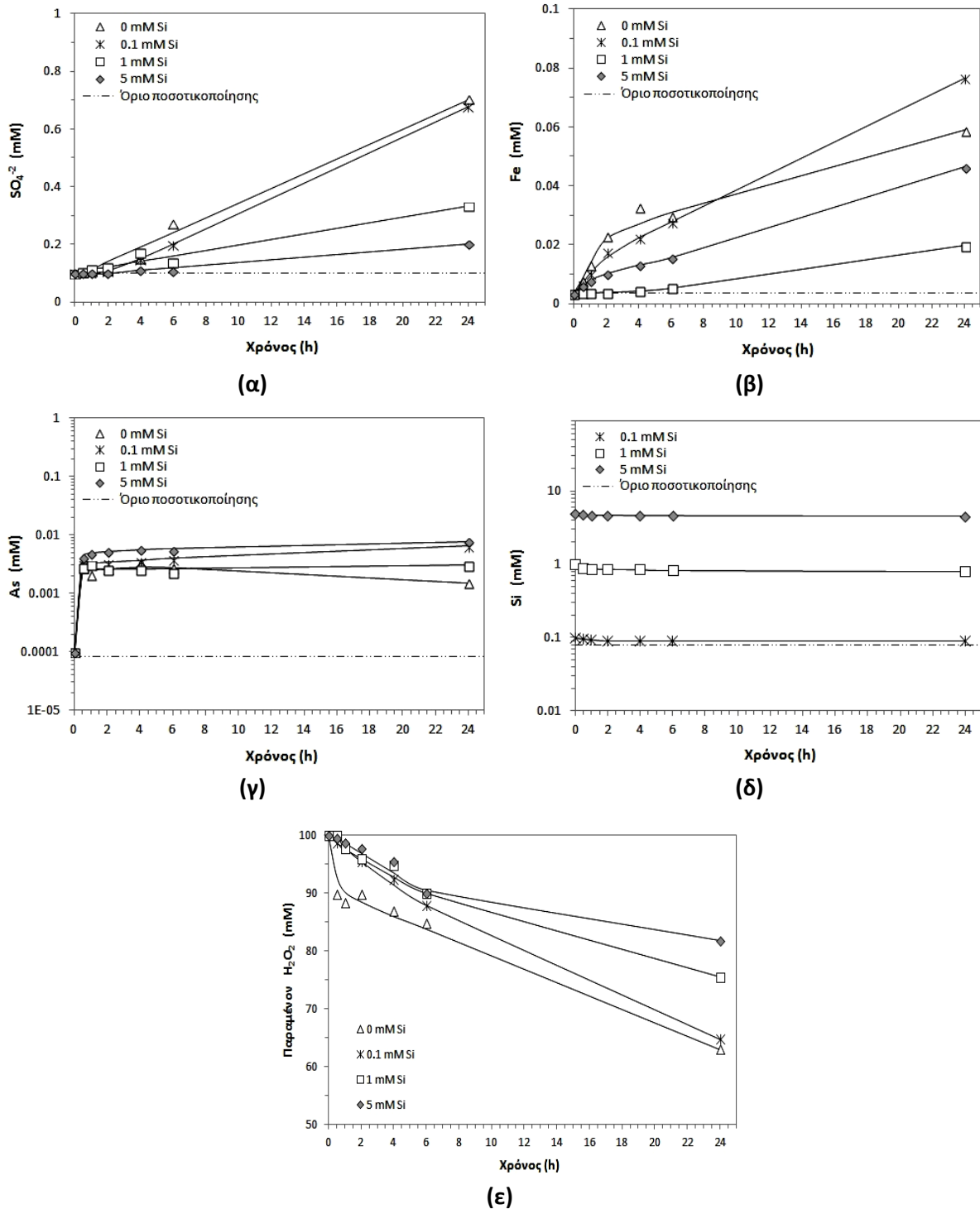
**Σχήμα 75.** Ποσότητα διαλυτών (α)  $\text{SO}_4^{2-}$  και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py αρχικά κατεργασμένα με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης διαλελυμένου Si σε L/S 100 mL/g και pH 6, συγκριτικά με μη κατεργασμένο Py.

## 6.4 Διερεύνηση πυριτικών επιστρώσεων σε αρσеноπυρίτη (AsPy)

### 6.4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του $\text{SiO}_2$ σε pH 6

Αντιπροσωπευτικά δείγματα από το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) υποβλήθηκαν σε κατεργασία με τα διαλύματα πυριτικής επίστρωσης, που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα στην περίπτωση του σιδηροπυρίτη (Py), δηλ. 0.1, 1 και 5 mM Si. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα (-125+75 μm). Επίσης, πραγματοποιήθηκε δοκιμή

αναφοράς υπό την απουσία Si για λόγους σύγκρισης των πειραματικών αποτελεσμάτων. Οι συγκεντρώσεις  $\text{SO}_4^{-2}$ , Fe, As, Si και υπολειμματικού  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 76**.



**Σχήμα 76.** Συγκέντρωση (α)  $\text{SO}_4^{-2}$ , (β) Fe, (γ) As, (δ) Si και (ε) υπολειμματικού  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης του συμπυκνώματος αρσενοπυρίτη (AsPy) σε pH 6.



Η διαλυτοποίηση των θεικών ανιόντων περιορίστηκε κατά την παρουσία Si. Στις 24 ώρες κατεργασίας και για αρχική συγκέντρωση Si στο διάλυμα επίστρωσης ίση με 0.1, 1.0 και 5.0 mM, η απελευθέρωση των  $SO_4^{2-}$  μειώθηκε κατά 3, 52 και 72%, αντίστοιχα, συγκριτικά με τη δοκιμή ελέγχου (0.0 mM Si). Με βάση την συγκέντρωση των θεικών στο διάλυμα υπολογίζεται ότι ο βαθμός οξείδωσης του S στις 24 ώρες κατεργασίας είναι κατ' ελάχιστο 0.67%, 0.64%, 0.32% και 0.19% για 0.0, 0.1, 1.0 και 5.0 M Si, αντίστοιχα (**Σχήμα 76α**).

Η χαμηλότερη διαλυτοποίηση του Fe κατά τη διαδικασία επικάλυψης παρατηρήθηκε στις δοκιμές που διενεργήθηκαν με αρχική συγκέντρωση 1.0 mM Si. Στις 24 ώρες κατεργασίας, η υδατική συγκέντρωση του Fe ήταν 0.020 mM. Υψηλότερη ήταν η διαλυτοποίηση του Fe στις δοκιμές με 0.1 και 5.0 mM Si και προσδιορίστηκε σε 0.077 και 0.046 mM, αντίστοιχα (**Σχήμα 76β**).

Η απελευθέρωση του αρσενικού (As), κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης, παρουσιάζεται στο **Σχήμα 76(γ)**. Στο πείραμα αναφοράς, η συγκέντρωση του διαλελυμένου As στις 24 ώρες είχε την ελάχιστη τιμή, δηλ. 0.0015 mM. Υπό την παρουσία Si στις 24 ώρες, η συγκέντρωση του As ήταν 0.0064, 0.0030 και 0.0077 mM για 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα. Σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, τα επίπεδα του As στην υδατική φάση, π.χ. 0.0015-0.0077 mM, είναι μία τάξη μεγέθους χαμηλότερα από τα επίπεδα του διαλελυμένου Fe, 0.020-0.077 mM και δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερα από τα  $SO_4^{2-}$ , 0.20-0.68 mM. Στο συμπύκνωμα αρσενοπυρίτη (AsPy), οι μοριακοί λόγοι των στοιχείων As/Fe/S είναι 0.19/0.63/1.00 (**Πίνακας 12, ενότητα 4.2.2**). Αυτό δείχνει ότι η μεγαλύτερη ποσοτήτα του οξειδωμένου As καταβυθίζεται με το Fe, ενώ το οξειδωμένο S παραμένει στην υδατική φάση. Πιθανές ορυκτολογικές φάσεις του Fe και του οξειδωμένου As είναι ο σκοροδίτης (scorodite,  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ), όταν ο σίδηρος βρίσκεται στη τρισθενή του βαθμίδα και ο συμπλεσίτης (symplesite,  $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), όταν ο σίδηρος είναι δισθενής. Επίσης, τα ιόντα του αρσενικού είναι πιθανόν να προσροφώνται στα οξυ-υδροξείδια του Fe ([Aacharya et al., 2012](#); [Burton et al., 2009](#); [Dixit and Hering, 2003](#)).

Παρά το γεγονός ότι η προσθήκη του Si στο διάλυμα επίστρωσης δεν σταματά την καταβύθιση του As με το Fe, υπάρχουν ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ των ιόντων πυριτίου και των αρσενικικών ιόντων. Κάτι τέτοιο αντικατοπτρίζεται σαφώς στα πειραματικά αποτελέσματα, όπου τα υψηλότερα επίπεδα As μετρήθηκαν στα διαλύματα που περιείχαν Si. Οι διαλυτοποιηθείσες ποσότητες As είναι μεγαλύτερες υπό την παρουσία Si, συγκριτικά με τη δοκιμή ελέγχου, γιατί τα πυριτικά ιόντα σχηματίζουν πολυμερή και σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complexes) στην οξειδωμένη επιφάνεια του κόκκου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ρόφηση ιόντων As και αυτά να παραμένουν εν διαλύσει. Η ανταγωνιστική δράση μεταξύ του Si και του As έχει ευρέως συζητηθεί από αρκετούς ερευνητές, οι οποίοι μελετούν τη προσρόφηση του As σε οξυ-υδροξείδια του Fe ([Meng et al., 2000](#); [Swedlund and Webster, 1999](#); [Waltham and Eick, 2002](#); [Zeng, 2003](#)).

Η εξέλιξη του Si συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 76(δ)**. Στις 24 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση του Si στην υδατική φάση ήταν 0.09, 0.79 και 4.57 mM για τα πειράματα με 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα. Η απομάκρυνση των πυριτικών ιόντων από την υδατική φάση προσδιορίστηκε ίση με 10, 21 και 9% για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα.

Η συγκέντρωση του παραμένοντος υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) στην υδατική φάση κατά τις δοκιμές επίστρωσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 76(ε)**. Υπό την απουσία των πυριτικών ιόντων,



η παραμένουσα ποσότητα του  $H_2O_2$  στο διάλυμα επίστρωσης αντιστοιχεί στο 63% της αρχικής ποσότητας. Υπό την παρουσία του 0.1, 1 και 5 mM Si, το παραμένον  $H_2O_2$  στην υδατική φάση αντιστοιχεί σε 65%, 76% και 82%, αντίστοιχα. Και σε αυτά τα πειράματα επίστρωσης, δεν διαπιστώθηκε στοιχειομετρική αντιστοίχιση μεταξύ της κατανάλωσης  $H_2O_2$  και της οξειδωμένης ποσότητας  $FeS_2$ , όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση τη διαλυτοποίηση των θειικών ανιόντων.

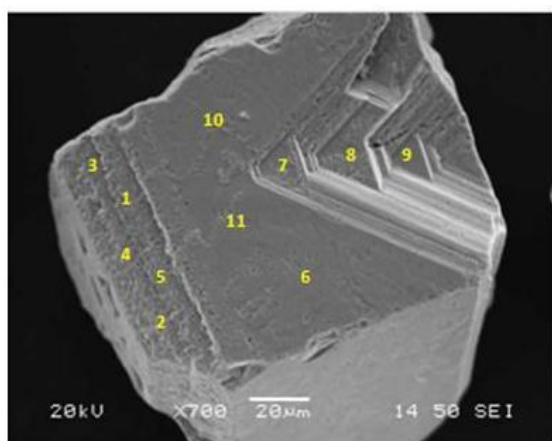
#### 6.4.2 Αναλύσεις με SEM/EDS

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (**βλ. ενότητα 4.2.4**), το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) αποτελείται από κόκκους αρσеноπυρίτη ( $FeAsS$ ) και αρσενικούχου σιδηροπυρίτη ( $As-FeS_2$ ). Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές αναλύσεις από αντιπροσωπευτικούς κόκκους αρσеноπυρίτη, μετά την κατεργασία του με πυριτικά διαλύματα επίστρωσης για 24 ώρες, παρουσιάζονται ακολούθως (**Εικόνα 50**). Το ατομικό ποσοστό του Si, που ανιχνεύτηκε στις εξεταζόμενες επιφάνειες  $FeAsS$  και  $As-FeS_2$ , ήταν σαφώς μικρότερο σε σύγκριση με τις σημειακές αναλύσεις σε κόκκους  $FeS_2$  (συμπύκνωμα Py) κατεργασμένους υπό τις ίδιες συνθήκες επίστρωσης.

Η μικροανάλυση EDS σε κόκκο  $FeAsS$ , που υποβλήθηκε σε κατεργασία με 0.1 mM Si, έδειξε ότι το ατομικό ποσοστό του Si κυμάνθηκε από 0.10 έως 0.97% και του O μεταξύ 13.74 και 27.15% (**Εικόνα 50α**). Η κατεργασία με διάλυμα επίστρωσης αρχικής συγκέντρωσης 1.0 mM Si είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό επίστρωσης, στην οποία το μέγιστο ατομικό ποσοστό του Si ήταν 1.06% και το ατομικό ποσοστό του O κυμάνθηκε μεταξύ 14.36 και 25.36% (**Εικόνα 50β**). Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του Si (δηλ. 5.0 mM) στο διάλυμα επίστρωσης, διαπιστώθηκε αύξηση της ποσοστιαίας συμμετοχής του Si στην οξειδωμένη επιφάνεια. Το μέγιστο ατομικό ποσοστό του Si που ανιχνεύθηκε ήταν 1.43%. Επιπλέον διαπιστώθηκε και η ύπαρξη σημείου, στο οποίο δεν ανιχνεύθηκε Si με το EDS. Το ατομικό ποσοστό του O κυμάνθηκε από 19.80 έως 41.88% (**Εικόνα 50γ**).

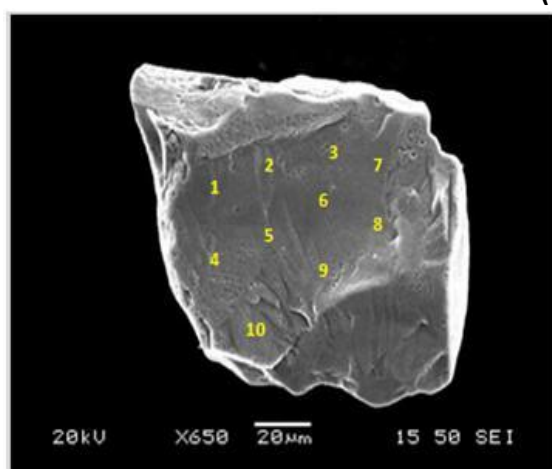
Μελετήθηκαν επίσης αντιπροσωπευτικοί κόκκοι  $As-FeS_2$  του συμπυκνώματος AsPy μετά την κατεργασία τους με πυριτικά διαλύματα επίστρωσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 51**. Η κατεργασία με διάλυμα 0.1 mM Si είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μερικής πυριτικής επικάλυψης. Στη μελετηθείσα οξειδωμένη επιφάνεια, το ατομικό ποσοστό Si κυμαίνονταν σε εύρος 0.0-0.23%, ενώ του O 13.16-25.25% (**Εικόνα 51α**). Σε κόκκο  $As-FeS_2$  κατεργασμένο με 1.0 mM Si το ατομικό ποσοστό του Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια κυμάνθηκε μεταξύ 0.10 και 0.96%, ενώ του O κυμάνθηκε από 10.20 έως 24.86% (**Εικόνα 51β**). Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του Si από 1.0 σε 5.0 mM δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αλλαγή ως προς την επιφανειακή μορφολογία των κόκκων, ενώ εξακολουθεί να υφίσταται η ποσοτική ανομοιογένεια στην επιφανειακή χημική σύσταση ως προς το Si. Από την ανάλυση της επιφάνειας προέκυψε ότι το ατομικό ποσοστό του Si και του O κυμάνθηκε σε εύρος 0.21-0.94% και 14.97-31.40%, αντίστοιχα (**Εικόνα 51γ**).

Επισημαίνεται επίσης ότι σε ορισμένα σημεία των κατεργασμένων κόκκων  $As-FeS_2$  μετρήθηκαν ατομικά ποσοστά As από 1.1% μέχρι και 1.8%, που υπερβαίνουν την σύσταση των μη κατεργασμένων κόκκων (0.5%-0.9 %, **βλ. ενότητα 4.2.4**). Αυτό αποτελεί ένδειξη συμμετοχής του As στα στερεά της επίστρωσης.



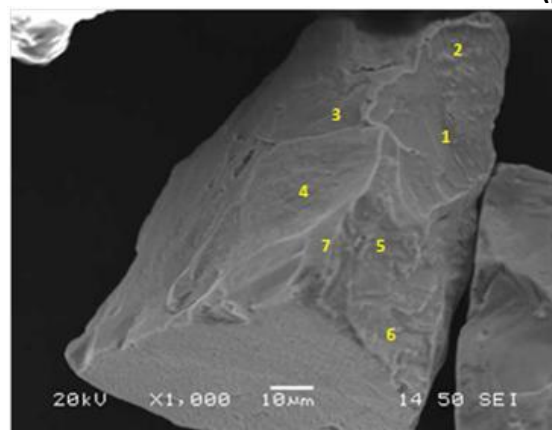
Element	Atomic%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O K	14.58	18.19	14.65	27.15	18.17	13.74	17.96	21.59	19.31	20.53	15.49
Si K	0.97	0.42	0.19	0.77	0.97	0.45	0.12	0.09	0.16	0.12	0.23
S K	22.91	23.11	22.75	20.80	26.05	30.73	29.40	27.44	29.77	28.77	29.99
Fe K	43.24	38.27	43.26	32.96	35.40	29.98	29.76	27.75	28.01	27.27	29.11
As L	18.30	20.01	19.15	18.32	19.42	25.10	22.72	23.14	22.75	23.31	25.18
Totals	100.00										

(α)



Element	Atomic%									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O K	19.48	17.12	20.88	20.79	18.27	14.36	20.65	17.52	25.36	15.16
Si K	0.06	0.43	0.68	0.13	0.64	0.27	0.35	0.65	1.06	0.21
S K	30.06	30.98	28.95	31.29	26.97	31.95	27.31	28.45	27.51	28.73
Fe K	27.97	27.45	25.47	22.95	34.06	29.37	29.85	31.14	23.94	34.67
As L	22.42	24.02	24.02	24.84	20.07	24.04	21.84	22.24	22.13	21.23
Totals	100.00									

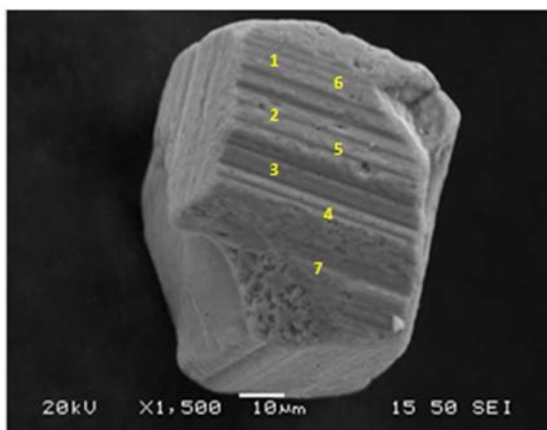
(β)



Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	29.24	19.8	23.06	26.22	27.16	41.88	37.49
Si K	0.38	0.73	0.50	0.00	0.39	1.43	0.39
S K	26.69	29.48	29.42	28.86	28.85	22.12	21.9
Fe K	21.35	27.01	24.00	20.65	21.05	16.86	20.59
As L	22.35	22.97	23.02	24.27	22.54	17.66	19.62
Totals	100.00						

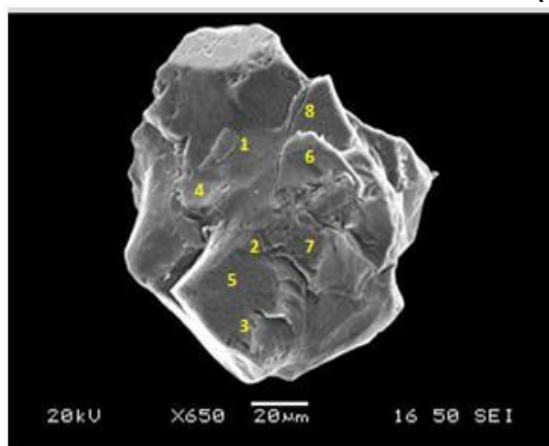
(γ)

**Εικόνα 50.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους FeAsS μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα, που περιέχει 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και (α) 0.1 mM, (β) 1 mM και (γ) 5 mM Si.



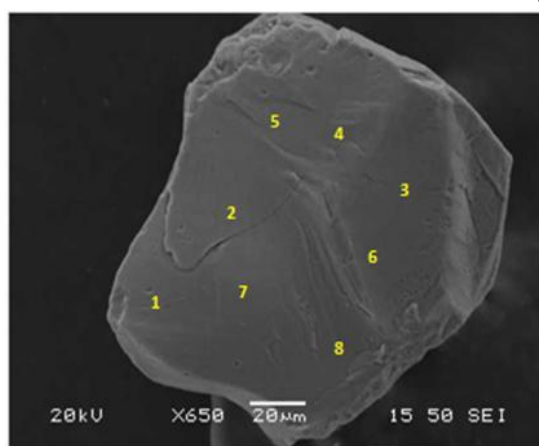
Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	17.24	13.16	18.06	13.96	18.12	25.25	20.02
Si K	0.16	0.14	0.06	0.00	0.23	0.16	0.00
S K	55.43	57.69	54.27	57.33	53.69	47.74	52.09
Fe K	26.55	28.37	27.15	28.25	27.69	26.44	27.33
As L	0.62	0.63	0.46	0.46	0.28	0.41	0.59
Totals	100.00						

(α)



Element	Atomic%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O K	24.59	24.86	10.20	11.19	12.67	12.66	21.97	20.77
Si K	0.66	0.25	0.10	0.16	0.14	0.20	0.19	0.96
S K	41.41	40.00	59.27	59.67	58.12	58.18	53.01	33.74
Fe K	32.83	34.65	30.08	28.77	28.53	28.31	24.15	43.02
As L	0.51	0.24	0.32	0.21	0.55	0.62	0.69	1.51
Totals	100.00							

(β)



Element	Atomic%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O K	16.85	18.06	15.91	17.03	19.31	14.97	31.40	24.30
Si K	0.47	0.21	0.24	0.67	0.27	0.47	0.94	0.39
S K	54.55	55.04	54.28	52.42	53.44	55.65	42.27	41.27
Fe K	27.37	25.18	28.41	28.67	26.48	28.19	23.61	33.04
As L	0.73	1.51	1.16	1.21	0.50	0.73	1.78	1.00
Totals	100.00							

(γ)

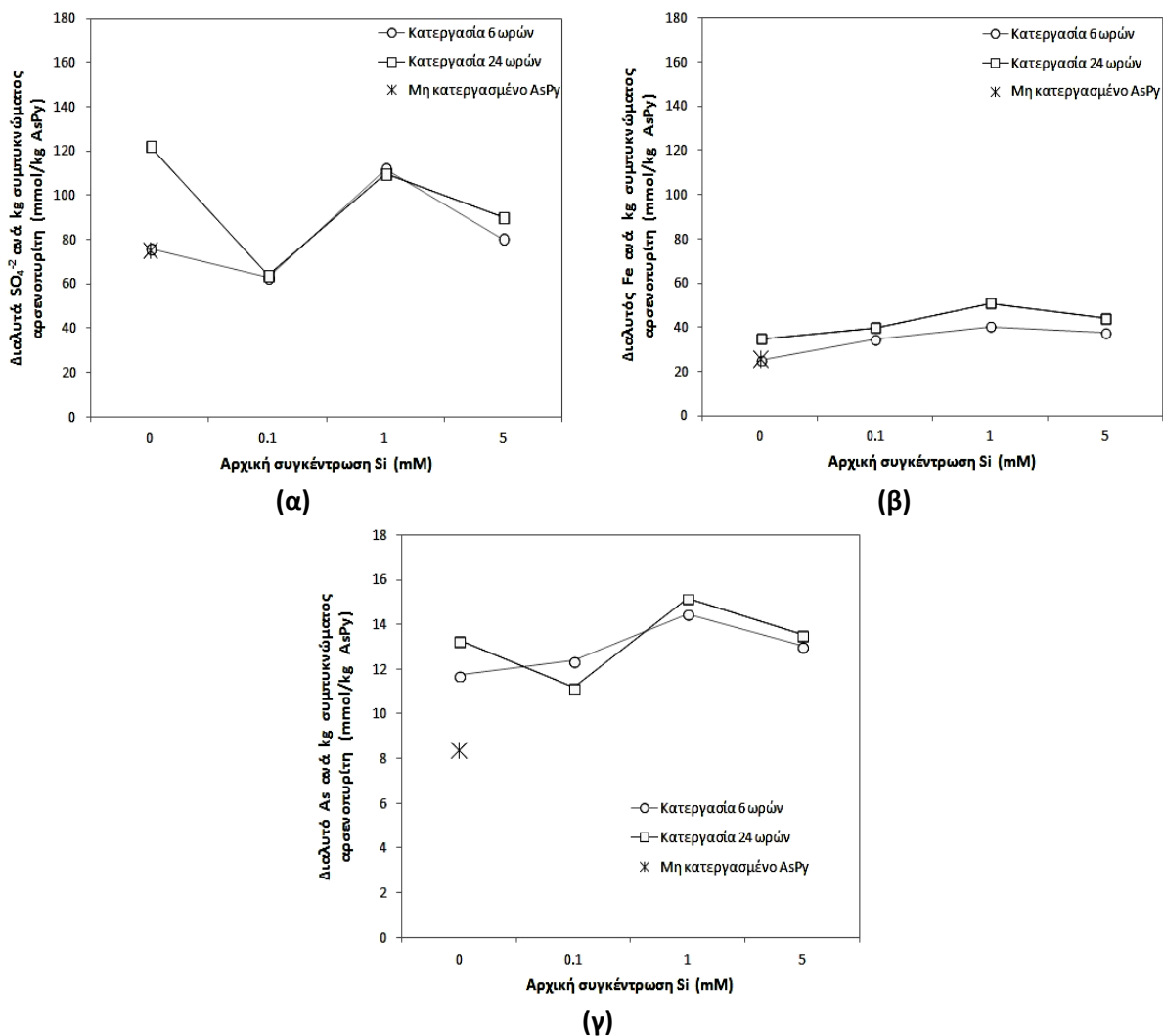
**Εικόνα 51.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους As-FeS<sub>2</sub> μετά από 24 ώρες κατεργασίας με διάλυμα, που περιέχει 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και (α) 0.1 mM, (β) 1 mM και (γ) 5 mM Si.

#### 6.4.3 Έλεγχος αποτελεσματικότητας πυριτικής επίστρωσης σε AsPy

Οι δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα αρσενοπυρίτη (AsPy), έδειξαν ότι τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε κατεργασία πυριτικής επίστρωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτοποίηση SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Fe και As, σε σύγκριση με το δείγμα μη κατεργασμένου AsPy (Σχήμα 77). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών φαίνεται ότι προέρχονται από

τη μερική διαλυτοποίηση του προστατευτικού καλύμματος, πέρα από την οξείδωση και διαλυτοποίηση του θειούχου υποβάθρου. Εντονότερο είναι το φαινόμενο για την περίπτωση του As, όπου στο μη κατεργασμένο δείγμα η διαλυτοποίηση ανέρχεται σε 8 mmol/kg AsPy, ενώ στα κατεργασμένα δείγματα κυμαίνεται από 11 μέχρι 15 mmol/kg (Σχήμα 77γ).

Επίσης φαίνεται ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες δεν βελτιώνει την αποτελεσματικότητα του καλύμματος, αντίθετα απ' ότι είχε παρατηρηθεί στην περίπτωση του συμπυκνώματος Py.



**Σχήμα 77.** Ποσότητα διαλυτών (α)  $SO_4^{2-}$ , (β) Fe και (γ) As στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα AsPy κατεργασμένα με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης Si, συγκριτικά με μη κατεργασμένο AsPy.

### 6.5 Δοκιμές πυριτικών επικαλύψεων επικάλυψης σιδηροπυρίτη (Py) σε στήλες

Στις προηγούμενες ενότητες διαπιστώθηκε ότι μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματική επικάλυψη του σιδηροπυρίτη εφαρμόζοντας κατεργασία σε pH 6 και χρησιμοποιώντας σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Si. Με βάση όμως την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, δηλαδή δοκιμές σε αιωρήματα, προέκυψε ότι χρειάζεται πολύ υψηλή αναλογία υγρού-στερεού, L/S=100 mL/g, για να δημιουργηθεί ικανοποιητική επίστρωση.

Σ' αυτή την ενότητα εξετάστηκε η δυνατότητα δημιουργίας αποτελεσματικής επικάλυψης με ροή του διαλύματος επίστρωσης δια μέσου στήλης των στερεών. Ο στόχος των δοκιμών σε στήλες ήταν η δημιουργία της επίστρωσης σε χαμηλότερους λόγους υγρού-στερεού.

Οι δοκιμές έγιναν μόνον σε δείγμα σιδηροπυρίτη (Py), διότι διαπιστώθηκε ότι η τεχνική της επίστρωσης δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περίπτωση του αρσеноπυρίτη. Χρησιμοποιήθηκε κοκκομετρικό κλάσμα μεγάλου εύρους, -2000+75 μm, αλλά αποφεύχθηκε η χρήση των πιο λεπτομερών σωματιδίων (<75 μm) για να μην προκληθεί έμφραξη των στηλών. Το διάλυμα επίστρωσης περιείχε 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH ρυθμισμένο σε 6 με την προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας HCl, καθώς και 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa. Εξετάστηκαν τέσσερα επίπεδα συγκέντρωσης Si (0, 0.1, 1 και 5mM), τρεις λόγοι L/S (5, 10 και 20 mL/g), καθώς και η διάρκεια του χρόνου κατεργασίας, έως 72 ώρες. Η κάθε στήλη περιείχε περίπου 90 g στερεού και το διάλυμα επίστρωσης διοχετεύονταν με ανοδική ροή 1.2 mL/min και διαρκή ανακυκλοφορία του διαλύματος. Έγιναν συνολικά 10 δοκιμές σε στήλες, τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 19).

**Πίνακας 19.** Χαρακτηριστικά λειτουργίας των στηλών

Παράμετροι δοκιμών			Χαρακτηριστικά στηλών					
L/S	Si	Συνολικός χρόνος κατεργασίας, t	Μάζα Py, M	Ύψος κλίνης, H	Όγκος κλίνης, V <sub>bed</sub>	(α)	(β)	(γ)
						Όγκος Πόρων, V <sub>p</sub>	Χρόνος επαφής κενής κλίνης, EBCT	Πραγματικός χρόνος επαφής, τ
(mL/g)	(mM)	(h)	(g)	(cm)	(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> )	(min)	(min)
5	1	72	92.79	7.0	38.01	16.92	31.67	14.10
5	0	72	94.56	7.1	38.55	17.06	32.13	14.22
10	1	48	95.51	7.2	38.82	17.12	32.35	14.26
20	1	48	91.10	7.1	38.28	17.58	31.90	14.65
5	0	48	90.85	7.1	38.55	17.90	32.13	14.92
10	0	48	89.48	7.0	38.17	17.83	31.81	14.86
20	0	48	91.27	7.2	38.99	18.24	32.49	15.20
10	0	48	91.34	7.1	38.28	17.52	31.90	14.60
10	0.1	48	87.11	7.0	38.01	18.21	31.67	15.18
10	5	48	85.64	7.0	38.01	18.54	31.67	15.45

$$(α) V_p = V_{bed} - \frac{M}{\rho_s}$$

$$(β) EBCT = \frac{V_{bed}}{Q} \text{ (Empty bed contact time)}$$

$$(γ) \tau = \frac{V_p}{Q}$$

$\rho_s=4.4 \text{ g/cm}^3$  (σωματιδιακή πυκνότητα),  $Q=1.2 \text{ mL/min}$  (ογκομετρική παροχή)

### 6.5.1 Επίδραση του χρόνου κατεργασίας

Στο **Σχήμα 78** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής που πραγματοποιήθηκε με λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 5 mL/g και συγκεντρώσεις Si 0 και 1 mM. Η εξέλιξη των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στην υδατική φάση απεικονίζεται στο **Σχήμα 78(α)**. Στη δοκιμή ελέγχου (0 mM Si) παρατηρείται αρχικά μία ταχεία αύξηση της συγκέντρωσης SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, έως τα 9 mM, κατά τη διάρκεια των πρώτων 6 ωρών. Στο χρονικό αυτό πλαίσιο (0-6 ώρες), ο μέσος ρυθμός διαλυτοποίησης SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> είναι 1.78 mM

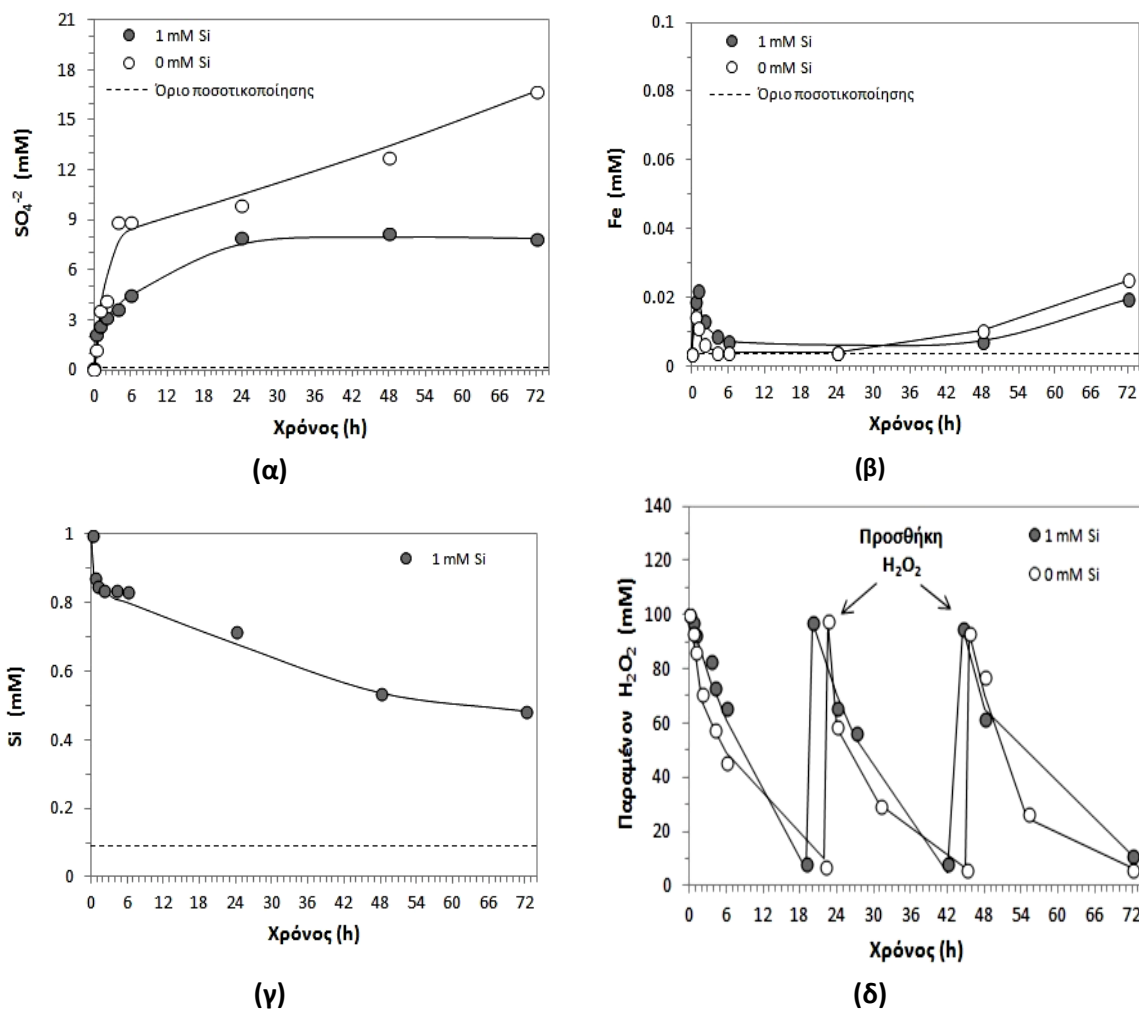
ανά ώρα. Μεταξύ 6 και 72 ωρών, η συγκέντρωση των  $\text{SO}_4^{-2}$  αυξάνει συνεχώς με ένα σταθερό ρυθμό διαλυτοποίησης ίσο με 0.13 mM/h και η τελική μετρούμενη τιμή στο διάλυμα είναι 16.7 mM. Η παρατηρούμενη μείωση ως προς τη διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{-2}$  υποδηλώνει το σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος από οξυ-υδροξείδια του σιδήρου. Υπό την παρουσία των πυριτικών ιόντων στο διάλυμα επίστρωσης, η απελευθέρωση των  $\text{SO}_4^{-2}$  λαμβάνει χώρα με πιο αργό ρυθμό. Κατά τη διάρκεια των πρώτων 6 ωρών, ο μέσος ρυθμός διαλυτοποίησης υπολογίστηκε ίσος με 0.56 mM/h. Στις 24, 48 και 72 ώρες κατεργασίας προσδιορίστηκαν παρόμοιες τιμές ως προς τη συγκέντρωση των  $\text{SO}_4^{-2}$  στην υδατική φάση, η οποία ήταν ίση με ~8 mM, υποδηλώνοντας ότι η περαιτέρω οξείδωση του σιδηροπυρίτη έχει σταματήσει. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα συγκεκριμένα πειράματα επίστρωσης σε στήλες πραγματοποιούνται για λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο 1 g ανά 5 mL, προσδιορίστηκε ότι η ποσότητα του S που απελευθερώνεται ως  $\text{SO}_4^{-2}$  στην υδατική φάση στις 72 ώρες αντιστοιχεί σε 83.5 και 40 mmol ανά kg σιδηροπυρίτη κατά τη χρήση 0 και 1 mM Si, αντίστοιχα. Το ολικό περιεχόμενο S στο δείγμα σιδηροπυρίτη είναι 42.6% και υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε 13306 mmol/kg. Επομένως, ο βαθμός οξείδωσης του ολικού S προς  $\text{SO}_4^{-2}$  στο διάλυμα υπολογίζεται ότι είναι τουλάχιστον 0.63% και 0.30% για 0 και 1 mM Si, αντίστοιχα.

Η συγκέντρωση του Fe στην υδατική φάση, υπό την παρουσία και απουσία Si, είναι πολύ χαμηλή (**Σχήμα 78β**). Η ποσότητα του υδατικού Fe αυξάνει κατά τη διάρκεια της 0.5<sup>ns</sup> και 1<sup>ns</sup> ώρας διεξαγωγής της δοκιμής και η μέγιστη τιμή ήταν 0.014 και 0.022 mM για 1 mM και 0 mM Si, αντίστοιχα. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε μια βαθμιαία μείωση ως προς τη διαλυτοποίηση του Fe έως τη τιμή 0.0041 mM. Τα δείγματα των 24 και 48 ωρών έδειξαν μια μικρή αύξηση του εν διαλύσει Fe έως τη τιμή των 0.0195 και 0.0250 mM για τη δοκιμή επίστρωσης και τη δοκιμή ελέγχου, αντίστοιχα. Στη δοκιμή πυριτικής επίστρωσης, η τάση της συγκέντρωσης των  $\text{SO}_4^{-2}$  αποδεικνύει ότι η οξείδωση σταμάτησε μετά από 24 ώρες. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης του Fe θα μπορούσε να αποδοθεί σε “ξέπλυμα” (wash-out effect), όπου το διάλυμα διερχόμενο από τη σταθερή κλίση του σιδηροπυρίτη (pyrite bed) προκαλεί την απελευθέρωση συμπλόκων σιδήρου χαλαρά δεσμευμένων στην επιφανειακή στοιβάδα των κόκκων. Ενώ η ατομική αναλογία Fe προς S στο σιδηροπυρίτη είναι 1 προς 2 διαπιστώνεται ότι στις πραγματοποιηθείσες δοκιμές ο υδατικός σίδηρος είναι υποστοιχειομετρικός σε σύγκριση με τα υδατικά  $\text{SO}_4^{-2}$ , γεγονός που υποδηλώνει ότι το 99% του οξειδωμένου Fe απομακρύνεται από την υδατική φάση μέσω της καταβύθισης.

Η εξέλιξη του Si απεικονίζεται στο **Σχήμα 78γ**. Όπως φαίνεται από το προαναφερθέν σχήμα, η συγκέντρωση του Si στην υδατική φάση συνεχίζει να μειώνεται ακόμα και μετά τις 24 ώρες, παρά το γεγονός ότι η απελευθέρωση των  $\text{SO}_4^{-2}$  έχει σταματήσει. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η καταβύθιση ή προσρόφηση συμπλόκων Si είναι μία διαδικασία, η οποία συνεχίζεται ακόμα και μετά από τις 24 ώρες. Η καταβύθιση επιβραδύνεται αισθητά μετά τις 48 ώρες και για αυτό το λόγο οι επακόλουθες δοκιμές σε στήλες πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας τις 48 ώρες ως συνολικό χρόνο κατεργασίας.

Η εξέλιξη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) στην υδατική φάση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 78δ**. Η παραμένουσα ποσότητα  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο διάλυμα μειώθηκε συναρτήσει του χρόνου και μετά από 24 ώρες αντιστοιχούσε στο 7.4% της αρχικής ποσότητας στη δοκιμή αναφοράς και στο 8.1% μετά από 19 ώρες κατεργασίας υπό την παρουσία 1 mM Si. Η κατανάλωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  δεν αντιστοιχεί στοιχειομετρικά στην ποσότητα του οξειδωμένου σιδηροπυρίτη, όπως έχει παρατηρηθεί και στις προηγούμενες ενότητες δοκιμών. Ο

απαιτούμενος όγκος από το εμπορικό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (9.8 M) προστίθονταν στα διαλύματα επίστρωσης κάθε 24 ώρες, ούτως ώστε η συγκέντρωση του να φτάσει το επίπεδο του 0.1 M. Οι συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συνεχίστηκαν να μειώνονται με παρόμοια τάση κατά τη διάρκεια της 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> μέρας κατεργασίας.



**Σχήμα 78.** Συγκέντρωση (α) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (β) Fe, (γ) Si και (δ) υπολειμματικού H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης σε L/S ίσο με 5 mL/g.

### 6.5.2 Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό

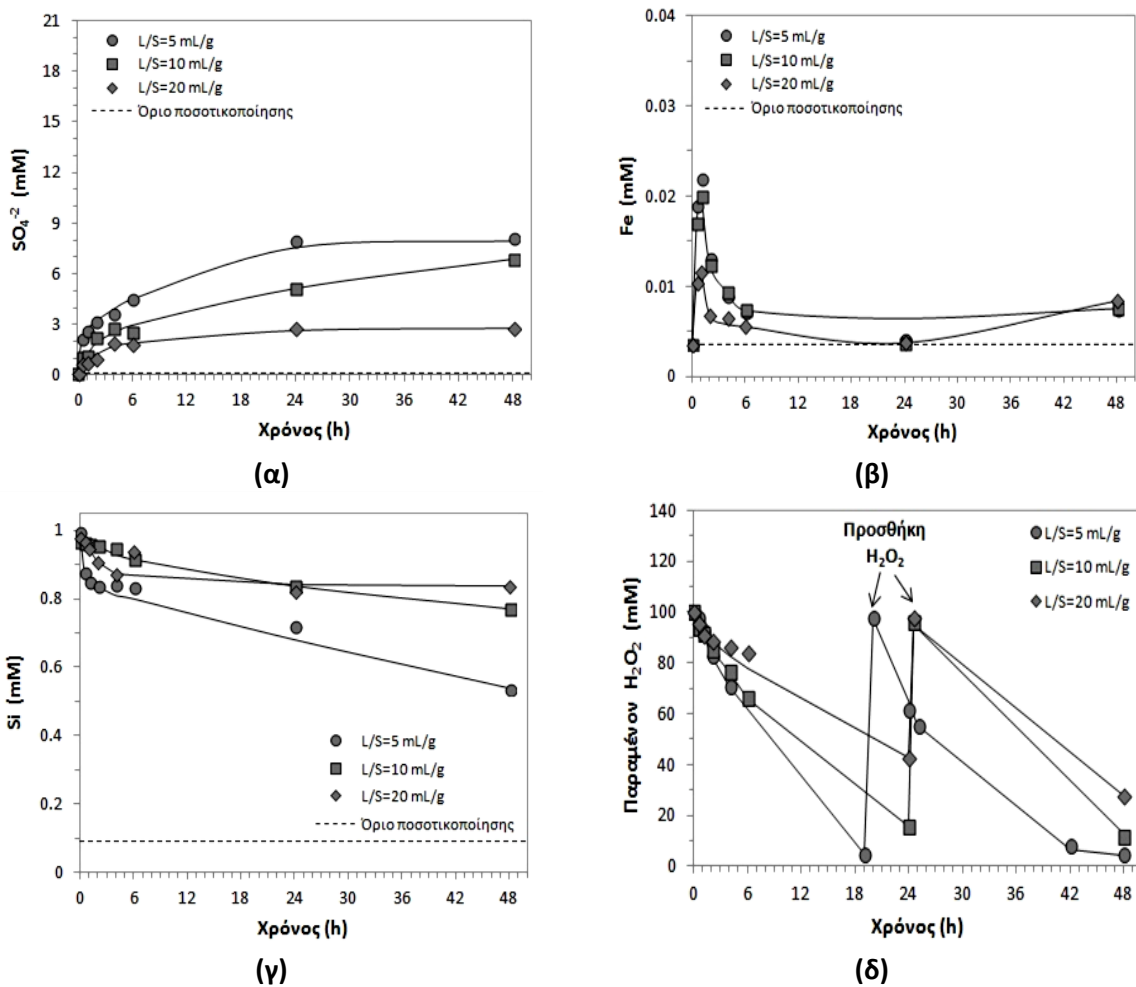
Η επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό κατά την κατεργασία του σιδηροπυρίτη με διαλύματα επίστρωσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 79**. Στις 48 ώρες κατεργασίας, η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> αντιστοιχεί σε 8.2, 6.8 και 2.8 mM για L/S ίσο με 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα. Ο βαθμός οξειδωσης του S υπολογίζεται κατ' ελάχιστον ίσος με 0.31, 0.52 και 0.42% σε λόγους L/S 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα (**Σχήμα 79α**).

Η συγκέντρωση του διαλελυμένου Fe αυξήθηκε μέχρι και την 1<sup>η</sup> ώρα κατεργασίας έως 0.022, 0.020 και 0.013 mM για L/S 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα. Ακολούθως, η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα μειώθηκε μέχρι και την 24<sup>η</sup> ώρα κατεργασίας και αντιστοιχεί σε 0.004 mM. Στις 24 ώρες, η ποσότητα του εν διαλύσει Fe αυξήθηκε ξανά και τελικά στις 48 ώρες κατεργασίας η μετρούμενη συγκέντρωση ήταν 0.0073, 0.0074 and 0.0084 mM για L/S 5, 10 και 20 mL/g,



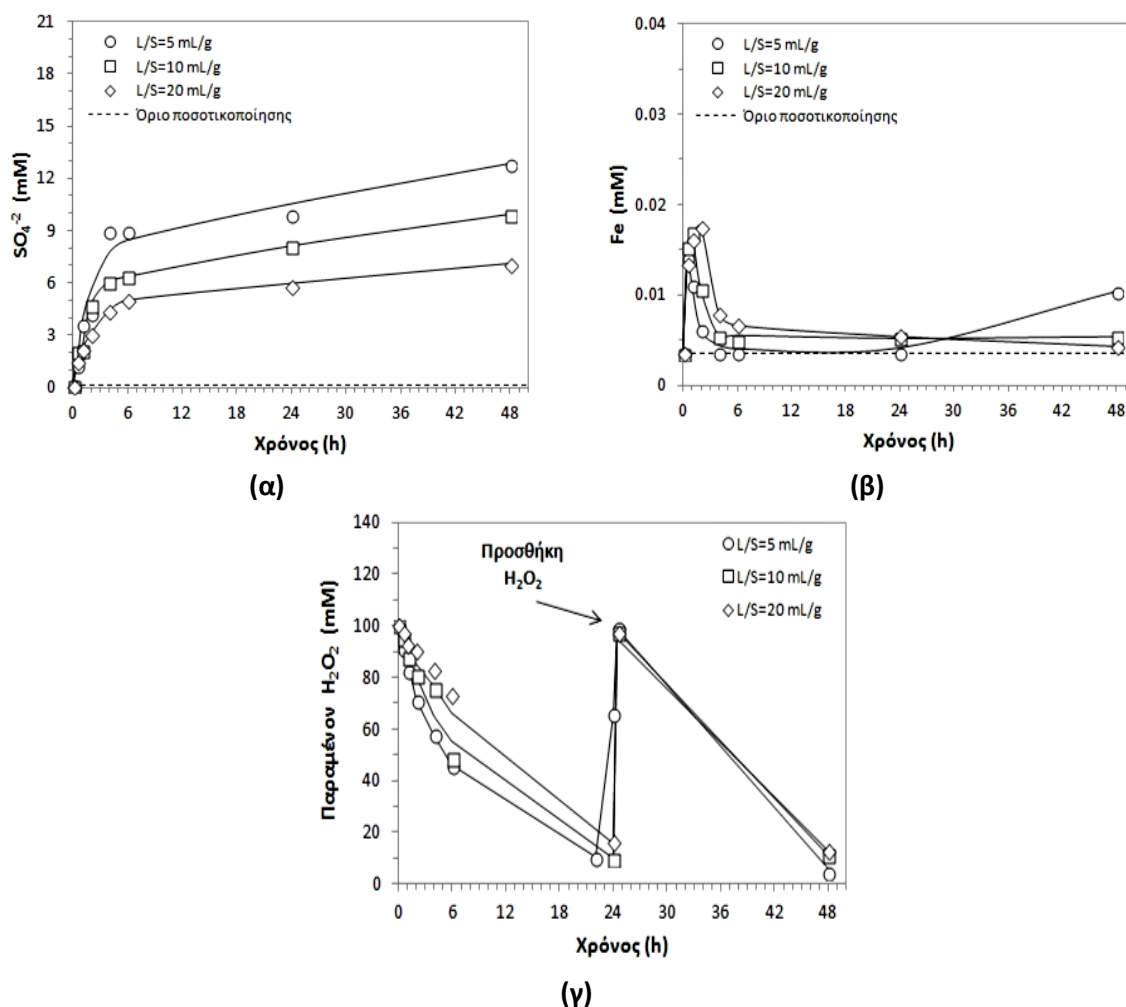
αντίστοιχα (**Σχήμα 79β**). Η εξέλιξη του διαλελυμένου Si απεικονίζεται στο **Σχήμα 79(γ)**. Στις 48 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση του πυριτίου είναι 0.54, 0.77 και 0.84 για λόγο υγρού προς στερεό ίσο με 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα. Η ποσότητα του παραμένουστος  $H_2O_2$  στην υδατική φάση συναρτήσκει του χρόνου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 79(δ)**. Και σε αυτές τις δοκιμές παρατηρήθηκε σημαντική διάσπαση του  $H_2O_2$ . Πιο συγκεκριμένα, η κατανάλωση του οξειδωτικού μέσου είναι 95, 88 και 72% για L/S 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα, στις 48 ώρες.

Κατά τις δοκιμές αναφοράς (χωρίς Si), η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα των  $SO_4^{2-}$  στις 48 ώρες κατεργασίας για λόγους υγρού προς στερεό 5, 10, 20 mL/g αντιστοιχεί σε 12.8, 9.9 και 7.1 mM (**Σχήμα 80α**). Ο βαθμός οξείδωσης του S υπολογίζεται κατ' ελάχιστον ίσος με 0.48, 0.75 και 1.1% για κάθε 1 g ανά 5, 10 και 20 mL, αντίστοιχα. Δηλ. η διαλυτοποίηση των θεικών ανιόντων προς την υδατική φάση είναι κατά 31-60% αυξημένη χωρίς Si στο διάλυμα επίστρωσης (**Σχήμα 80α**), συγκριτικά με τις δοκιμές υπό την παρουσία Si (**Σχήμα 79α**). Η διαλυτοποίηση του Fe στις 48 ώρες είναι 0.0104, 0.0041 και 0.0042 mM για L/S ίσο με 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα (**Σχήμα 80β**). Η κατανάλωση του οξειδωτικού μέσου προσδιορίστηκε ίση με το 96, 90 και 87% της αρχικής ποσότητας για L/S 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα, κατά την ολοκλήρωση των δοκιμών (**Σχήμα 80γ**).



**Σχήμα 79.** Συγκέντρωση (α)  $SO_4^{2-}$ , (β) Fe, (γ) Si και (δ) υπολειμματικού  $H_2O_2$  στην υδατική φάση συναρτήσκει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης με διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό και συγκέντρωση Si ίση με 1 mM.





**Σχήμα 80.** Συγκέντρωση (α)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (β) Fe και (γ) υπολειμματικού  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης με διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό υπό την απουσία Si (δοκιμές αναφοράς).

### 6.5.3 Επίδραση της συγκέντρωσης Si στο διάλυμα επίστρωσης

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την κατεργασία του σιδηροπυρίτη με διαλύματα επίστρωσης μεταβλητής συγκέντρωσης Si (0.1, 1 και 5 mM), για λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 10 mL/g, παρουσιάζονται ακολούθως (**Σχήμα 81**). Στις 48 ώρες κατεργασίας υπό την παρουσία Si ιόντων, η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα  $\text{SO}_4^{2-}$  στην υδατική φάση είναι 4.6 mM, 6.9 mM και 7.3 mM για διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης Si ίσης με 0.1, 1 και 5 mM, αντίστοιχα. Προσδιορίστηκε ότι ο βαθμός οξειδωσης του S ήταν τουλάχιστον 0.75, 0.35, 0.52 και 0.55% για 0, 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα. Επομένως, η πυριτική κατεργασία είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των παραγόμενων  $\text{SO}_4^{2-}$  κατά 53, 31 και 26% για 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα (**Σχήμα 81α**). Είναι ενδιαφέρον να επισημανθεί ότι η συγκέντρωση των  $\text{SO}_4^{2-}$  στην υδατική φάση φτάνει σε ισορροπία, μετά από 6 ώρες κατεργασίας για τη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με τη χαμηλότερη συγκέντρωση Si, δηλ. 0.1 M και το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η οξείδωση του σιδηροπυρίτη έχει σταματήσει. Όταν το διάλυμα επίστρωσης περιέχει 5 mM Si, η μέγιστη συγκέντρωση  $\text{SO}_4^{2-}$  παρατηρήθηκε στις 24 ώρες. Αντίθετα, στο

διάλυμα επίστρωσης με 1 mM Si η διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  φάνηκε να συνεχίζει ακόμα και μετά από 48 ώρες.

Η απελευθέρωση του Fe στην υδατική φάση αυξάνει κατά τη διάρκεια των 1-2 ωρών και η μέγιστη συγκέντρωση ήταν 0.017, 0.0093, 0.020 και 0.017 mM για 0, 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα. Εν συνεχεία, η συγκέντρωση του διαλελυμένου Fe μειώθηκε και τελικά η συγκέντρωση προσδιορίστηκε ίση με 0.0055, 0.0043, 0.0075 και 0.011 mM για 0, 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα (**Σχήμα 81β**).

Η διακύμανση της συγκέντρωσης του Si συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 81γ**). Η κινητική της απομάκρυνσης του Si από τα διαλύματα επίστρωσης εξαρτάται κυρίως από την αρχική συγκέντρωση του διοξειδίου του πυριτίου. Μετά από 48 ώρες κατεργασίας, το ποσοστό της απομάκρυνσης του Si προσδιορίστηκε στο 35% και 21% για αρχική συγκέντρωση 5 και 1 mM, αντίστοιχα. Στις δοκιμές επίστρωσης με 0.1 mM Si, η συγκέντρωσή του πέφτει κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας της AAS (δηλ. 0.089 mM) από την 1<sup>η</sup> κιόλας ώρα κατεργασίας.

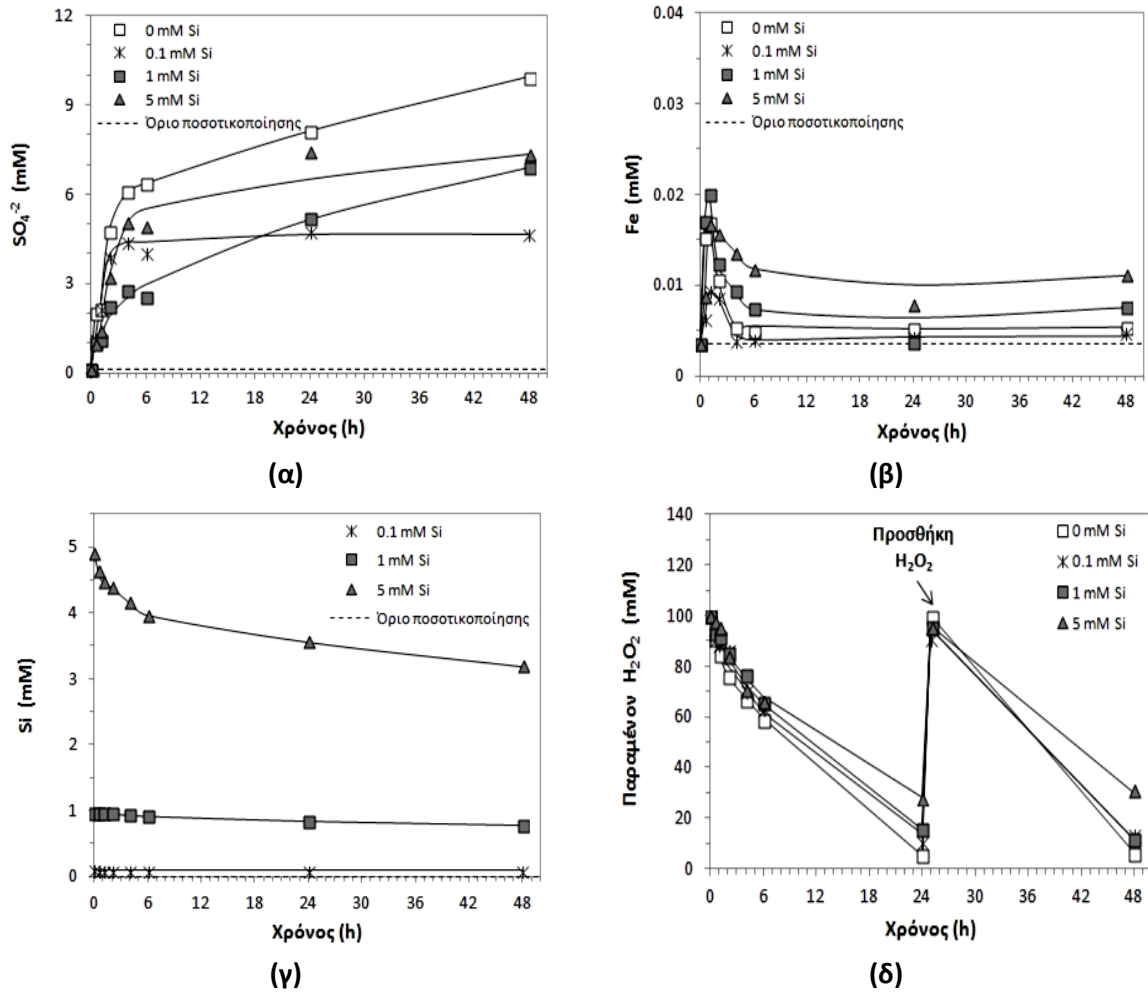
Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1 ([Gustafsson, 2014](#)) με σκοπό να διερευνηθούν οι πιο πιθανές στερεές φάσεις του Si ξεκινώντας από το μεταπυριτικό νάτριο συγκέντρωσης 5 mM μετά τη ρύθμιση του pH στη τιμή 6. Οι υπολογισμοί υπέδειξαν ως πιθανές φάσεις διάφορα ισόμορφα του  $\text{SiO}_2$ , όπως ο κρυσταλλικός χαλαζίας (crystalline quartz), ο χαλκηδόνιος (chalcedony), ο χριστοβαλίτης (cristobalite) και άμορφες φάσεις που περιγράφονται στη βάση δεδομένων του λογισμικού ως “καταβυθίσεις  $\text{SiO}_2$ ” ( $\text{SiO}_2$  precipitate) και “πυριτική γέλη” ( $\text{SiO}_2$  gel). Οι υπολογιζόμενες διαλυτότητες αυτών των ενώσεων σε pH 6 και  $T=22^\circ\text{C}$  ήταν 0.10 mM για το χαλαζία, 0.28 mM για το χαλκηδόνιο, 0.44 mM για το χριστοβαλίτη, 1.66 mM για τις άμορφες πυριτικές καταβυθίσεις και 2.02 mM για την πυριτική γέλη.

Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί που παρουσιάστηκαν στην ενότητα **6.3.4** δείχνουν ότι τα διαλύματα 1 και 5 mM Si είναι υπέρκορα ως προς τις περισσότερες στερεές φάσεις  $\text{SiO}_2$  (κρυσταλλικές και άμορφες). Αντίθετα το αραιό διάλυμα των 0.1 mM Si είναι πρακτικά υπόκορο ως τις ενώσεις αυτές. Κατά συνέπεια ο επικρατέστερος μηχανισμός για την απομάκρυνση του Si από την υδατική φάση σε 0.1 mM Si πρέπει να είναι η προσρόφηση των πυριτικών ιόντων στα υδροξείδια του Fe.

Μολονότι τα διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 5 και 1 mM Si είναι υπέρκορα ως προς το κρυσταλλικό  $\text{SiO}_2$ , δεν ολοκληρώνεται η καταβύθισή του στη διάρκεια των 48 ωρών. Είναι γνωστό ότι η καταβύθιση κρυσταλλικού  $\text{SiO}_2$  είναι μία αργή διεργασία σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $100^\circ\text{C}$  ([Rimstidt and Barnes, 1980](#)). Σύμφωνα με άλλους ερευνητές ([Swedlund et al., 2011](#); [Swedlund and Webster, 1999](#)), τα ιόντα πυριτικού οξέος αλληλεπιδρούν αρχικά με υδροξείδια του Fe(III) μέσω προσρόφησης και εν συνεχεία λαμβάνουν χώρα διεργασίες πολυμερισμού σχετιζόμενες με την ποσότητα του  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  στις επιφάνειες προκειμένου να σχηματιστούν διακριτές πυριτικές φάσεις. Κάτι τέτοιο είναι σε συμφωνία με την αργή μείωση της συγκέντρωσης του Si, που παρατηρήθηκε σε όλες τις δοκιμές με 5 και 1 mM Si.

Η παραμένουσα ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου κατεργασία απεικονίζεται στο **Σχήμα 81δ**). Η τάση της συνεχούς διάσπασης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρατηρείται παρόμοια με τα προηγούμενα πειράματα. Μετά από 48 ώρες κατεργασίας,

το παραμένον  $H_2O_2$  στα διαλύματα αντιστοιχεί σε 6.1, 13.6, 11.7 και 31.1 mM της αρχικής ποσότητας για 0, 0.1, 1 και 5 mM Si, αντίστοιχα.



**Σχήμα 81.** Συγκέντρωση (α)  $SO_4^{2-}$ , (β) Fe, (γ) Si και (δ) υπολειμματικού  $H_2O_2$  στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα επίστρωσης με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Si.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, που προέκυψαν από τις δοκιμές επίστρωσης συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 20). Οι παράμετροι, που παρουσιάζονται στο προαναφερθέντα πίνακα, είναι οι τελικές τιμές ως προς τα διαλελυμένα  $SO_4^{2-}$  και τις καταβυθιζόμενες ποσότητες Fe και Si εκφρασμένες σε mmol ανά kg σιδηροπυρίτη. Να επισημανθεί ότι η διαλυτοποίησιμα  $SO_4^{2-}$  δεν αναπαριστούν απαραίτητα την τελική ποσότητα του οξειδωμένου  $FeS_2$ , αφού προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει ότι ένα μέρος των θεικών ανιόντων παραμένει στις στερεές, καταβυθιζόμενες φάσεις (βλ. ενότητα 5.2.1). Για αυτό το λόγο, η συγκέντρωση των εν διαλύσει  $SO_4^{2-}$  μπορεί να θεωρηθεί ως μια ένδειξη σχετικά με τη ελάχιστη ποσότητα οξειδωμένου σιδηροπυρίτη και κατά συνέπεια την ελάχιστη ποσότητα οξειδωμένου και καταβυθιζόμενου Fe. Η ποσότητα του καταβυθιζόμενου Si προσδιορίστηκε από τη μείωση της συγκέντρωσης Si στην υδατική φάση.

**Πίνακας 20.** Σύνοψη αποτελεσμάτων από τα πειράματα επίστρωσης σε στήλες με βάση τη σύσταση του διαλύματος.

Συνθήκες επίστρωσης			Τελικά αποτελέσματα δοκιμών επίστρωσης σε 48 και 72 ώρες			
Si	L/S	t	Διαλελυμένα $\text{SO}_4^{-2}$	Καταβυθιζόμενη ποσότητα Fe	Καταβυθιζόμενη ποσότητα Si	Ενδεικτικό πάχος στρώματος επίστρωσης <sup>(a)</sup>
mM	mL/g	h		mmol/kg Py		nm
0	5	72	83.5	41.8	-	144
0	10	48	99.2	49.6	-	172
1	5	72	39.5	19.7	2.6	72
1	10	48	68.9	34.5	2.3	122
1	20	48	55.7	27.9	3.3	101
0.1	10	48	46.4	23.2	<1.0	81
5	10	48	73.4	36.7	18.1	151

<sup>(a)</sup> Προσδιορίστηκε θεωρώντας ότι η συνολική ποσότητα Fe και Si καταβυθίστηκε ως FeOOH και άμορφο  $\text{SiO}_2$  στην επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη. Ειδική επιφάνεια (SSA) του  $\text{FeS}_2$ :  $60.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ , Μοριακός όγκος (Molar volume)  $\text{FeOOH}$  και  $\text{SiO}_2$ :  $20.8$  και  $29.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , αντίστοιχα (Huminicki and Rimstidt, 2009; Marini, 2007)

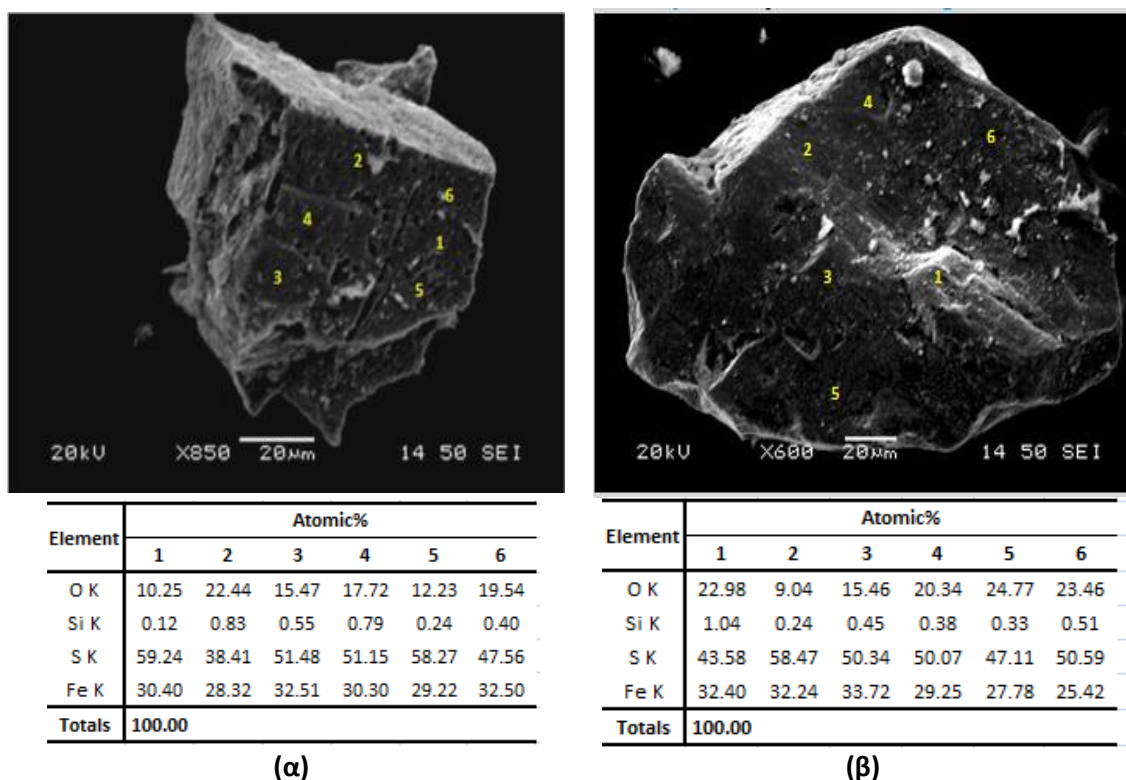
Για να έχουμε μία ένδειξη σχετικά με το πιθανό πάχος του στρώματος επίστρωσης, θεωρήθηκε ότι η συνολική ποσότητα Fe καταβυθίστηκε ως FeOOH και του Si ως άμορφο  $\text{SiO}_2$ , των οποίων ο μοριακός όγκος είναι ίσος με  $20.8$  και  $29.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , αντίστοιχα (Huminicki and Rimstidt, 2009; Marini, 2007). Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι όλες οι καταβυθιζόμενες φάσεις προσκολλώνται στην επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη. Πρέπει να επισημανθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν φάσεις υδροξειδίων του Fe ως ξεχωριστές καταβυθίσεις. Δηλ., το ανακυκλούμενο διάλυμα επίστρωσης ήταν πάντα διαυγές και δεν περιείχε ορατά κolloειδή σωματίδια με το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα των οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου. Τα εσωτερικά τοιχώματα των στηλών παράμειναν, επίσης, καθαρά χωρίς ενδείξεις προσκολλημένων καταβυθίσεων σιδήρου. Κάτι τέτοιο έρχεται σε αντίθεση με ότι παρατήρησαν οι Huminicki and Rimstidt (2009) κατά τη διάρκεια της πειραματικής τους εργασίας. Οι προαναφερθέντες ερευνητές μελέτησαν την ανάπτυξη επίστρωσης από οξυ-υδροξείδια του Fe σε κόκκους σιδηροπυρίτη με χρήση  $\text{H}_2\text{O}_2$  ως οξειδωτικό μέσο και  $\text{NaHCO}_3$  για τη διατήρηση του pH σε 8.5. Στην έρευνά τους αναφέρουν ότι το 60% των υδροξειδίων του Fe απομακρύνθηκε από τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης κατά τη κυκλοφορία του διαλύματος, ενώ το 37% ανακτήθηκε ξεπλένοντας τον αντιδραστήρα και τους σωλήνες. Η διάσταση μεταξύ των αποτελεσμάτων, που παρουσιάζονται από τους ανωτέρω ερευνητές και την παρούσα διδακτορική διατριβή μπορεί να δικαιολογηθεί από τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Η κυριότερη διαφορά είναι ότι οι Huminicki and Rimstidt (2009) πραγματοποίησαν τα πειράματα επίστρωσης χρησιμοποιώντας υψηλή γραμμική ταχύτητα διαμέσου των πόρων (pore velocity) της τάξης των  $21 \text{ cm}/\text{min}$  και μικρό χρόνο παραμονής του διαλύματος μέσα από τον αντιδραστήρα (residence time per pass),  $\sim 3.7$  δευτερόλεπτα. Στη παρούσα μελέτη, η ταχύτητα πόρων ήταν  $0.5 \text{ cm}/\text{min}$  και ο χρόνος παραμονής ήταν 14-15 λεπτά. Φαίνεται ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες, υπάρχει αρκετός χρόνος για την προσκόλληση του οξειδωμένου σιδήρου στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη, ώστε να σχηματιστεί το κάλυμμα

επίστρωσης. Όπως προκύπτει και από προηγούμενο πίνακα (Πίνακας 20), το προστατευτικό στρώμα έχει τουλάχιστον πάχος της τάξης των 70-170 nm.

#### 6.5.4 Αναλύσεις με SEM/EDS

Κατά τη μελέτη των κατεργασμένων κόκκων με SEM/EDS διαπιστώθηκαν σημαντικές αλλαγές στην επιφανειακή δομή ως αποτέλεσμα της παρουσίας διαλυσιγενών οπών (etch pits), καθώς και του σχηματισμού της πυριτικής επίστρωσης. Και σε αυτή την περίπτωση, επισημαίνεται ότι οι μετρήσεις του Fe και του S δεν είναι δυνατόν να αποδοθούν αποκλειστικά στην επιφανειακή επίστρωση λόγω του υποβάθρου  $\text{FeS}_2$  (βλ. ενότητα 3.6.6). Επομένως, οι αναλύσεις EDS μας δίνουν σαφή πληροφόρηση μόνον σχετικά με την παρουσία Si και O στις εξεταζόμενες επιφάνειες.

Αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 48 σε 72 ώρες με διάλυμα 1 mM Si και για L/S 5 mL/g δεν συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της % συμμετοχής του Si στη δευτερογενή επιφανειακή δομή. Η μικροανάλυση με EDS ανά σημείο για το δείγμα που υπέστη κατεργασία για 48 ώρες έδειξε ότι το O και το Si κυμαίνονται μεταξύ 10.25-22.44% και 0.12-0.83%, αντίστοιχα (Εικόνα 52α). Για περαιτέρω αύξηση του χρόνου κατεργασίας σε 72 ώρες, η σημειακή μικροανάλυση δίνει O 9.04-24.77% και Si 0.24-1.04% (Εικόνα 52β).

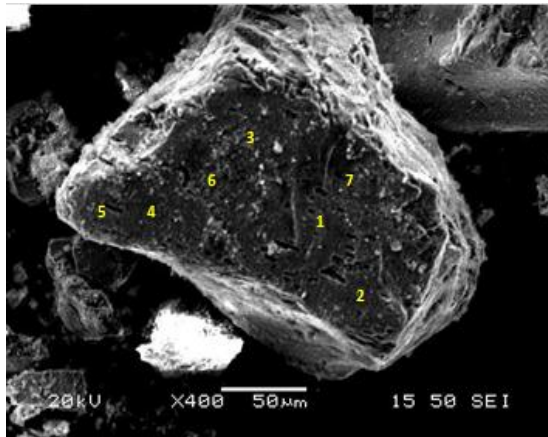


**Εικόνα 52.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους  $\text{FeS}_2$  μετά από κατεργασία σε στήλες με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης για (α) 48 και (β) 72 ώρες.

Η μελέτη κόκκων  $\text{FeS}_2$  που υπέστησαν κατεργασία με λόγους υγρού προς στερεό (L/S) ίσους με 5, 10 και 20 mL/g, επιβεβαίωσε την ανάπτυξη πυριτικής επικάλυψης (Εικόνα 53). Κατά την αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό από 5 σε 10 mL/g, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στη σύσταση της επιφάνειας, ενώ περαιτέρω αύξηση του L/S σε 20 mL/g είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περιοχών με μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής του Si στην επιφανειακή δομή. Πιο

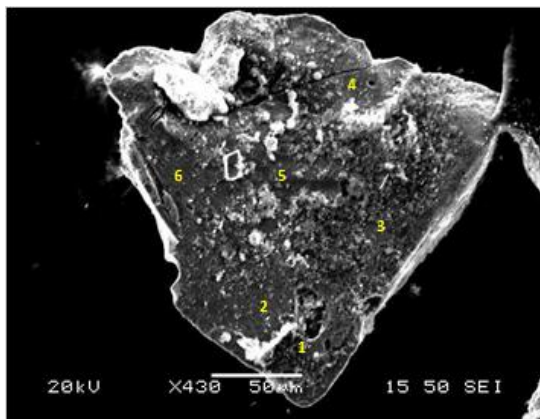


αναλυτικά, το ατομικό ποσοστό του Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια FeS<sub>2</sub> κυμαίνεται από 0.26 έως 2.72% για L/S ίσο με 5 mL/g, μεταξύ 0.28 και 2.18% για L/S ίσο με 10 mL/g και από 0.31 έως 18.15% για L/S 20 mL/g. Τα σημεία με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Si, π.χ. σημείο 3 **Εικόνα 53(γ)**, παρουσίαζαν και διαφορετική μορφολογία, χαρακτηριστική προϊόντων καταβύθισης σε διακριτές πυριτικές φάσεις.



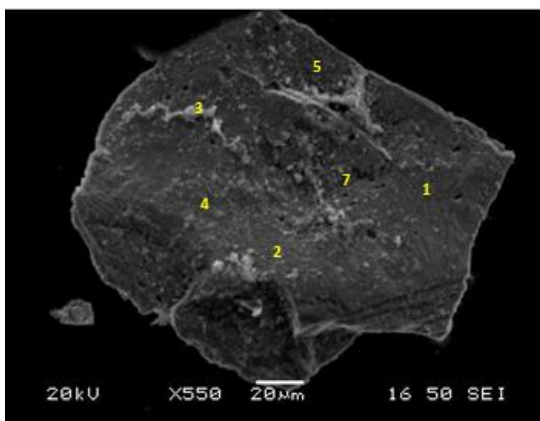
Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	23.45	18.81	56.18	31.44	49.48	49.53	34.66
Si K	0.41	0.26	2.14	0.58	2.72	1.50	0.80
S K	52.36	54.98	29.12	45.63	29.83	30.52	40.97
Fe K	23.75	25.98	12.59	22.35	17.95	18.49	23.61
Totals	100.00						

(α)



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	37.41	21.63	35.87	40.75	37.81	23.67
Si K	2.18	0.29	0.28	0.93	0.58	0.41
S K	39.60	52.83	43.96	34.87	35.83	50.59
Fe K	20.77	25.24	19.93	23.43	25.76	25.32
Totals	100.00					

(β)



Element	Atomic%				
	1	2	3	4	5
O K	20.46	33.30	62.00	17.54	36.69
Si K	0.31	0.91	18.15	0.52	0.90
S K	50.01	36.52	10.94	47.94	41.82
Fe K	29.19	29.31	8.91	33.95	20.54
Totals	100.00				

(γ)

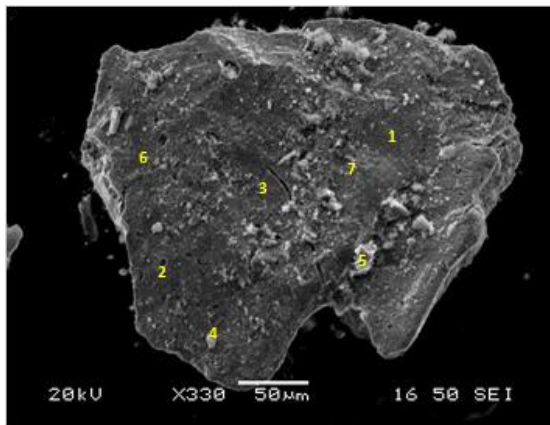
**Εικόνα 53.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους FeS<sub>2</sub> μετά από 48 ώρες κατεργασίας σε στήλη με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης για L/S (α) 5, (β) 10 και (γ) 20 mL/g.

Στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 21**) παρουσιάζονται τα ατομικά ποσοστά O και Si στην επιφάνεια κόκκων σιδηροπυρίτη, που υποβλήθηκαν σε κατεργασία με διαλύματα μεταβλητής συγκέντρωσης Si. Το ατομικό ποσοστό του οξυγόνου κυμάνθηκε μεταξύ 9 και 73%, ενώ του πυριτίου κυμάνθηκε από 0.24 έως 18%. Η ατομική αναλογία O/Si κυμάνθηκε μεταξύ 3.4 και 72. Οι χαμηλότεροι λόγοι O/Si αντιστοιχούσαν σε θέσεις αποτελούμενες, κυρίως, από SiO<sub>2</sub> (βλ. σημείο 4 στην **Εικόνα 54α**), ενώ οι υψηλότεροι λόγοι σχετίζονταν με θέσεις όπου κυριαρχούν τα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου. Από τις αναλύσεις με EDS δεν προέκυψαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη στοιχειακή σύνθεση της επικάλυψης, όταν οι πειραματικές συνθήκες άλλαξαν. Οι υπολογισμοί, οι οποίοι βασίστηκαν στη σύσταση της υδατικής φάσης (**Πίνακας 20**), έδειξαν ότι η ποσότητα του καταβυθιζόμενου Si αυξήθηκε καθώς η αρχική συγκέντρωση του Si στο διάλυμα επίστρωσης αυξήθηκε από 0.1 σε 5 mM. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν αντανακλάται στη στοιχειακή ανάλυση των κόκκων σιδηροπυρίτη, όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 54**.

Όλα τα σημεία που αναλύθηκαν με EDS αποδεικνύουν την παρουσία φάσεων του Si. Πιθανόν κάποια ποσότητα από το καταβυθιζόμενο Si δεν προσκολλήθηκε στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των κόκκων FeS<sub>2</sub>, αλλά σχηματίστηκαν διακριτές στερεές φάσεις τύπου SiO<sub>2</sub>. Να σημειωθεί ότι οι διάφορες φάσεις SiO<sub>2</sub> είναι συχνά διαφανείς και η παρουσία τους δεν είναι δυνατόν να διακριθεί μακροσκοπικά.

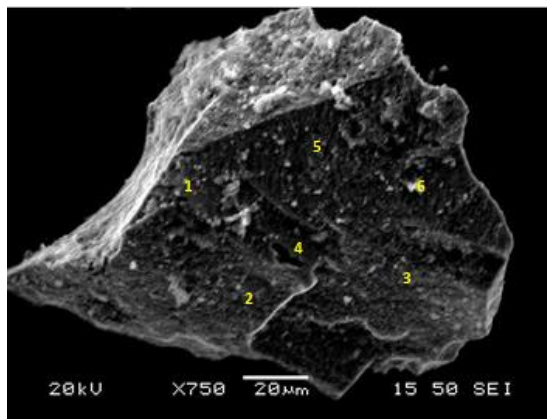
**Πίνακας 21.** Ατομικά ποσοστά (atomic %) του O και του Si που προσδιορίστηκαν από την ανάλυση με EDS των κόκκων FeS<sub>2</sub> κατεργασμένων με πυριτικά διαλύματα σε στήλες.

Συνθήκες επίστρωσης			Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS					
Si	L/S	t	Οξυγόνο, atomic %		Πυρίτιο, atomic %		O/Si, Ατομική αναλογία	
mM	mL/g	h	min	max	min	max	min	max
1	5	72	18.81	56.18	0.26	2.72	18.19	72.35
1	10	48	22.51	39.49	0.89	5.83	4.30	44.37
1	20	48	17.54	62.00	0.31	18.15	3.42	66.00
0.1	10	48	9.19	73.43	0.24	6.96	10.55	44.59
5	10	48	24.1	71.72	0.56	5.63	12.74	43.04



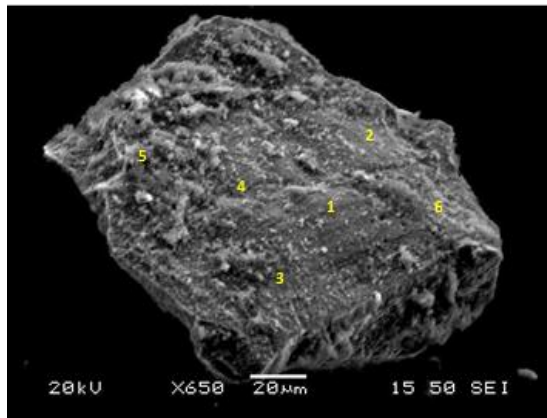
Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	9.19	17.59	36.12	73.43	53.74	43.32
Si K	0.24	0.50	0.81	6.96	2.92	2.69
S K	60.21	54.98	36.81	11.55	25.97	29.86
Fe K	30.36	26.92	26.28	8.10	17.33	24.15
Totals	100.00					

(α)



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	34.78	26.26	37.22	22.51	39.49	24.67
Si K	1.35	2.41	5.83	0.91	0.89	5.74
S K	40.42	39.48	34.25	42.38	31.33	39.46
Fe K	23.49	31.88	22.72	34.17	28.25	30.12
Totals	100.00					

(β)



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	24.10	47.58	43.18	30.47	71.72	42.07
Si K	0.56	2.04	1.39	1.51	5.63	2.00
S K	48.46	26.28	33.69	35.72	13.50	30.49
Fe K	26.91	24.10	21.70	32.25	9.17	25.39
Totals	100.00					

(γ)

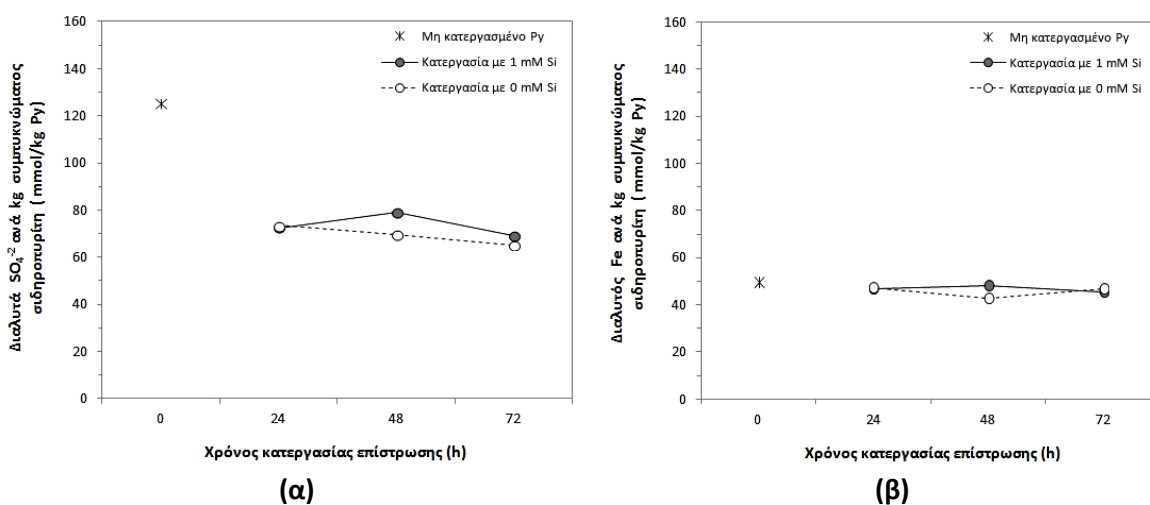
**Εικόνα 54.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους  $\text{FeS}_2$  μετά από 48 ώρες κατεργασίας σε σήλη με διάλυμα που περιέχει (α) 0.1, (β) 1 και (γ) 5 mM Si.



### 6.5.5 Έλεγχος αποτελεσματικότητας επίστρωσης

Η αποτελεσματικότητα του πυριτικού προστατευτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη αξιολογήθηκε από δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης, με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για 24 ώρες. Μη επιστρωμένοι κόκκοι σιδηροπυρίτη υποβλήθηκαν στην προαναφερθείσα έκπλυση για λόγους σύγκρισης. Το αρχικό pH των αιωρημάτων ήταν ίσο με 5. Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή του pH μετά από 24 ώρες έκπλυσης μειώθηκε σε ~3.

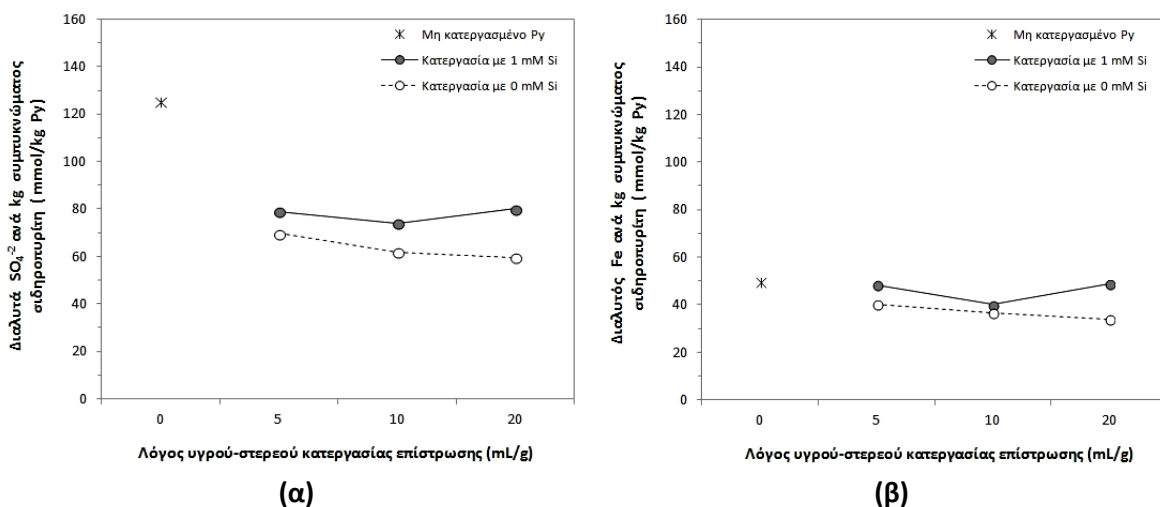
Η απελευθέρωση των θειικών ανιόντων και του σιδήρου κατά τη διάρκεια των δοκιμών έκπλυσης σε δείγματα Py που υπέστησαν επεξεργασία επίστρωσης για διαφορετικούς χρόνους κατεργασίας παρουσιάζεται στο **Σχήμα 82(α, β)**. Η ποσότητα SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που διαλυτοποιείται προς την υδατική φάση κυμάνθηκε μεταξύ 68 και 71 mmol ανά kg κατεργασμένου σιδηροπυρίτη υπό την παρουσία Si και η σχετική διαλυτοποίηση του Fe κυμάνθηκε από 46 έως 48 mmol/kg. Η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> από δείγμα Py, που κατεργάστηκε με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χωρίς Si, προσδιορίστηκε στο ίδιο περίπου επίπεδο, δηλ. 65-73 mmol/kg. Η ποσότητα των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που απελευθερώνονται κατά τις δοκιμές έκπλυσης από το μη κατεργασμένο σιδηροπυρίτη είναι υψηλότερη και ίση με 125 mmol/kg, ενώ η διαλυτοποίηση του Fe προσδιορίστηκε ίση με 50 mmol/kg. Τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν το σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος, που περιβάλλει τους κόκκους σιδηροπυρίτη. Το κάλυμμα αυτό δύναται να περιορίσει την περαιτέρω οξείδωση κατά 45%, συγκριτικά με το δείγμα μη κατεργασμένου Py, ακόμα και για την περίπτωση κατεργασίας του σιδηροπυρίτη με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χωρίς Si. Η επίδραση του χρόνου κατεργασίας δείχνει να μην έχει ουσιαστική επίδραση.



**Σχήμα 82.** Επίδραση του χρόνου στην κατεργασία του συμπυκνώματος Py με βάση τη διαλυτοποίηση των (α) SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> και (β) Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης των κόκκων σιδηροπυρίτη, που υπεβλήθησαν σε κατεργασία με διαφορετικούς λόγους υγρού προς στερεό (L/S 5, 10 και 20 mL/g) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 83(α, β)**. Η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ήταν 79, 73 και 80 mmol/kg και η σχετική διαλυτοποίηση του Fe ήταν 47, 40 και 48 mmol/kg για L/S 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα. Όταν η επίστρωση των κόκκων FeS<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε με διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χωρίς την παρουσία πυριτικών ιόντων, διαπιστώθηκε μικρότερη απελευθέρωση SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> κατά τις δοκιμές έκπλυσης. Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> που διαλυτοποιήθηκε ήταν 69, 61 και 59

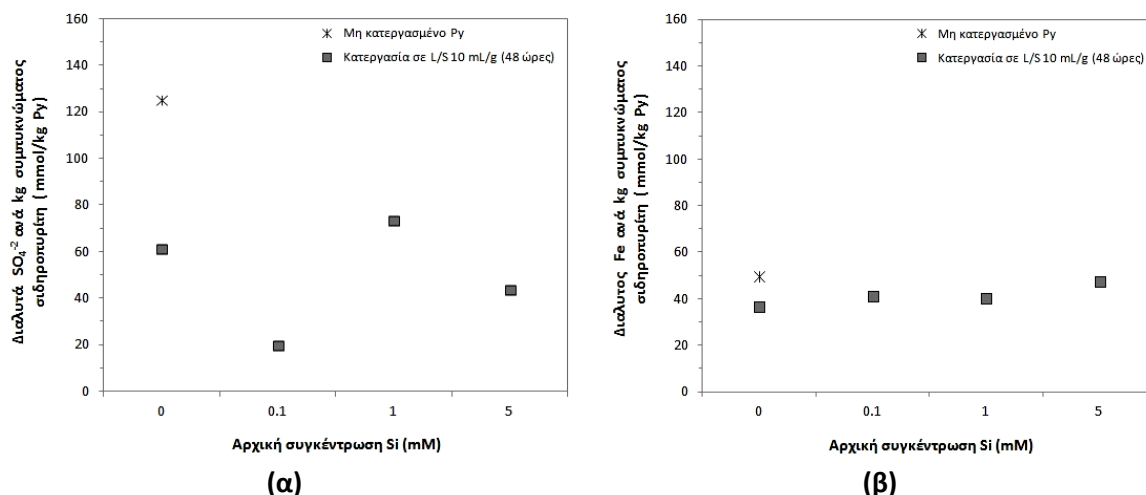
mmol/kg για L/S 5, 10 και 20 mL/g, αντίστοιχα. Η διαλυτοποίηση του Fe κυμάνθηκε από 33 έως 40 mmol/kg.



**Σχήμα 83.** Επίδραση του λόγου υγρού προς στερεό στην κατεργασία του συμπυκνώματος Py με βάση τη διαλυτοποίηση (α)  $\text{SO}_4^{2-}$  και (β) Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.

Η απελευθέρωση  $\text{SO}_4^{2-}$  και Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης, που ακολούθησαν την αρχική κατεργασία του Py με διαλύματα μεταβλητής συγκέντρωσης Si, δηλ. 0, 0.1, 1 και 5 mM Si (L/S 10 mL/g και διάρκεια κατεργασίας 48 ωρών) παρουσιάζεται στο **Σχήμα 84**. Όπως προκύπτει και από το **Σχήμα 84(α)**, η μεγαλύτερη ποσότητα διαλυτοποιήσιμων  $\text{SO}_4^{2-}$  παρατηρείται για το δείγμα που κατεργάστηκε με 1 mM Si και αντιστοιχεί σε 73 mmol/kg. Η κατεργασία δείγματος Py με διάλυμα 5 mM Si είχε ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση 43 mmol  $\text{SO}_4^{2-}$  ανά kg Py. Η καλύτερη επίδοση κατά τις δοκιμές έκπλυσης παρατηρήθηκε για το δείγμα Py, που υπεβλήθη σε κατεργασία επίστρωσης με 0.1 mM Si. Η διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  ήταν ίση με 41 mmol/kg, δηλ. χαμηλότερη κατά 68% συγκριτικά με το πείραμα επίστρωσης χωρίς Si. Η ποσότητα του Fe, που διαλυτοποιήθηκε, προσδιορίστηκε μεταξύ 40 και 47 mmol/kg για τα δείγματα που κατεργάστηκαν υπό την παρουσία Si στο διάλυμα επίστρωσης. Η ποσότητα αυτή ήταν χαμηλότερη κατά 10-20% συγκριτικά με το μη κατεργασμένο δείγμα (**Σχήμα 84β**).

Από τις δοκιμές έκπλυσης με  $\text{H}_2\text{O}_2$  διαπιστώθηκε ότι η οξείδωση των επιστρωμένων κόκκων σιδηροπυρίτη ήταν χαμηλότερη, συγκριτικά με τους μη επιστρωμένους κόκκους ως αποτέλεσμα της ανάπτυξης προστατευτικού καλύμματος από οξυ-υδροξείδια του Fe και προσροφημένες ενώσεις Si. Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός που συμβάλλει στο περιορισμό της οξείδωσης των κατεργασμένων  $\text{FeS}_2$  υπό την παρουσία Si είναι ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ  $\text{Fe(III)}$  και μονομερών  $\text{Si(OH)}_4$  στην υδατική φάση και στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη. Η διεργασία αυτή μειώνει τη οξειδωτική δράση του  $\text{Fe(III)}$  (Olson and O'Melia, 1973; Porter and Weber, 1971; Reardon, 1979; Stumm and Morgan, 1996). Η μελέτη των κόκκων  $\text{FeS}_2$  με SEM/EDS, μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών έκπλυσης, απέδειξε ότι το προστατευτικό κάλυμμα διατηρήθηκε και δεν υπήρχαν ίχνη ρωγμών, ούτε εμφανείς ενδείξεις αποκόλλησης φολιδών.



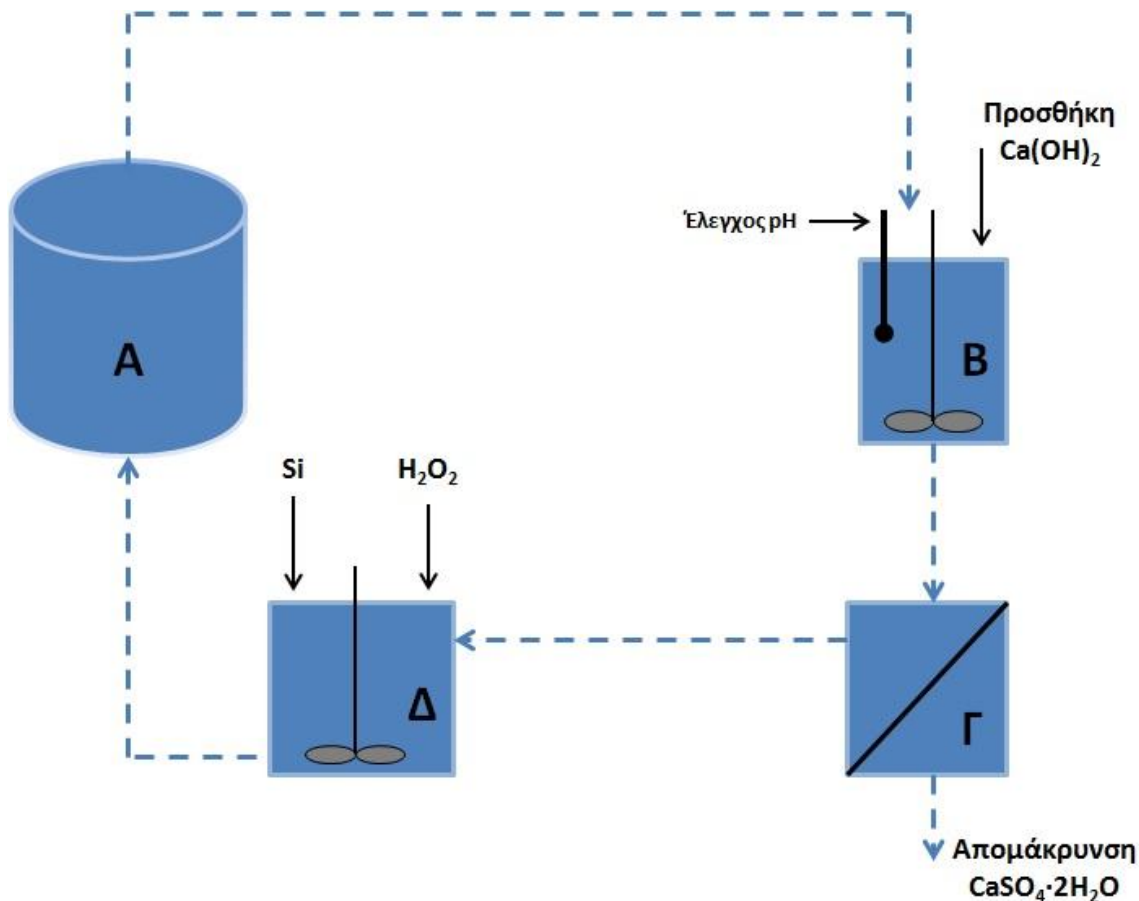
**Σχήμα 84.** Επίδραση της συγκέντρωσης Si στην κατεργασία του συμπυκνώματος Py με βάση τη διαλυτοποίηση (α) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και (β) Fe κατά τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.

## 6.6 Ενδεικτικό διάγραμμα ροής και στοιχεία κόστους για την κατεργασία πυριτικής επίστρωσης

Οι δοκιμές σε στήλες έδειξαν ότι είναι εφικτή η δημιουργία αποτελεσματικού στρώματος επιφανειακής επικάλυψης χρησιμοποιώντας διαλύματα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση Si (0.1 mM) και σχετικά χαμηλή αναλογία υδατικού διαλύματος–στερεού (L/S 10 mL/g), εφαρμόζοντας διαρκή ανακυκλοφορία του διαλύματος επίστρωσης δια μέσου της κλίνης των θειούχων υλικών.

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών στήλης διαμορφώθηκε ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής (Εικόνα 55) για το πώς θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η διαδικασία επίστρωσης στα θειούχα τέλματα που παράγονται από μια μονάδα επίπλευσης. Σε αυτό το διάγραμμα προβλέπεται ότι η επίστρωση των τελμάτων εφαρμόζεται ασυνεχώς, δηλαδή κατά παρτίδες κατάλληλου μεγέθους. Τα τέλματα τοποθετούνται σε κατάλληλη δεξαμενή Α στην οποία διοχετεύεται το διάλυμα επίστρωσης με ανοδική ροή. Το διάλυμα ανακυκλοφορεί μέχρι να ολοκληρωθεί η επίστρωση. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών υποδεικνύουν ότι επαρκεί χρόνος 6 ωρών.

Στις εργαστηριακές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε CH<sub>3</sub>COONa για να επιτευχθεί ρύθμιση του pH στην τιμή 6. Σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να εφαρμοστεί ρύθμιση του pH του κυκλοφορούντος διαλύματος με υδράσβεστο, Ca(OH)<sub>2</sub> (δεξαμενή Β). Με την προσθήκη της υδρασβέστου επιτυγχάνεται ταυτόχρονα η απομάκρυνση των διαλυτοποιούμενων SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> στη μορφή της γύψου, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, έτσι ώστε να αποφεύγεται η συνεχής συσσώρευσή τους στην υδατική φάση. Η γύψος θα πρέπει να απομακρύνεται διαρκώς από το κύκλωμα με μια διάταξη διαχωρισμού στερεών-υγρών (μονάδα Γ). Θα γίνεται στην συνέχεια προσθήκη Si και οξειδωτικού (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) για την αναπλήρωση των απωλειών (δεξαμενή Δ) και τελικά το διάλυμα θα διοχετεύεται και πάλι στην δεξαμενή Α των τελμάτων.

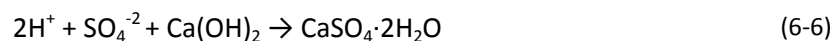
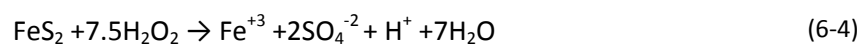


**Εικόνα 55.** Σχηματικό διάγραμμα ροής για την κατεργασία των θειούχων τελμάτων με την τεχνολογία της πυριτικής επίστρωσης. Α: Δεξαμενή επίστρωσης των τελμάτων σε σταθερή κλίση, Β: αντιδραστήρας ρύθμισης pH με προσθήκη υδρασβέστου, καταβύθιση γύψου, Γ: Διαχωρισμός στερεών-υγρών, απομάκρυνση γύψου, Δ: Προσθήκη Si και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για αναπλήρωση των απωλειών κατά την κατεργασία.

Ο υπολογισμός των καταναλώσεων στηρίχθηκε στα αποτελέσματα των δοκιμών στήλης με L/S 10 mL/g και 0.1 mM Si. Στις δοκιμές αυτές μετρήθηκε ποσότητα διαλυτοποιούμενων θειικών ιόντων ίση με 4.6 mM. Η συγκέντρωση του Si μετά τις 6 ώρες κατεργασίας έπεσε κάτω από το όριο ανίχνευσης της AAS. Με βάση αυτά τα δεδομένα υπολογίζονται τα ακόλουθα:

(α) Κατά την διαδικασία της πυριτικής επίστρωσης διαλυτοποιούνται 46 mol SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ανά τόνο (t) θειούχου υλικού, με περιεκτικότητα σε S περίπου 40%.

(β) Η κατανάλωση Ca(OH)<sub>2</sub> ανά τόνο θειούχων ισοδυναμεί περίπου με την ποσότητα των παραγόμενων θειικών, δηλ. 46 mol/t θειούχων, όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις (6-4) έως (6-6).



(γ) Η κατανάλωση του Si ανέρχεται περίπου σε 1 mol/t.

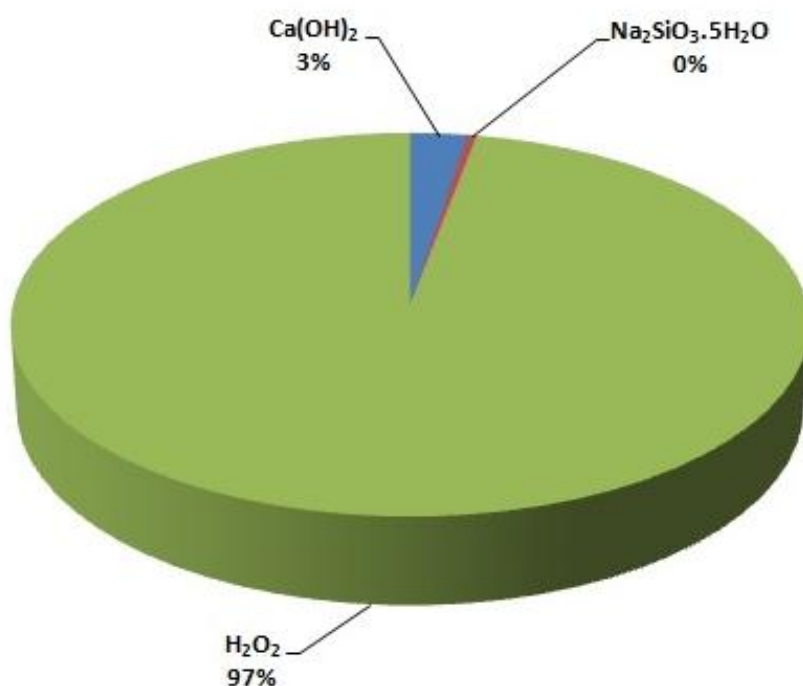
(δ) Για την κατανάλωση του  $H_2O_2$  έγινε η υπόθεση ότι υπερβαίνει κατά 50% την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα, η οποία αντιστοιχεί σε  $3.25 \text{ mol/mol } SO_4^{2-}$ , σύμφωνα με την αντίδραση (6-4). Ανέρχεται δηλαδή σε  $259 \text{ mol/t}$ .

Το εκτιμώμενο κόστος των χημικών ανά τόνο θειούχων τελμάτων, με περιεκτικότητα σε S περίπου 40%, συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 22**):

**Πίνακας 22.** Κατανάλωση χημικών και υπολογιζόμενο κόστος ανα τόνο θειούχων τελμάτων.

Χημικά	Κατανάλωση		Μοναδιαίο κόστος*	Κόστος χημικών \$/t
	mol/t	kg/t	\$/kg χημικών	
$Ca(OH)_2$	46	3.4	0.08	0.27
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	1	0.21	0.2	0.04
$H_2O_2$ (30%)	259	34	0.20-0.50	5.87-14.66
Συνολικό κόστος χημικών				6.18-14.98

\*Τιμές των χημικών αντιδραστηρίων βιομηχανικής χρήσης από τον διαδικτυακό τόπο [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com)



**Σχήμα 85.** Ποσοστιαία κατανομή κόστους ως προς τα χρησιμοποιούμενα χημικά.

Όπως φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα (**Πίνακας 22**) το κόστος, με βάση μόνο την κατανάλωση των χημικών, κυμαίνεται από 6\$ έως 15\$ ανά τόνο θειούχων τελμάτων. Στο κόστος αυτό η μεγαλύτερη συμμετοχή, περίπου 97%, αντιστοιχεί στο υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $H_2O_2$  (**Σχήμα 85**). Συνεπώς η τεχνοοικονομική βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας επιβάλλει την αναζήτηση κατάλληλων οξειδωτικών μέσων χαμηλότερου κόστους.

Οι [Bowell et al. \(2000\)](#) αξιολόγησαν πειραματικά και παρουσίασαν συγκριτικά κόστη εναλλακτικών μεθόδων κατεργασίας θειούχων τελμάτων για ασφαλή περιβαλλοντική διάθεση

(Πίνακας 23). Μεταξύ των άλλων μεθόδων αξιολόγησαν και την μικροενθυλάκωση με χρήση πυριτικών. Αναφέρουν ότι η μέθοδος αυτή ήταν η αποτελεσματικότερη ως προς την μείωση της παραγόμενης οξύτητας αν και το κόστος, το οποίο εκτίμησαν ότι κυμαίνεται μεταξύ 5 και 10 \$/t, ήταν μεγαλύτερο σε σύγκριση με τις άλλες. Πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος που μελέτησαν οι [Bowell et al. \(2000\)](#) ήταν διαφορετική από αυτή που εφαρμόστηκε στην παρούσα διατριβή. Συγκεκριμένα, περιλάμβανε εγκλεισμό των κόκκων σε πυριτική γέλη χωρίς να μεσολαβεί στάδιο μερικής οξειδωσης.

**Πίνακας 23.** Εκτιμώμενο κόστος ανά τόνο θειούχου υλικού με διάφορες μεθόδους κατεργασίας.

Κατεργασία	Κόστος (\$/t)	Αναφορά
Οξείδωση με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και επικάλυψη με Si	6.00-15.00	Παρούσα εργασία (2017)
Μικροενθυλάκωση σε γέλη Si	5.00-10.00	<a href="#">Bowell et al. (2000)</a>
Μικροενθυλάκωση σε βιτουμένια	4.00-6.00	>>
Επίστρωση με PO <sub>4</sub>	2.00-4.50	>>

## 7. Κατεργασία συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη με σύμπλοκα Si – κατεχόλης

### 7.1 Σκοπός των δοκιμών

Σκοπός των δοκιμών αυτής της ενότητας ήταν η αξιολόγηση μιας παραλλαγής των μεθόδων πυριτικής επικάλυψης η οποία στηρίζεται στη χρήση κατεχόλης,  $C_6H_4(OH)_2$ . Στην τεχνική αυτή δεν χρησιμοποιείται οξειδωτικός παράγοντας (υπεροξείδιο του υδρογόνου). Η κατεχόλη δημιουργεί σύμπλοκα με το Si, τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη. Στην συνέχεια τα μόρια της κατεχόλης διασπώνται και απομακρύνονται, ενώ το πυρίτιο παραμένει στην επιφάνεια δημιουργώντας την πυριτική επικάλυψη.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και το διάλυμα επίστρωσης που περιείχε 150 mM κατεχόλη και 50 mM Si. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH του διαλύματος επίστρωσης (pH 3, 5, 6, 7 και 9) και το μέγεθος των κόκκων, δηλαδή έγιναν δοκιμές με τρία κοκκομετρικά κλάσματα (-250+125, -125+75 και -75+45  $\mu\text{m}$ ) (βλ. ενότητα 3.7.4, Πίνακας 9). Η αποτελεσματικότητα της επίστρωσης αξιολογήθηκε με δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης.

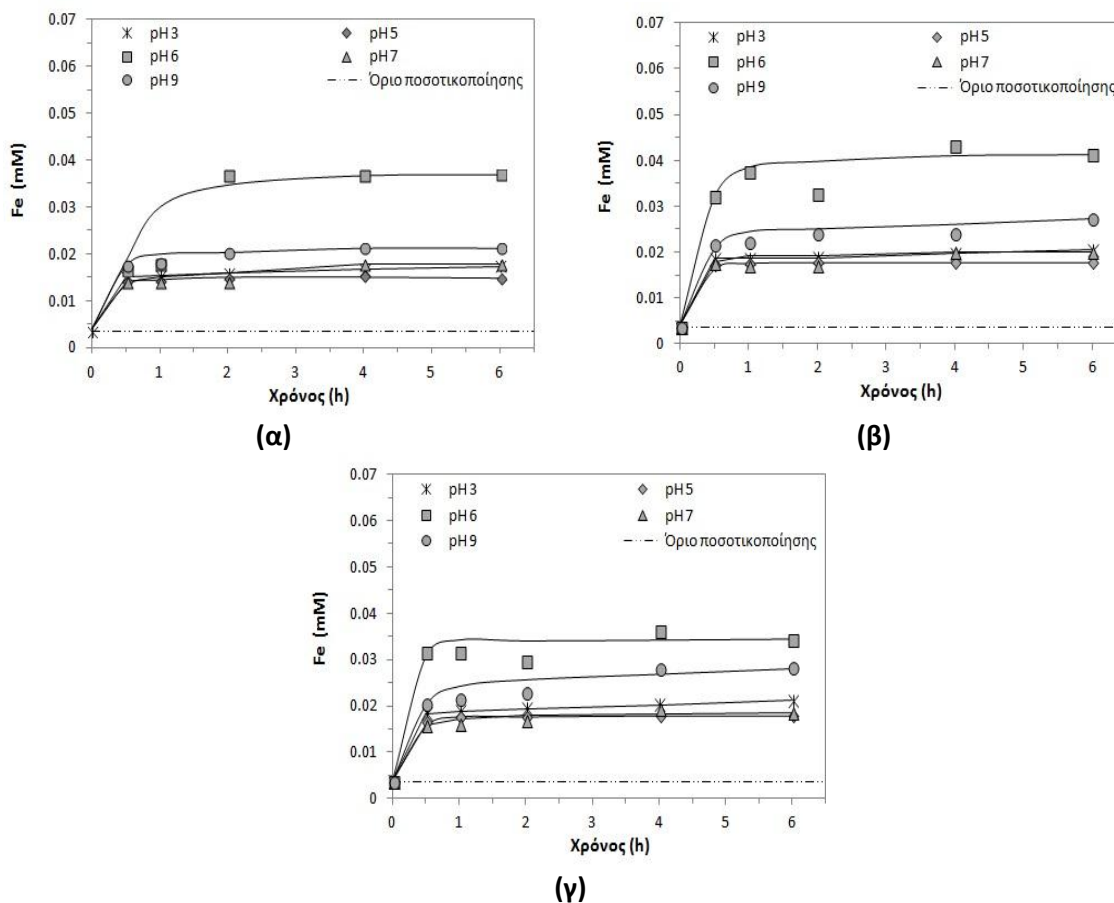
### 7.2 Αποτελέσματα δοκιμών επίστρωσης

#### 7.2.1 Μεταβολές στη σύσταση της υδατικής φάσης

Οι συγκεντρώσεις Fe και Si στην υδατική φάση απεικονίζονται στα ακόλουθα σχήματα (**Σχήμα 86** και **Σχήμα 87**). Οι συγκεντρώσεις των  $SO_4^{2-}$  ήταν σε όλες τις δοκιμές χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης (10 mg/L,  $\sim 0.1$  mM) της βαρυτομετρικής μεθόδου.

Όπως φαίνεται από την σύγκριση των διαγραμμάτων (α), (β) και (γ) στο **Σχήμα 86**, η ποσότητα του σιδήρου που απελευθερώνεται προς την υδατική φάση δεν αυξάνει σημαντικά με μείωση

του μεγέθους κόκκων. Σε ότι αφορά το pH, ο χαμηλότερος ρυθμός διαλυτοποίησης παρατηρείται για pH 5 και ακολουθούν οι δοκιμές σε pH 7, 3 και 9, ενώ για τη δοκιμή που διενεργήθηκε σε pH 6 παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απελευθέρωση Fe. Στις 6 ώρες κατεργασίας σε pH 5, η ποσότητα Fe που διαλυτοποιήθηκε αντιστοιχεί σε 0.015, 0.018 και 0.019 mM για το αδρομερές, ενδιάμεσο και λεπτομερές κλάσμα, αντίστοιχα. Σε pH 7, η διαλυτοποίηση του σιδήρου είναι 0.018 για το αδρομερές κλάσμα, ενώ για το ενδιάμεσο και λεπτομερές κλάσμα είναι 0.020 mM. Σε pH 3, η ποσότητα του σιδήρου στην υδατική φάση είναι 0.017, 0.020 και 0.021 mM για το αδρομερές, ενδιάμεσο και λεπτομερές κλάσμα, αντίστοιχα. Για τις δοκιμές που διενεργήθηκαν σε pH 9, οι συγκεντρώσεις Fe στην υδατική δάση ήταν 0.021, 0.027 και 0.028 mM για το αδρομερές, ενδιάμεσο και λεπτομερές κλάσμα, αντίστοιχα, στον ανωτέρω χρόνο κατεργασίας με το διάλυμα πυριτικής επίστρωσης. Ωστόσο, σε pH 6 παρατηρείται η μεγαλύτερη κινητοποίηση του σιδήρου, όπου η τελική μετρούμενη συγκέντρωση στην υδατική δάση είναι 0.036, 0.041 και 0.037 για τα τρία εξεταζόμενα κοκκομετρικά κλάσματα. Πρέπει να επισημανθεί το γεγονός ότι για όλες τις αρχικές τιμές pH στο διάλυμα επίστρωσης οι οποίες μελετήθηκαν, μετά από 1 ώρα κατεργασίας παρατηρείται σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων Fe υποδηλώνοντας ότι τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη εξελίσσονται γρήγορα.



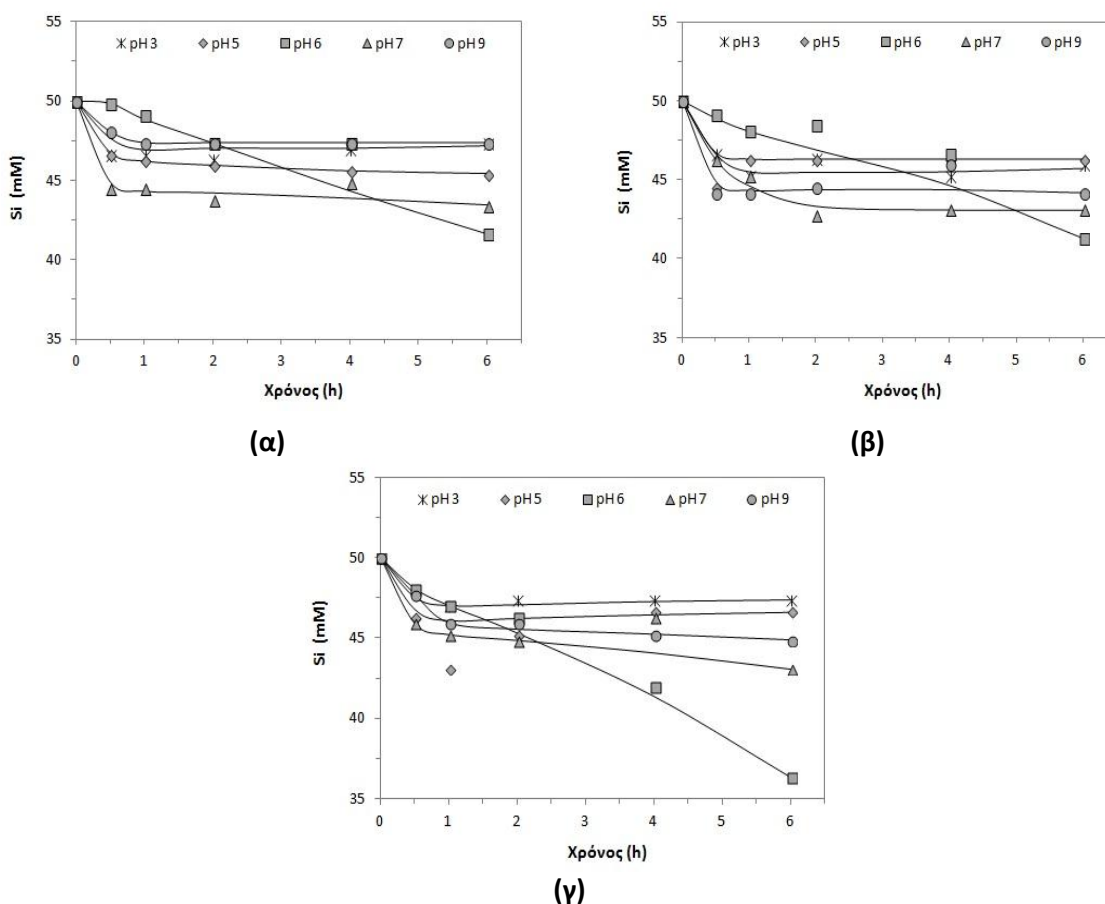
**Σχήμα 86.** Συγκέντρωση διαλελυμένου Fe συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm κατά την κατεργασία με σύμπλοκα κατεχόλης-Si.

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης Si στην υδατική φάση σε συνάρτηση με το αρχικό pH του διαλύματος επίστρωσης και της κοκκομετρίας του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη παρουσιάζεται



στο **Σχήμα 87**. Στις 6 ώρες κατεργασίας, η ποσότητα Si στα πειράματα με αρχικό pH 3 αντιστοιχεί σε 46-47 mM και στα τρία κλάσματα και στις δοκιμές σε pH 5 σε 45-46 mM. Για τα πειράματα σε pH 9, η ποσότητα Si αντιστοιχεί σε εύρος 44-47 mM. Για τις δοκιμές με αρχικό pH 7 η παραμένουσα συγκέντρωση του Si στις 6 ώρες κατεργασίας είναι περίπου 43 mM, ενώ για αρχικό pH 6 οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις είναι 42, 41 και 36 για το αδρομερές, το μεσαίο και το λεπτόκοκκο κλάσμα, αντίστοιχα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η απομάκρυνση του Si είναι ~10% για τις δοκιμές σε pH 3, 5 και 9. Για τις δοκιμές σε pH 7 διαπιστώνεται αύξηση της απομάκρυνσης έως 14% και τέλος σε pH 6 προσδιορίστηκε απομάκρυνση του Si από το πυριτικό διάλυμα έως 28%.



**Σχήμα 87.** Συγκέντρωση διαλελυμένου Si συναρτήσει του χρόνου και του pH για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη ( $FeS_2$ ), (α) -250+125 μm (β) -125+75 μm και (γ) -75+45 μm κατά την κατεργασία με σύμπλοκα κατεχόλης-Si.

## 7.2.2 Αναλύσεις στερεών με SEM/EDS

Οι κόκκοι σιδηροπυρίτη κατεργασμένοι με διαλύματα που περιείχαν σύμπλοκα κατεχόλης-Si μελετήθηκαν με SEM/EDS για να προσδιοριστούν πιθανά μορφολογικά χαρακτηριστικά ορατά σε μικροκλίμακα, καθώς και η χημική σύσταση της επιφάνειας κατά την ανάλυση με EDS σε συνάρτηση με την επίδραση του pH στο διάλυμα επίστρωσης (pH 3, 5, 6, 7 και 9).

Για τους κόκκους σιδηροπυρίτη που υπέστησαν κατεργασία σε pH 3 διαπιστώθηκε ότι δεν αναπτύσσεται πλήρης πυριτική επικάλυψη. Σε αρκετές θέσεις ανάλυσης δεν ανιχνεύθηκε Si, ενώ

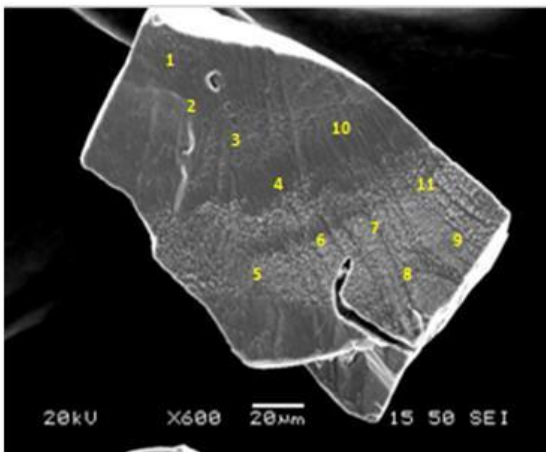
το μέγιστο ατομικό ποσοστό προσδιορίστηκε σε 0.45%. Το ατομικό ποσοστό του O κυμάνθηκε από 1.67 έως 10.97% (Εικόνα 56α).

Η κατεργασία των κόκκων με διάλυμα επίστρωσης σε pH 5 δεν βελτίωσε το σχηματισμό προστατευτικού καλύμματος και σε 4 θέσεις ανάλυσης δεν ανιχνεύτηκε πυρίτιο. Το εύρος της σύστασης ως προς τα ατομικά ποσοστά O και Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια προσδιορίστηκαν σε 2.30-6.12% και 0.00-0.27%, αντίστοιχα (Εικόνα 56β).

Περαιτέρω αύξηση του pH στο διάλυμα επίστρωσης (pH 6) είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πυριτικής επικάλυψης, η οποία κάλυπτε ολικά την επιφάνεια των κόκκων. Πιο συγκεκριμένα, το ατομικό ποσοστό του Si προσδιορίστηκε σε εύρος που κυμαίνεται από 0.11 έως 0.77%. Μετρήθηκε επίσης O σε ποσοστά 5.68-25.94% (Εικόνα 57α).

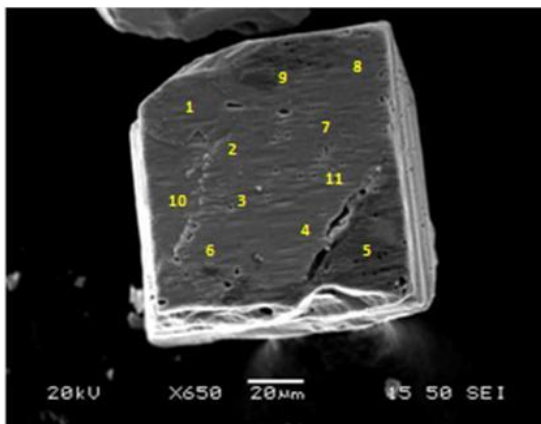
Επίσης, για τις δοκιμές που διεξήχθησαν με διάλυμα επίστρωσης pH 7 επιβεβαιώθηκε η εκτενής επικάλυψη των κόκκων σιδηροπυρίτη. Από τη σημειακή μικροανάλυση επιφάνειας αντιπροσωπευτικού κόκκου σιδηροπυρίτη διαπιστώθηκαν ατομικά ποσοστά 0.11-0.95% για το Si και 4.31-6.84% για το O (Εικόνα 57β).

Η κατεργασία με διάλυμα επίστρωσης σε pH 9 διαπιστώθηκε ότι δεν ευνοεί το σχηματισμό πλήρους πυριτικής επικάλυψης, αφού κατά τη χημική μικροανάλυση EDS παρατηρήθηκε η απουσία του Si σε ορισμένα σημεία. Στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια μετρήθηκαν ποσοστά Si 0.00-0.41% και O 0.55-16.93% (Εικόνα 57γ).



Element	Atomic%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O K	4.26	10.97	1.67	6.61	3.82	2.06	5.54	10.14	5.24	13.77	5.77
Si K	0.32	0.00	0.04	0.03	0.45	0.37	0.16	0.47	0.26	0.23	0.38
S K	65.44	60.38	68.07	65.10	63.49	64.03	61.80	59.09	63.72	59.19	64.17
Fe K	29.97	28.65	30.22	28.26	32.24	33.53	32.50	30.31	30.78	26.81	29.68
Totals	100.00										

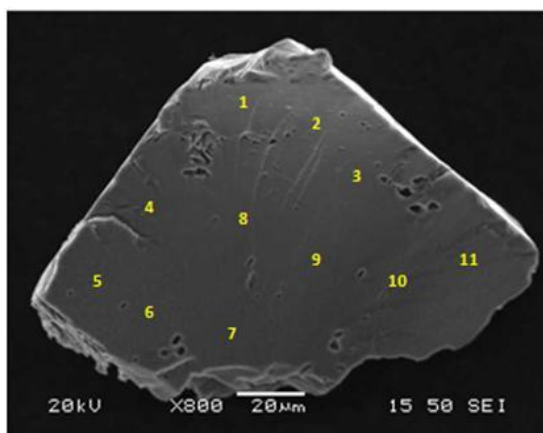
(α)



Element	Atomic%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O K	6.12	4.29	5.13	3.85	3.78	2.30	4.34	4.23	4.45	5.10	3.66
Si K	0.19	0.00	0.00	0.27	0.25	0.10	0.00	0.24	0.02	0.00	0.10
S K	62.80	64.05	64.32	64.29	64.28	65.46	63.45	64.75	64.13	63.35	65.48
Fe K	30.86	31.69	30.59	31.59	31.68	32.14	32.21	30.78	31.40	31.56	30.76
Totals	100.00										

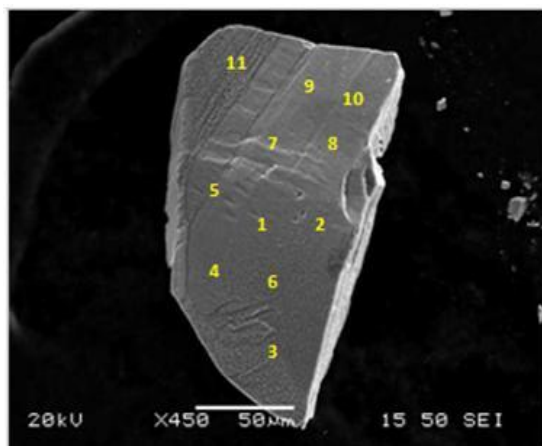
(β)

**Εικόνα 56.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη (κοκκομετρικό κλάσμα -125+75 µm) σε pH (α) 3 και (β) 5.



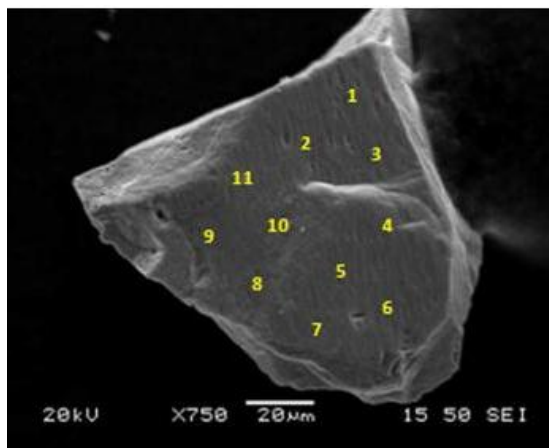
Element	Atomic%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O K	23.32	25.94	16.50	17.40	10.71	5.68	10.50	11.24	12.27	11.36	17.91
Si K	0.63	0.34	0.29	0.32	0.43	0.12	0.22	0.52	0.77	0.37	0.11
S K	51.58	50.56	59.66	56.02	63.49	67.20	62.02	61.77	59.80	62.06	56.92
Fe K	24.47	23.17	23.55	26.26	25.38	27.00	27.26	26.47	27.16	26.21	25.06
Totals	100.00										

(α)



Element	Atomic%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O K	4.31	6.84	6.10	4.10	6.62	5.05	5.45	6.63	5.35	5.76	7.61
Si K	0.34	0.17	0.16	0.34	0.19	0.60	0.11	0.65	0.61	0.39	0.95
S K	57.31	57.55	63.43	60.68	57.08	47.33	49.35	54.53	51.50	55.43	38.30
Fe K	38.04	35.44	30.31	34.88	36.10	47.02	45.09	38.19	42.54	38.42	53.13
Totals	100.00										

(β)



Element	Atomic%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O K	16.93	5.76	1.26	0.55	5.09	7.96	11.48	7.95	11.17	11.84	6.14
Si K	0.37	0.02	0.38	0.00	0.07	0.67	0.25	0.00	0.41	0.00	0.00
S K	57.18	65.81	69.06	68.39	65.19	64.77	62.22	62.28	60.87	59.09	65.41
Fe K	25.52	28.41	29.30	31.06	29.65	26.59	26.04	29.75	27.55	29.07	28.45
Totals	100.00										

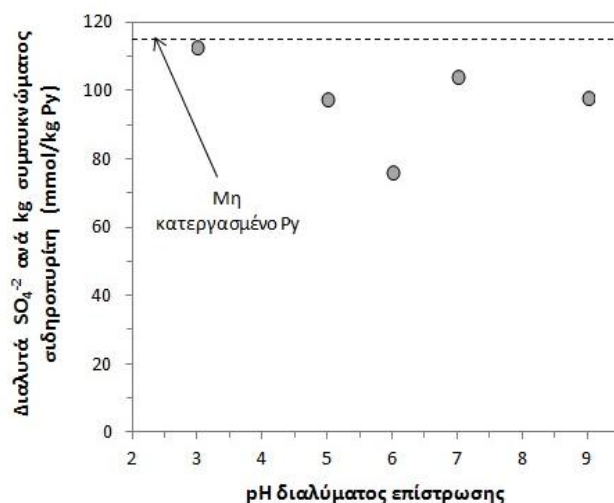
(γ)

**Εικόνα 57.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροανάλυσεις EDS από κόκκους σιδηροπυρίτη (κοκκομετρικό κλάσμα -125+75 µm) σε pH (α) 6 , (β) 7 και (γ) 9.

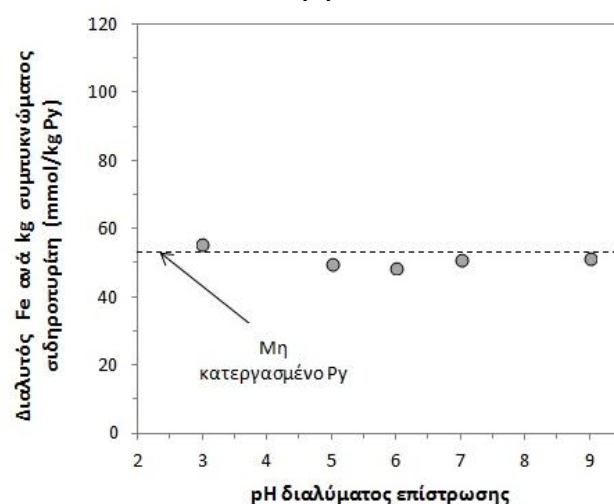
### 7.3 Έλεγχος αποτελεσματικότητας επιστρώσεων

Η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων ελέγχθηκε με δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 88**. Η διαλυτοποίηση των  $SO_4^{2-}$  προσδιορίστηκε ίση με 112.7, 97.3, 76.2, 104.1, 98, mmol/kg για κατεργασία σε pH 3, 5, 6, 7 και 9, αντίστοιχα (**Σχήμα 88α**). Η ποσότητα του Fe που απελευθερώνεται κυμαίνεται σε ένα εύρος από 49 έως 56 mmol/kg (**Σχήμα 88β**).

Στη συγκεκριμένη μέθοδο επικάλυψης η καλύτερη απόδοση παρατηρήθηκε όταν η κατεργασία έλαβε χώρα σε pH 6. Η πυριτική επικάλυψη που επιτεύχθηκε σε αυτές τις συνθήκες μείωσε την τάση οξείδωσης και διαλυτοποίησης του θείου κατά 34% συγκριτικά με το μη κατεργασμένο Py. Σημειώνεται ότι η απόδοση αυτή είναι συγκρίσιμη με αυτή που είχε επιτευχθεί σε pH 6 χρησιμοποιώντας διάλυμα αποτελούμενο από 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 50 mM Si.



(α)



(β)

**Σχήμα 88.** Ποσότητα διαλυτών (α) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και (β) Fe στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης για τα δείγματα Py κατεργασμένα σε διαλύματα διαφορετικού pH συγκριτικά με το μη κατεργασμένο Py (μέσες τιμές εις διπλούν δοκιμών).

## 8. Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσματικότητας επιστρώσεων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης, οι οποίες εφαρμόστηκαν στα κατεργασμένα δείγματα και βάσει των οποίων αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων συναρτήσει των συνθηκών κατεργασίας. Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 24**) και παρουσιάζονται συνοπτικά στα διαγράμματα του ακόλουθου σχήματος (**Σχήμα 89**) για το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) και αρσеноπυρίτη (AsPy). Επισημαίνεται ότι στις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης, τα δείγματα υπεβλήθησαν σε κατεργασία με διάλυμα 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για 24 ώρες.

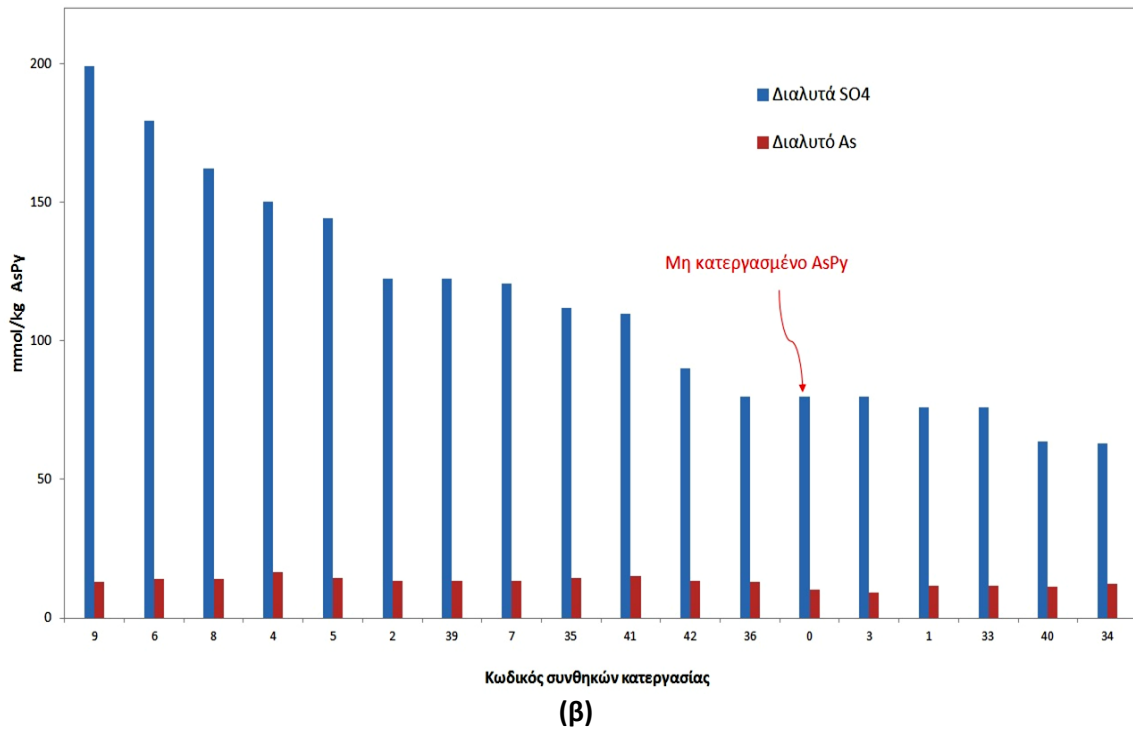
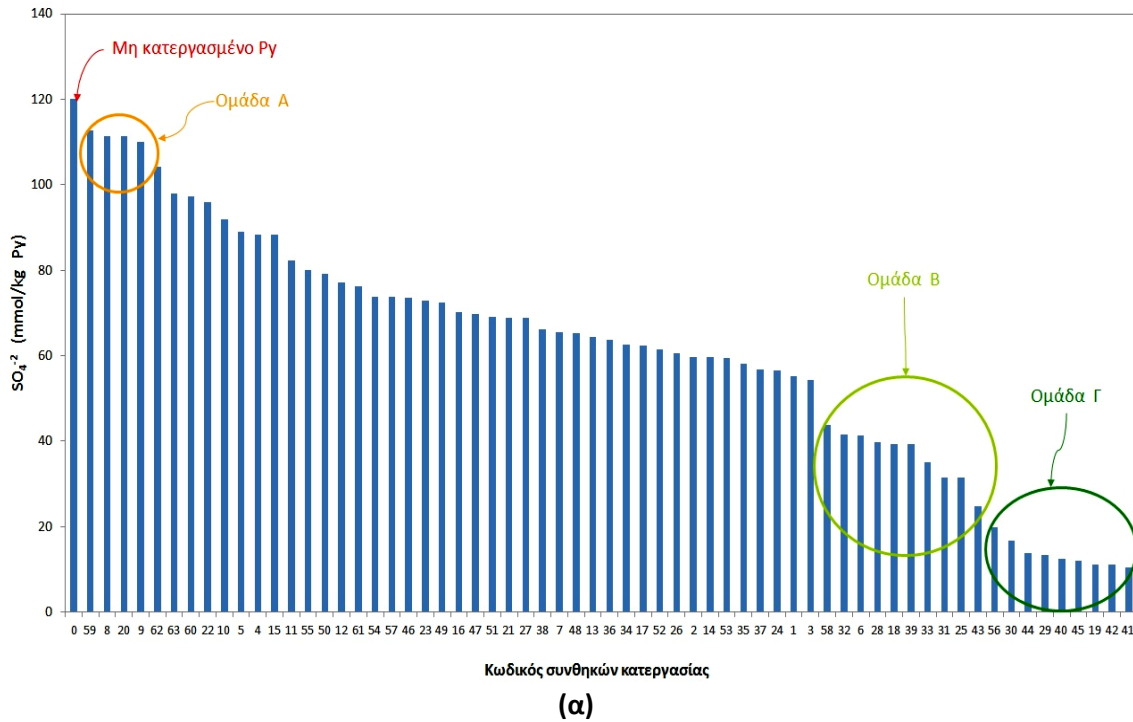
Στην περίπτωση του συμπυκνώματος Py (**Σχήμα 89α**) διακρίνουμε τρεις κύριες ομάδες κατεργασμένων δειγμάτων λαμβάνοντας υπόψη την διαλυτοποιήσιμη ποσότητα των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Στην ομάδα Α, τα διαλυτά SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> είναι περίπου 110-113 mmol/kg Py, έναντι 120 mmol/kg από το αρχικό μη κατεργασμένο Py. Δηλαδή η κατεργασία επίστρωσης δεν δημιούργησε αποτελεσματικό προστατευτικό στρώμα. Στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται δύο δείγματα (8 και 9) κατεργασμένα με υψηλή συγκέντρωση φωσφορικών (100 mM) και στα οποία έχει παρατηρηθεί δίκτυο ρωγματώσεων κατά την μελέτη με SEM/EDS (βλ. ενότητα **5.5.3**). Περιλαμβάνονται επίσης δείγματα κατεργασίας με Si και Si-Cat, σε όξινα pH 5 και 3 αντίστοιχα.

Στην ομάδα Β έχουν ενταχθεί δείγματα στα οποία η διαλυτοποίηση των θεικών κυμαίνεται από 25 μέχρι 44 mmol/kg Py, υπάρχει δηλαδή σαφής μείωση, 63-79%, ως προς το μη κατεργασμένο Py. Οι συνθήκες κατεργασίας αντιστοιχούν στη χρήση χαμηλής συγκέντρωσης PO<sub>4</sub> (10 mM) και διάρκεια 48 ωρών, ενώ στην περίπτωση της χρήσης Si, οι καθοριστικοί παράγοντες είναι το pH (6 και 7) και ο χρόνος κατεργασίας (24 ώρες).

Η ομάδα Γ περιλαμβάνει τα δείγματα στα οποία η διαλυτοποίηση των θεικών κυμαίνεται από 10 έως 20 mmol/kg, αντιπροσωπεύουν δηλαδή βελτίωση της αποτελεσματικότητας του καλύμματος της τάξης του 83-92%. Η κατηγορία αυτά αφορά δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Si σε pH 6 και παρατηρείται εξίσου υψηλή αποτελεσματικότητα τόσο στις υψηλές (25 και 50

mM) όσο και στις χαμηλές συγκεντρώσεις Si (0.1 και 1 mM). Στην υψηλής αποτελεσματικότητας ομάδα Γ περιλαμβάνεται και το δείγμα Ργ στο οποίο εφαρμόστηκε κατεργασία σε στήλη με L/S 10 mL/g και 0.1 mM Si.

Τα αποτελέσματα που αφορούν το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 89(β)**. Είναι φανερό ότι η κατεργασία επίστρωσης στην πλειονότητα των περιπτώσεων επιδρά αρνητικά αυξάνοντας την διαλυτοποίηση των θεικών και την κινητοποίηση του As.



**Σχήμα 89.** Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης διάρκειας 24 ωρών. Κατεργασμένα δείγματα (α) σιδηροπυρίτη, Ργ και (β) αρσеноπυρίτη, AsPy.





**Πίνακας 24.** Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών οξειδωτικής έκπλυσης συναρτήσει των συνθηκών κατεργασίας για το σχηματισμό επίστρωσης.

Συνθήκες Κατεργασίας (*)							Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης		
α/α	Πρόσθετο αντιδρών	Συγκέντρωση αντιδρώντος	pH	S/L	Χρόνος κατεργασίας	Αιώρημα (Α) Στήλη (Σ)	Ργ	AsΡγ	
							SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	As(T)
		mM	mL/g		h	mmol/kg			
0							120	80	10.17
1	PO <sub>4</sub>	0	5.5	100	6	A	55	76	12
2	PO <sub>4</sub>	0	5.5	100	24	A	60	122	13
3	PO <sub>4</sub>	0	5.5	100	48	A	54	80	9
4	PO <sub>4</sub>	10	5.5	100	6	A	88	150	17
5	PO <sub>4</sub>	10	5.5	100	24	A	89	144	14
6	PO <sub>4</sub>	10	5.5	100	48	A	41	179	14
7	PO <sub>4</sub>	100	5.5	100	6	A	66	121	13
8	PO <sub>4</sub>	100	5.5	100	24	A	111	162	14
9	PO <sub>4</sub>	100	5.5	100	48	A	110	199	13
10	Si	0	6	5	24	A	92		
11	Si	0	6	10	24	A	82		
12	Si	0	6	20	24	A	77		
13	Si	0	6	50	24	A	64		
14	Si	0	6	100	24	A	60		
15	Si	5	6	5	24	A	88		
16	Si	5	6	10	24	A	70		
17	Si	5	6	20	24	A	62		
18	Si	5	6	50	24	A	39		
19	Si	5	6	100	24	A	11		
20	Si	50	5	100	6	A	111		
21	Si	50	6	100	6	A	69		
22	Si	50	7	100	6	A	96		
23	Si	50	8	100	6	A	73		
24	Si	0	7	100	6	A	56		
25	Si	5	7	100	6	A	32		
26	Si	10	7	100	6	A	61		
27	Si	25	7	100	6	A	69		
28	Si	0	7	100	24	A	40		
29	Si	5	7	100	24	A	13		
30	Si	10	7	100	24	A	17		
31	Si	25	7	100	24	A	32		
32	Si	50	7	100	24	A	42		
33	Si	0	6	100	6	A	35	76	12
34	Si	0.1	6	100	6	A	63	63	12
35	Si	1	6	100	6	A	58	112	14
36	Si	5	6	100	6	A	64	80	13
37	Si	10	6	100	6	A	57		
38	Si	25	6	100	6	A	66		

Συνθήκες Κατεργασίας (*)							Δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης		
α/α	Πρόσθετο αντιδρών	Συγκέντρωση αντιδρώντος	pH	S/L	Χρόνος κατεργασίας	Αιώρημα (Α) Στήλη (Σ)	Py	AsPy	
							SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	As(T)
		mM	mL/g		h	mmol/kg			
39	Si	0	6	100	24	A	39	122	13
40	Si	0.1	6	100	24	A	12	64	11
41	Si	1	6	100	24	A	10	110	15
42	Si	5	6	100	24	A	11	90	14
43	Si	10	6	100	24	A	25		
44	Si	25	6	100	24	A	14		
45	Si	50	6	100	24	A	12		
46	Si	0	6	5	24	Σ	73		
47	Si	0	6	5	48	Σ	70		
48	Si	0	6	5	72	Σ	65		
49	Si	1	6	5	24	Σ	72		
50	Si	1	6	5	48	Σ	79		
51	Si	1	6	5	72	Σ	69		
52	Si	0	6	10	48	Σ	62		
53	Si	0	6	20	48	Σ	59		
54	Si	1	6	10	48	Σ	74		
55	Si	1	6	20	48	Σ	80		
56	Si	0.1	6	10	48	Σ	20		
57	Si	1	6	10	48	Σ	74		
58	Si	5	6	10	48	Σ	44		
59	Si (Cat)	50 (150)	3	100	6	A	113		
60	Si (Cat)	51 (150)	5	100	6	A	97		
61	Si (Cat)	52 (150)	6	100	6	A	76		
62	Si (Cat)	53 (150)	7	100	6	A	104		
63	Si (Cat)	55 (150)	9	100	6	A	98		

(\*) Το σύνολο των δοκιμών πραγματοποιήθηκε υπό την παρουσία 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και του εκάστοτε ιόντος επίστρωσης, εκτός από τις δοκιμές με κωδ. από 59 έως 63, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα Si-κατεχόλης.

#### Υπόμνημα

	“καθαρό” μη κατεργασμένο Py, AsPy
	Ομάδα Α
	Ομάδα Β
	Ομάδα Γ



## 9. Δοκιμές επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας

### 9.1 Σκοπός

Συχνά η αποτελεσματικότητα της επίστρωσης στην επιφάνεια κόκκων σιδηροπυρίτη αξιολογείται με δοκιμές κατά τις οποίες το θειούχο δείγμα μετά την κατεργασία του για σχηματισμό επίστρωσης υποβάλλεται σε στατικές ή δυναμικές δοκιμές ελέγχου που περιλαμβάνουν την προσβολή του με οξειδωτικό διάλυμα που συνήθως περιέχει  $H_2O_2$  ως οξειδωτικό μέσο. Οι δοκιμές αυτές παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σε εργαστηριακό περιβάλλον σχετικά με τη σταθερότητα των σχηματισθέντων επικαλύψεων (Evangelou, 2001; Harris and Lottermoser, 2006a, b). Ωστόσο, αυτός ο τύπος δοκιμών δεν είναι αντιπροσωπευτικός των φυσικών διεργασιών που επικρατούν στους χώρους διάθεσης των θειούχων αποβλήτων (στείρων εξόρυξης και τελμάτων) και τα οποία εκτίθενται στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο ως πρωταρχικό οξειδωτικό παράγοντα και περιοδικά διαβρέχονται από το νερό της βροχής.

Για την ακριβέστερη προσομοίωση των φυσικών συνθηκών οξείδωσης έχει αναπτυχθεί μια πρότυπη δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης, όπου το θειούχο δείγμα τοποθετείται σε κατάλληλη κυλινδρική διάταξη (κελί υγρασίας) και υπόκειται σε συνεχή ροή με “ξηρό” και “υγρό” αέρα εβδομαδιαίως. Τα κελιά υγρασίας αποτελούν τη μοναδική κινητική δοκιμή πρόβλεψης όξινης απορροής για την οποία υπάρχουν πρότυπες διαδικασίες (ASTM D5744-96). Δοκιμές με κελιά υγρασίας έχουν εφαρμοστεί για την αξιολόγηση της γεωχημικής συμπεριφοράς θειούχων αποβλήτων (3.07% S) και πετρωμάτων, που περιέχουν σιδηροπυρίτη (S κυμαινόμενο μεταξύ 0.04% και 1.22%) (Lapakko and Antonson, 2006; Mylona et al., 2005).

Στη συγκεκριμένη ενότητα περιγράφονται τα αποτελέσματα των δοκιμών σε κελιά υγρασίας, που εφαρμόστηκαν για την αξιολόγηση της μακροπρόθεσμης αποτελεσματικότητας των πυριτικών και φωσφορικών επικαλύψεων σε δείγμα σιδηροπυρίτη (Py), συγκριτικά με δείγμα Py χωρίς καμία κατεργασία επίστρωσης (δοκιμή αναφοράς) για συνολική χρονική διάρκεια ίση με 41 εβδομάδες.

## 9.2 Επίστρωση δειγμάτων σιδηροπυρίτη (Py) για τις δοκιμές στα κελιά υγρασίας

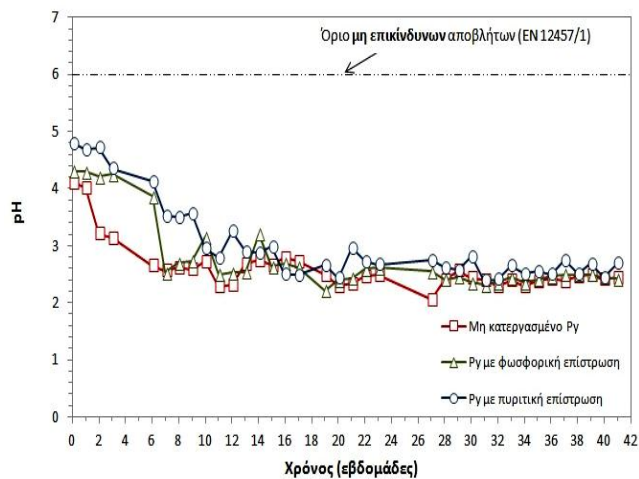
Οι δοκιμές στα κελιά υγρασίας πραγματοποιούνται σε ποσότητα δείγματος 1 κιλού κοκκομετρίας -2000+75  $\mu\text{m}$ . Η προετοιμασία των αντίστοιχων επιστρωμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε παρτίδες των 350 g σε κυλινδρικό δοχείο χωρητικότητας των 40 λίτρων. Η επιλογή των συνθηκών κατεργασίας βασίστηκε στα αποτελέσματα των δοκιμών επίστρωσης, σε συνδυασμό με τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης των επιστρωμένων δειγμάτων, όπως συγκριτικά παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο 8**. Πρέπει να αναφερθεί ότι η προετοιμασία των συγκεκριμένων δειγμάτων έλαβε χώρα πριν ολοκληρωθούν οι δοκιμές των πυριτικών επιστρώσεων σε στήλες και βασίστηκε μόνον στα αποτελέσματα των δοκιμών σε αιωρήματα.

Ο σχηματισμός φωσφορικής επίστρωσης πραγματοποιήθηκε με κατεργασία του δείγματος Py για 48 ώρες με διάλυμα που περιείχε 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.01 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  και ρυθμισμένο σε pH ~5.5. Αντίστοιχα, η ανάπτυξη πυριτικής επικάλυψης στο δείγμα Py πραγματοποιήθηκε με κατεργασία για 24 ώρες με διάλυμα αποτελούμενο από 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 mM Si σε pH ~6. Οι προαναφερθείσες συνθήκες επίστρωσης που επιλέχθηκαν για περαιτέρω αξιολόγηση σε κελιά υγρασίας ανήκουν στην ομάδα Γ και αντιπροσωπεύουν συνθήκες στις οποίες επιτεύχθηκε μείωση των διαλυτοποιούμενων  $\text{SO}_4^{2-}$  σε εύρος 83-92% (βλ. Κεφάλαιο 8, Σχήμα 89). Και για τις δύο περιπτώσεις, η κατεργασία επίστρωσης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε υπό συνεχή, ήπια, περιστροφική ανάδευση και θερμοκρασία περιβάλλοντος.

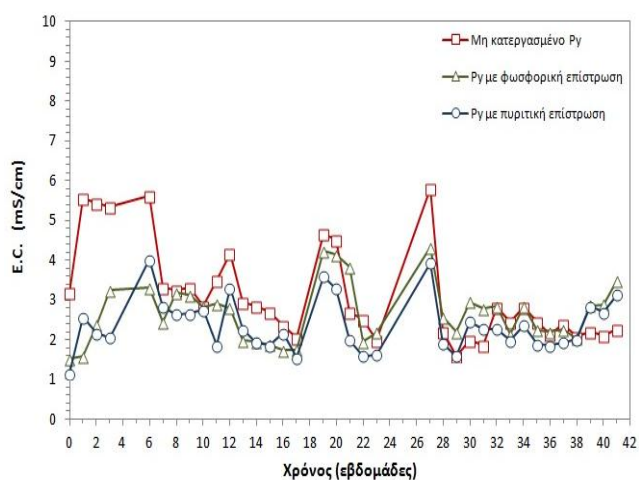
## 9.3 Ποιότητα διαλυμάτων απορροής

Η εξέλιξη του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP) στα εκπλύματα, που προέκυψαν από τα κατεργασμένα δείγματα (πυριτική και φωσφορική επικάλυψη) και το μη κατεργασμένο δείγμα (δείγμα Py ως έχει) σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο **Σχήμα 90**. Οι τιμές pH από το πρώτο έκπλυμα των τριών κελιών υγρασίας κυμάνθηκαν μεταξύ 4.8 και 4. Κατά τη διάρκεια των αρχικών κύκλων κατεργασίας (0-4 εβδομάδες), οι μετρούμενες τιμές στα εκπλύματα που προέκυψαν από τα επιστρωμένα δείγματα σιδηροπυρίτη παρέμειναν σχεδόν σταθερές, ενώ για το μη κατεργασμένο Py προέκυψε μείωση του pH σε 3.2 από τη δεύτερη, κιόλας, εβδομάδα. Από την 6<sup>η</sup> προς την 12<sup>η</sup> εβδομάδα, η τιμή του pH μειώθηκε σε 3 και 2.3 για τα επιστρωμένα δείγματα και το μη κατεργασμένο σιδηροπυρίτη, αντίστοιχα. Μετά από την προαναφερθείσα περίοδο, οι τιμές του pH δείχνουν να σταθεροποιούνται στις τιμές 3 (επιστρωμένα) και 2.3 (μη κατεργασμένο) (**Σχήμα 90α**).

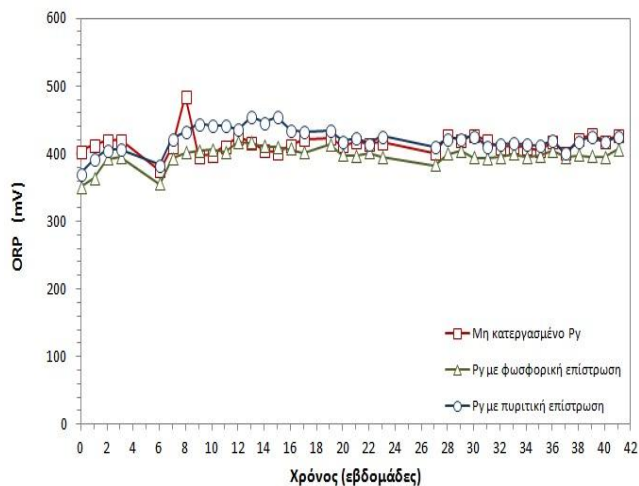
Η εξέλιξη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χαρακτηρίζεται από περιόδους υψηλών και χαμηλών τιμών κατά τη διάρκεια λειτουργίας των κελιών υγρασίας. Επισημαίνεται ότι οι υψηλότερες τιμές καταγράφονται την 19<sup>η</sup> και 27<sup>η</sup> εβδομάδα ως αποτέλεσμα της διακοπής του πειράματος την αμέσως προηγούμενη εβδομάδα. Μετά την 28<sup>η</sup> εβδομάδα, η αγωγιμότητα παρέμεινε σχεδόν σταθερή και τελικά αντιστοιχούσε σε 3.4, 3 και 2.5 mS/cm (**Σχήμα 90β**). Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) κυμάνθηκε από 360 έως 450 mV για το σιδηροπυρίτη κατεργασμένο με πυριτικό διάλυμα, από 350 έως 420 mV για το επιστρωμένο Py με φωσφορικές φάσεις, ενώ οι τιμές ORP για το μη κατεργασμένο σιδηροπυρίτη κυμάνθηκαν σε εύρος μεταξύ 400 και 490 mV (**Σχήμα 90γ**). Οι ισχυρώς θετικές τιμές του ORP δείχνουν ότι και στα τρία κελιά επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες.



(α)



(β)



(γ)

**Σχήμα 90.** Διακύμανση του (α) pH, (β) ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) και (γ) οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP) στα εκπλύματα των επιστρωμένων δειγμάτων και μη κατεργασμένου δείγματος σιδηροπυρίτη (Py) συναρτήσει του χρόνου.

Ο ρυθμός οξείδωσης των δύο επιστρωμένων δειγμάτων σε σύγκριση με τη δοκιμή αναφοράς (μη κατεργασμένο Py) αντανακλάται στη διαλυτοποίηση των  $SO_4^{2-}$  στα εκπλύματα. Η αθροιστική ποσότητα των θεικών ανιόντων ως προς το χρόνο παρουσιάζεται στο **Σχήμα 91(α1)**. Όπως

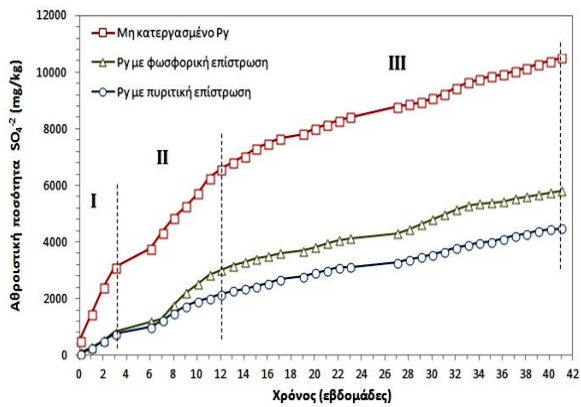
επισημαίνεται στην προαναφερθείσα εικόνα, η εξέλιξη της απελευθέρωσης των  $\text{SO}_4^{2-}$  προς την υδατική φάση μπορεί να διακριθεί σε τρεις περιόδους, δηλ. στην περίοδο I από την εβδομάδα 0 έως 3, στην περίοδο II από την 3<sup>η</sup> έως την 12<sup>η</sup> εβδομάδα και στην περίοδο III από την 12<sup>η</sup> έως 41<sup>η</sup> εβδομάδα. Για το δείγμα ελέγχου, ο αρχικός ρυθμός διαλυτοποίησης (περίοδος I) ήταν ισοδύναμος με 873 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  ανά kg σιδηροπυρίτη ανά εβδομάδα. Εν συνεχεία, ο ρυθμός μειώθηκε σε 409 mg/(kg·w) κατά την περίοδο II και τελικά ο ρυθμός έγινε ισοδύναμος με 128 mg/(kg·w) κατά την περίοδο III. Η παρατηρούμενη μείωση ως προς την απελευθέρωση των θεικών ανιόντων από το μη κατεργασμένο δείγμα (δοκιμή αναφοράς) υποδηλώνει το σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος από οξυ-υδροξείδια του σιδήρου πάνω στην επιφάνεια του σιδηροπυρίτη, το οποίο παρεμποδίζει τη διαδικασία της οξείδωσης. Η απελευθέρωση των  $\text{SO}_4^{2-}$  από το δείγμα Py, που υπέστη κατεργασία με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης, εξελίσσεται με ένα αρχικό ρυθμό ίσο με 243 mg/(kg·w). Ο ρυθμός της διαλυτοποίησης παρέμεινε σχεδόν σταθερός κατά τη διάρκεια της περιόδου II, 243 mg/(kg·w), και τελικά μειώθηκε σε 98 mg/(kg·w) (περίοδος III). Ο χαμηλότερος ρυθμός διαλυτοποίησης καταγράφηκε για το κατεργασμένο δείγμα με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης με τιμές που αντιστοιχούσαν σε 241, 170 και 78 mg/(kg·w), αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 91(α2)**, η διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι μικρότερη από το όριο απόθεσης των μη-επικίνδυνων αποβλήτων (10000 mg/kg) και για τα τρία δείγματα. Υπερβαίνει το όριο των 560 mg/kg, που αντιστοιχεί στο όριο των αδρανών αποβλήτων μόνο για το δείγμα αναφοράς (μη κατεργασμένος σιδηροπυρίτης) μεταξύ 1<sup>ης</sup> και 6<sup>ης</sup> εβδομάδας (περίοδος I και αρχή της περιόδου II). Εν συνεχεία, η διαλυτοποίηση των θεικών ανιόντων πέφτει κάτω από το προαναφερθέν όριο (560 mg/kg). Ειδικότερα δε, μετά την 12<sup>η</sup> εβδομάδα λειτουργίας των κελιών φαίνεται ότι η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα σταθεροποιείται.

Η αθροιστική ποσότητα του σιδήρου, που απελευθερώθηκε στα εκπλύματα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 91(β1)**. Ο σίδηρος απελευθερώθηκε με υψηλότερο ρυθμό διαλυτοποίησης από τα κατεργασμένα δείγματα με φωσφορικά και πυριτικά διαλύματα, συγκριτικά με τους αντίστοιχους ρυθμούς που προέκυψαν για το μη κατεργασμένο δείγμα (δοκιμή αναφοράς). Η διαλυτοποίηση του σιδήρου από το δείγμα αναφοράς πραγματοποιείται με αρχικό ρυθμό ίσο με 190 mg/(kg·w) (περίοδος I) και ακολούθως μειώνεται σε 62 και 51 mg/(kg·w) για τις περιόδους II και III, αντίστοιχα. Για το κατεργασμένο σιδηροπυρίτη με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης, οι προσδιοριζόμενοι ρυθμοί διαλυτοποίησης είναι 165, 127 και 80 mg/(kg·w) για τις περιόδους I, II και III, αντίστοιχα. Οι υψηλότερες τιμές ως προς το ρυθμό διαλυτοποίησης παρατηρήθηκαν για το επιστρωμένο δείγμα με φωσφορικές φάσεις και προσδιορίστηκαν σε 208, 232 και 102 mg/(kg·w) για τις περιόδους I, II και III, αντίστοιχα. Επισημαίνεται ότι η διαλυτοποίηση του σιδήρου από τα κατεργασμένα δείγματα σιδηροπυρίτη υπερβαίνει στοιχειομετρικά την ποσότητα των θεικών ανιόντων στην υδατική φάση και αποτελεί σαφή ένδειξη ότι ο διαλυτοποιήσιμος σίδηρος προέρχεται και από την επίστρωση. Η μερική διαλυτοποίηση των δευτερογενών φάσεων του σιδήρου, όπως  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  με προσροφημένα ιόντα πυριτίου μπορεί να αποδοθεί στις σχετικά χαμηλές τιμές pH των εκπλυμάτων, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 2.3 και 3 (**Σχήμα 90α**). Η κινητοποίηση του Fe ανά εβδομάδα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 91(β2)**. Οι υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν στο κατεργασμένο δείγμα με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης, ενώ οι χαμηλότερες τιμές για το δείγμα αναφοράς. Η απελευθέρωση του Fe στην υδατική φάση είναι μεγαλύτερη από την αρχή λειτουργίας των κελιών έως και την 12<sup>η</sup> περίπου εβδομάδα και ακολούθως μειώνεται η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα και για τα τρία δείγματα.

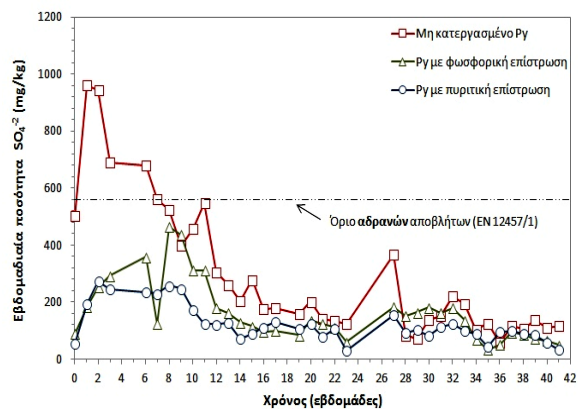
Τελικά παρατηρείται σταθεροποίηση ως προς τις εκχυλιζόμενες ποσότητες Fe κοντά σε 60 mg/kg, 80 mg/kg και 110 mg/kg για το δείγμα αναφοράς (μη κατεργασμένο Ργ), δείγμα κατεργασμένο με πυριτικό και φωσφορικό διάλυμα, αντίστοιχα.

Η μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του Fe από τα κατεργασμένα δείγματα μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι η επίστρωση έλαβε χώρα σε pH 5.5-6. Συνεπώς αναμένεται ότι στο στρώμα της επίστρωσης συμμετέχουν και φάσεις οι οποίες δημιουργούνται στην συγκεκριμένη περιοχή pH, αλλά δεν είναι εξίσου ανθεκτικές στο εύρος τιμών pH 2.3-3, που μετρήθηκε κατά την λειτουργία των κελιών υγρασίας. Αντίθετα το στρώμα που δημιουργήθηκε στο δείγμα αναφοράς, κατά την εξέλιξη των δοκιμών στα κελιά υγρασίας, περιέχει μόνο τις φάσεις του Fe που είναι ανθεκτικές στα συγκεκριμένα όξινα pH.

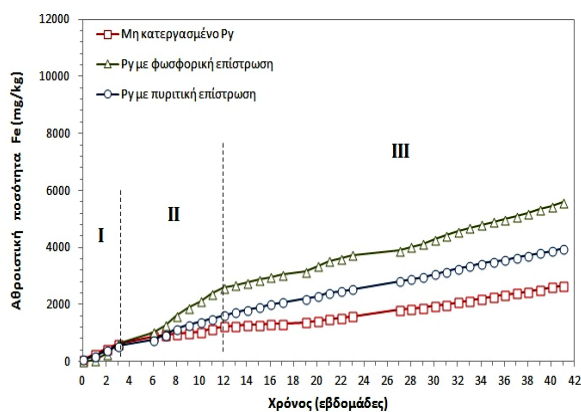
Πυρίτιο ανιχνεύτηκε μόνο στα εκπλύματα των τριών, πρώτων κύκλων (εβδομάδες 0-3) από το δείγμα Ργ το κατεργασμένο με πυριτικό διάλυμα επίστρωσης. Όσον αφορά τα φωσφορικά ιόντα, η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα ήταν ανιχνεύσιμη στα εκπλύματα του αντίστοιχου δείγματος σε όλες τις εβδομάδες. Η αθροιστική απελευθέρωση των  $\text{PO}_4^{-3}$  απεικονίζεται στο **Σχήμα 91(γ1)**. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης προσδιορίστηκε σε 0.68, 1.15 and 2.19 mg/(kg·w) για τις περιόδους I, II και III, αντίστοιχα. Η αυξανόμενη απελευθέρωση των  $\text{PO}_4^{-3}$  προφανώς σχετίζεται με την αντίστοιχη πτώση του pH κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Από το **Σχήμα 91(γ2)** διαπιστώνουμε ότι κατά την περίοδο I, η απελευθέρωση των  $\text{PO}_4^{-3}$  στο διάλυμα απορροής αυξάνει έως 1.0 mg/kg. Εν συνεχεία, φαινόταν να επέρχεται ισορροπία ως προς τη διαλυτοποίηση των  $\text{PO}_4^{-3}$  (8<sup>η</sup> με 11<sup>η</sup> εβδομάδα, περίοδος II), αλλά την 12<sup>η</sup> εβδομάδα απελευθερώθηκε ποσότητα ίση με 3.6 mg/kg. Η εξέλιξη της διαλυτοποίησης των φωσφορικών ανιόντων κατά τη περίοδο III χαρακτηρίζεται από μεγάλες διακυμάνσεις. Η μεγαλύτερη ποσότητα, που απελευθερώθηκε, μετρήθηκε την 27<sup>η</sup> εβδομάδα και είναι ίση με 5.6 mg/kg και σχετίζεται με τη διακοπή του πειράματος τις δύο προηγούμενες εβδομάδες (Kollias et al., 2016).



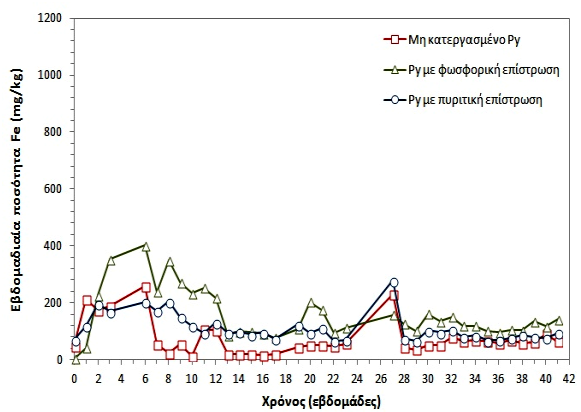
(α1)



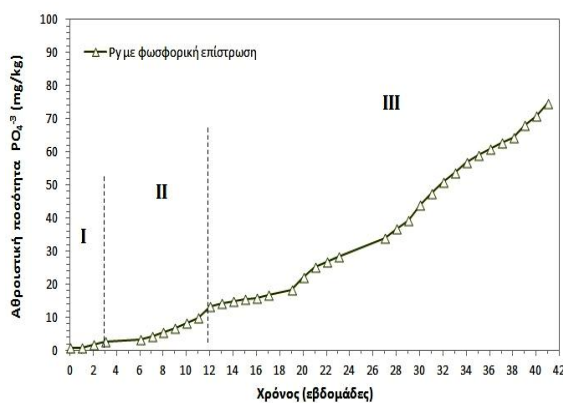
(α2)



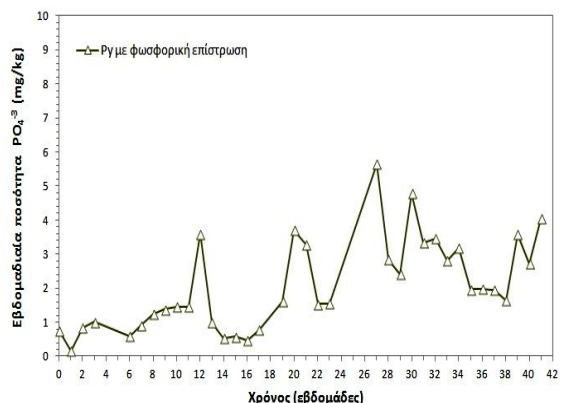
(β1)



(β2)



(γ1)



(γ2)

**Σχήμα 91.** Αθροιστική και εβδομαδιαία ποσότητα (α1) και (α2)  $\text{SO}_4^{-2}$ , (β1) και (β2) Fe, (γ1) και (γ2)  $\text{PO}_4^{-3}$ , που απελευθερώνεται στα διαλύματα απορροής των επιστρωμένων δειγμάτων και μη κατεργασμένου δείγματος σιδηροπυρίτη (Py) συναρτήσει του χρόνου.

Η απελευθέρωση των ιχνοστοιχείων Pb, Cu, Zn και As, κατά τη διάρκεια λειτουργίας των κελιών υγρασίας, παρουσιάζεται στο **Σχήμα 92**. Για να αξιολογηθεί η ποιότητα των εκπλυμάτων ως προς τα υφιστάμενα περιβαλλοντικά όρια, τα πειραματικά αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg διαλελυμένου στοιχείου ανά kg στερεού δείγματος και συγκρίθηκαν με προτεινόμενα όρια από την ευρωπαϊκή οδηγία 1999/31/EC. Στην οδηγία αυτή περιγράφονται τα κριτήρια και οι διαδικασίες που έχουν θεσπιστεί σχετικά με την αποδοχή των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής. Παρά το γεγονός ότι η οδηγία 1999/31/EC δεν έχει εφαρμογή στην

περίπτωση εξορυκτικών μεταλλευτικών αποβλήτων, τα προτεινόμενα κριτήρια παρέχουν μια ένδειξη σχετικά με τους πιθανούς περιβαλλοντικούς κινδύνους που σχετίζονται με τη διάθεση των αποβλήτων. Σημειώνεται ότι τα προτεινόμενα κριτήρια εξαρτώνται από τον τύπο του χώρου υγειονομικής ταφής, δηλαδή κατάλληλο για τη διάθεση των αδρανών, μη επικίνδυνων ή επικίνδυνων αποβλήτων, καθώς και από την ειδική διαδικασία έκπλυσης που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων.

Στο **Σχήμα 92**, τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίνονται με τα κριτήρια που έχουν θεσπιστεί για τους χώρους ταφής αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων με τη χρήση EN 12457/1 (L/S = 2) ως διαδικασία έκπλυσης. Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 92(α)**, η διαλυτοποίηση του Pb είναι μικρότερη από 5 mg/kg και για τα τρία δείγματα, τιμή η οποία αντιστοιχεί στο όριο των μη-επικίνδυνων αποβλήτων. Υπερβαίνει το όριο των αδρανών αποβλήτων (0.2 mg/kg) μόνο για το δείγμα αναφοράς (μη κατεργασμένο Py) για 29 εβδομάδες. Εν συνεχεία, η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα Pb πέφτει κάτω από αυτό το όριο. Επισημαίνεται ότι στην περίπτωση του Pb η τιμή των 0.2 mg/kg συμπίπτει, επίσης, με το όριο ποσοτικοποίησης της AAS.

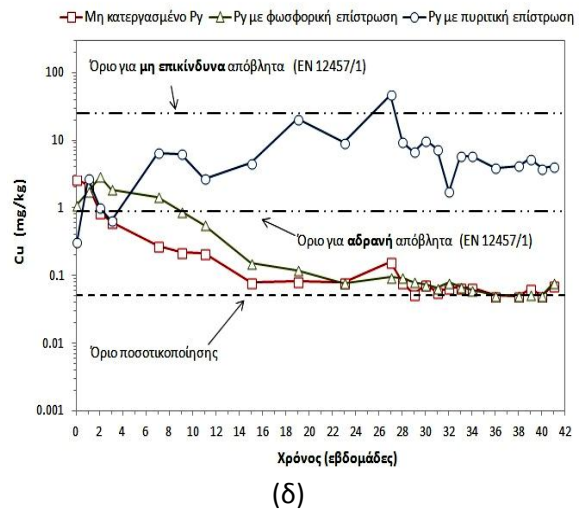
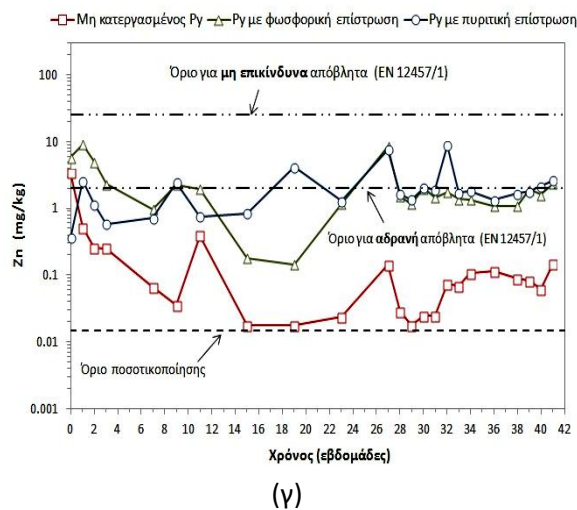
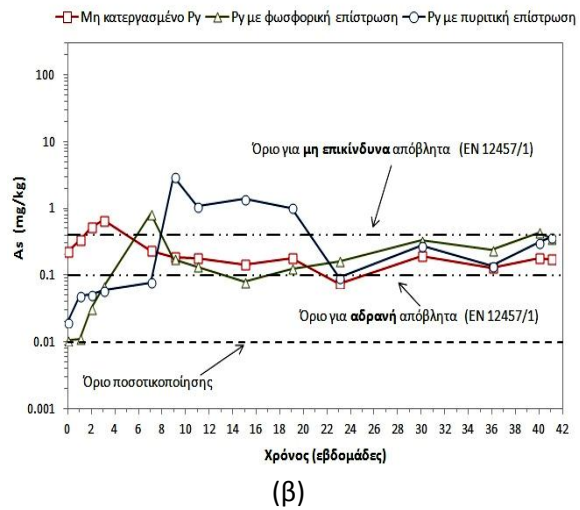
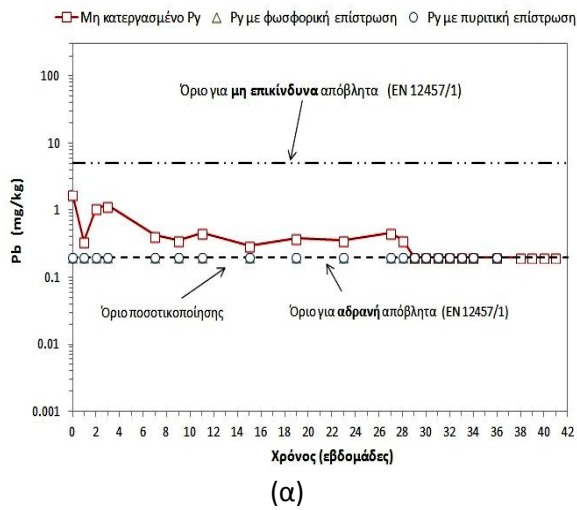
Η διαλυτοποίηση του As απεικονίζεται στο **Σχήμα 92(β)**. Υπέρβαση του περιβαλλοντικού ορίου για τα μη-επικίνδυνα απόβλητα, 0.4 mg/kg, παρουσιάστηκε μεταξύ της 9<sup>ης</sup> και 19<sup>ης</sup> εβδομάδας κατά κύριο λόγο για το δείγμα Py κατεργασμένου με πυριτικό διάλυμα. Μετά την 23<sup>η</sup> εβδομάδα και έως την ολοκλήρωση της δοκιμής, η κινητικότητα του As παρέμεινε σταθερά κάτω από το όριο των 0.4 mg/kg και πάνω από το όριο για την απόθεση αδρανών αποβλήτων (0.1 mg/kg).

Η κινητικότητα του Zn παρουσιάζεται στο **Σχήμα 92(γ)**. Οι χαμηλότερες τιμές καταγράφηκαν στο δείγμα αναφοράς και ήταν σαφώς κάτω από το όριο των αδρανών αποβλήτων (2 mg/kg). Στα δείγματα με επιστρωμένους κόκκους από πυριτικές και φωσφορικές φάσεις, η διαλυτοποίηση του Zn σταθεροποιείται κοντά σε 2 mg/kg κατά την διάρκεια των τελικών κύκλων (30-42 εβδομάδες).

Η ποσότητα του Cu, που διαλυτοποιείται συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 92(δ)**. Παρατηρείται μια συνεχής μείωση στην απελευθέρωση του Cu για το μη κατεργασμένο σιδηροπυρίτη και το κατεργασμένο Py με φωσφορικό διάλυμα επίστρωσης. Για αυτά τα δείγματα, η διαλυτοποίηση είναι κάτω από το όριο απόθεσης των αδρανών αποβλήτων, δηλ. 1 mg/kg, μετά την 15<sup>η</sup> εβδομάδα. Η κατεργασία επίστρωσης του σιδηροπυρίτη με πυριτικό διάλυμα φαίνεται ότι κινητοποιεί το Cu, καθώς η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα υπερβαίνει συστηματικά το όριο του 1 mg/kg μετά την 3<sup>η</sup> εβδομάδα λειτουργίας των κελιών.

Σημειώνεται ότι κατά τις αναλύσεις επιστρωμένων κόκκων FeS<sub>2</sub> με SEM/EDS δεν ανιχνεύονταν τα ιχνοστοιχεία Pb, As, Zn και Cu, τα οποία μετρήθηκαν στα εκπλύματα των κελιών υγρασίας. Το πιθανότερο είναι η παρουσία τους στα εκπλύματα να οφείλεται σε κόκκους των αντίστοιχων θειούχων ορυκτών, δηλ. γαληνίτη (PbS), αρσеноπυρίτη (FeAsS), σφαλερίτη (ZnS) και χαλκοπυρίτη (CuFeS<sub>2</sub>), στους οποίους δεν αναπτύχθηκε το αντίστοιχο προστατευτικό κάλυμμα κατά τη διαδικασία της επίστρωσης (Kollias et al., 2016).





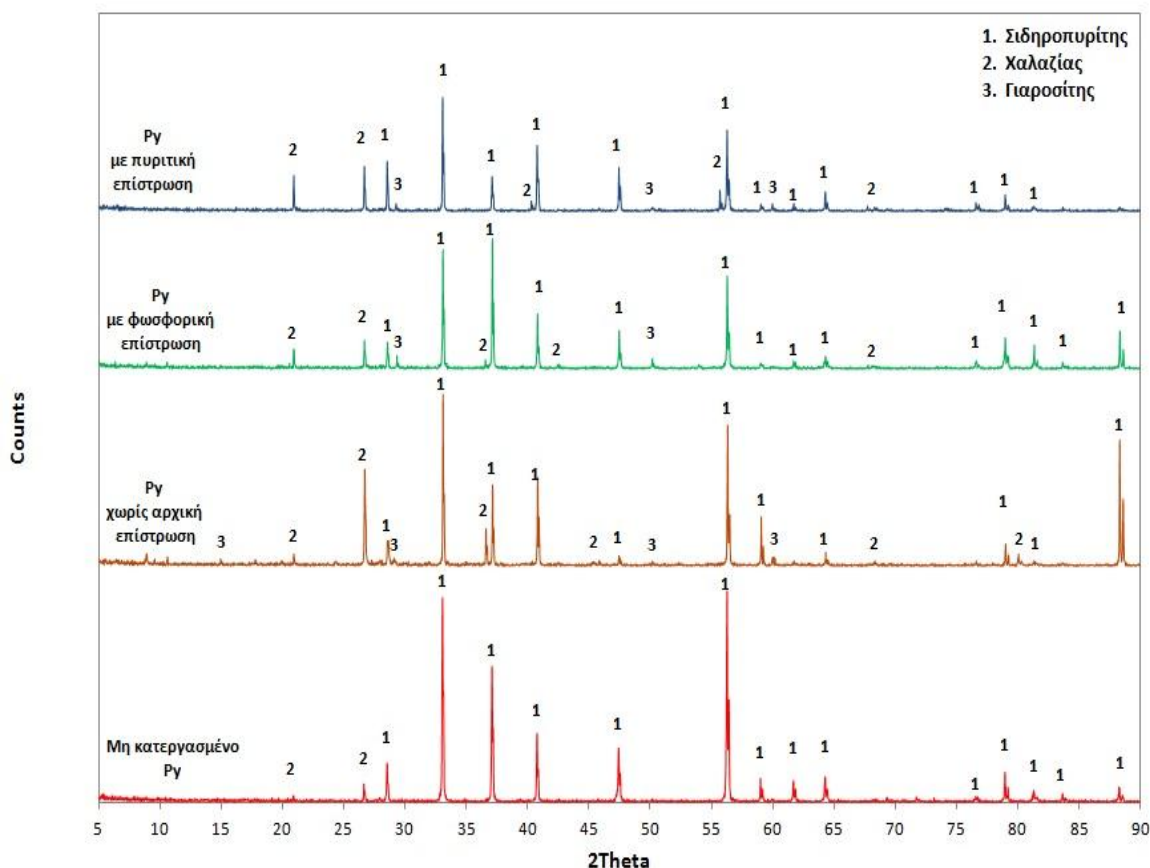
**Σχήμα 92.** Διαλυτοποιήσιμες ποσότητες (α) Pb, (β) As, (γ) Zn και (δ) Cu στο διάλυμα απορροής των επιστρωμένων δειγμάτων και μη κατεργασμένου σιδηροπυρίτη (Py).



## 9.4 Χαρακτηρισμός των στερεών υπολειμμάτων

### 9.4.1 Ανάλυση με XRD

Τα δείγματα σιδηροπυρίτη μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών σε κελιά υγρασίας μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ κόνεως (P-XRD). Κύριος στόχος της ανάλυσης αυτής ήταν να διαπιστωθούν μεταβολές ως προς την κρυσταλλικότητα των αρχικών υλικών, καθώς και την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων λόγω του σχηματισμού νέων δευτερογενών φάσεων. Τα ακτινογραφήματα, που προέκυψαν, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 93**. Τα ακτινογραφήματα από τα δείγματα των τριών κελιών υγρασίας συγκρίθηκαν με το αρχικό δείγμα από το συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη για το οποίο, όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ) και χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ). Η κύρια δευτερογενής φάση, που ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα ως αποτέλεσμα της οξείδωσης είναι ο γιαροσίτης (jarosite,  $(\text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Na})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) ενώ δεν ανιχνεύτηκαν φάσεις φωσφορικού σιδήρου πιθανόν λόγω του χαμηλού ποσοστού συμμετοχής τους (<4%). Επισημαίνεται ότι σε όλα τα δείγματα από τα κελιά υγρασίας (λειτουργίας 41 εβδομάδων) διαπιστώνεται μια πτώση της κρυσταλλικότητας συγκριτικά με το αρχικό μη κατεργασμένο δείγμα Py.



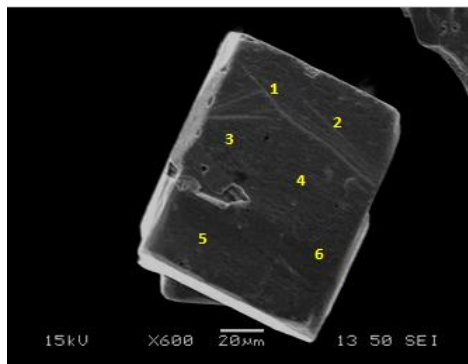
**Σχήμα 93.** Ακτινογραφήματα δειγμάτων σιδηροπυρίτη (Py) μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών σε κελιά υγρασίας συγκριτικά με το αρχικό δείγμα Py.

#### 9.4.2 Ανάλυση με SEM/EDS

Οι κόκκοι των τριών δειγμάτων μελετήθηκαν με SEM/EDS προκειμένου να εξεταστεί η μορφολογία και η χημική σύσταση των χημικά τροποποιημένων επιφανειών μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών επιταχυνόμενης οξειδωσης σε κελιά υγρασίας. Η μορφολογία και η χημική σύσταση ενός φρέσκου κόκκου σιδηροπυρίτη πριν υποστεί οποιαδήποτε κατεργασία επίστρωσης παρουσιάζεται στην **Εικόνα 58(α)**. Μικροφωτογραφία από κόκκο  $\text{FeS}_2$  από το δείγμα αναφοράς (δείγμα σιδηροπυρίτη, το οποίο οξειδώθηκε κατά την λειτουργία των κελιών υγρασίας) παρουσιάζεται στην **Εικόνα 58(β)**. Όπως φαίνεται, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση της επιφανειακής δομής σε μικροκλίμακα και της σύστασής της ως αποτέλεσμα της οξειδωτικής διαλυτοποίησης. Κατά την οξειδωση σχηματίζεται ένα δευτερογενές στρώμα γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη, το οποίο δομείται από οξυ-υδροξείδια του σιδήρου. Οι οξειδωμένες φάσεις επιβεβαιώνονται από την παρουσία O σε ατομική αναλογία 4.94-28.33%. Υπενθυμίζεται ότι η ποσοστιαία αναλογία του Fe και S που ανιχνεύεται κατά τη σημειακή μικροανάλυση δεν είναι αντιπροσωπευτική της σύστασης του στρώματος επικάλυψης λόγω των παρεμβολών από τον υποκείμενο σιδηροπυρίτη.

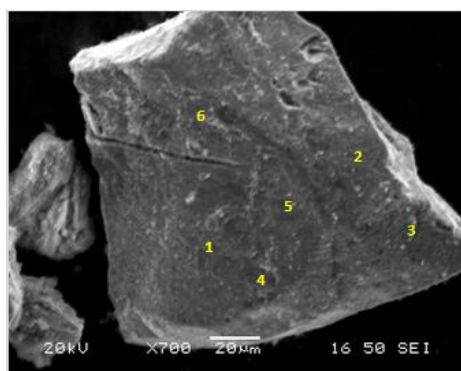
Η επιφάνεια ενός κόκκου  $\text{FeS}_2$  με πυριτική επικάλυψη, μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής σε κελιά υγρασίας, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 58(γ)**. Όλα τα σημεία που αναλύθηκαν με EDS αποδεικνύουν τη παρουσία των οξειδωμένων φάσεων της επικάλυψης, με το O να κυμαίνεται μεταξύ 7.21 και 28.08%. Σε δύο από τα 7 αναλυθέντα σημεία, δεν ανιχνεύτηκε Si και στα υπόλοιπα 5 σημεία η συγκέντρωση του Si κυμαινόταν μεταξύ 0.17% και 0.77%. Μερική φωσφορική επικάλυψη παρατηρήθηκε στην επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη που κατεργάστηκαν με  $\text{PO}_4$ . Η στοιχειακή ανάλυση από το EDS δίνει P 0.0-2.19%, O 9.68-66.49% και K 0.0-0.17% (**Εικόνα 58δ**).

Κατά την μελέτη των κόκκων με SEM/EDS σε όλα τα δείγματα, δηλαδή τόσο το δείγμα αναφοράς όσο και τα επιστρωμένα δείγματα, δεν διαπιστώθηκαν ρωγματώσεις ή «γυμνές» περιοχές χωρίς την παρουσία οξειδωμένων φάσεων. Δεν υπάρχουν δηλαδή σε **μικροκλίμακα** ορατές δίοδοι της πρόσβασης των οξειδωτικών παραγόντων (νερό και οξυγόνο) προς το θειούχο υπόβαθρο. Εντούτοις τα αποτελέσματα των δοκιμών υγρασίας δείχνουν ότι η επαφή αυτή λαμβάνει χώρα πιθανώς μέσω πόρων διαστάσεων **νανοκλίμακας** (Kollias et al., 2016).



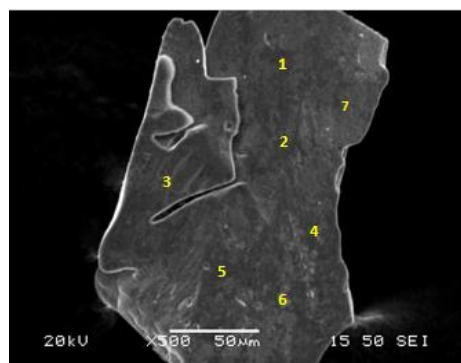
Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
S K	66.42	67.84	66.11	66.46	66.37	66.60
Fe K	33.55	32.12	33.93	33.52	33.64	33.41
Totals	100.00					

(α)



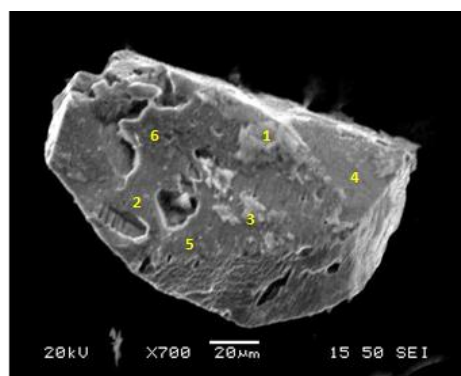
Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	14.90	9.64	24.58	11.45	4.94	28.33
S K	57.39	60.65	52.22	58.89	63.89	45.72
Fe K	27.70	29.70	23.19	29.63	31.19	25.93
Totals	100.00					

(β)



Element	Atomic%						
	1	2	3	4	5	6	7
O K	12.61	12.65	10.75	12.61	28.08	7.21	16.41
Si K	0.00	0.77	0.63	0.37	0.00	0.17	0.38
S K	55.31	58.17	51.72	59.87	46.90	61.04	56.12
Fe K	32.12	28.42	36.90	27.15	25.00	31.58	27.09
Totals	100.00						

(γ)



Element	Atomic%					
	1	2	3	4	5	6
O K	66.49	11.44	67.50	17.38	15.93	9.68
P K	2.04	0.00	2.19	0.00	0.28	0.21
S K	15.68	52.59	14.68	53.60	59.40	56.31
K K	0.00	0.00	0.17	0.00	0.06	0.00
Fe K	15.83	35.97	15.45	29.01	24.32	33.81
Totals	100.00					

(δ)

**Εικόνα 58.** Μικροφωτογραφίες SEM και σημειακές μικροαναλύσεις EDS από κόκκους  $\text{FeS}_2$ , μετά την ολοκλήρωση λειτουργίας των κελιών υγρασίας (α) αρχικός κόκκος  $\text{FeS}_2$  (β) μη κατεργασμένος  $\text{FeS}_2$ , (γ)  $\text{FeS}_2$  επιστρωμένος με φωσφορικές φάσεις και (δ)  $\text{FeS}_2$  επιστρωμένος με πυριτικές φάσεις.



# 10. Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

## 10.1 Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνοψίζονται παρακάτω:

*Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py)*

- Από την κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος διαπιστώθηκε ότι το 95% των κόκκων έχουν μέγεθος μικρότερο από 2 mm
- Στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) συμμετέχει και ο χαλαζίας σε ποσοστό ~10% (SiO<sub>2</sub>)
- Η χημική ανάλυση του συμπυκνώματος και τα ποσοστά των στοιχείων που προέκυψαν ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του SEM/EDS.

*Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy)*

- Η κοκκομετρική ανάλυση έδειξε ότι το 95% των κόκκων του συμπυκνώματος έχουν μέγεθος μικρότερο από 1 mm
- Η ορυκτολογική ανάλυση με XRD κόνεως, σε συνδυασμό με την χημική ανάλυση, έδειξαν ότι συμμετέχουν ο αρσеноπυρίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο χαλαζίας σε ποσοστά 33.1%, 50.5% και 10.3%, αντίστοιχα, καθώς και ίχνη πυρροτίτη.
- Η ανάλυση με SEM/EDS έδειξε ότι ο σιδηροπυρίτης στο συμπύκνωμα αυτό περιέχει αρσενικό στη δομή του σε ατομικό ποσοστό που κυμαίνεται σε εύρος 0.5 έως 0.9%

*Οξείδωση συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5 (απουσία PO<sub>4</sub>)*

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η οξείδωση του συμπυκνώματος Py απουσία φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του μεγέθους κόκκων και του χρόνου. Για τη δοκιμή αυτή επιλέχθηκαν τρία κοκκομετρικά κλάσματα Py, -250+125, -125+75 και -75+45 μm, στα οποία πραγματοποιήθηκε κατεργασία έως 72 ώρες υπό συνθήκες ήπιας συνεχούς ανάδευσης. Το διάλυμα κατεργασίας

περιείχε 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5 ρυθμισμένο με 0.2 M CH<sub>3</sub>COONa και ο λόγος υγρού-στερεού ήταν ίσο με 100 mL/g. Σε μία δεύτερη σειρά δειγμάτων στα οποία είχε εφαρμοσθεί η ίδια ακριβώς κατεργασία πραγματοποιήθηκε οξίνιση με 1 N HCl, με και χωρίς λειοτριβήση των κατεργασμένων κόκκων, με σκοπό τη διαλυτοποίηση των στερεών καταβυθίσεων.

- Στις 72 ώρες κατεργασίας, η συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών θειικών ιόντων, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, ήταν ίση με 228, 264 και 295 mmol/kg για το αδρόκοκκο, το ενδιάμεσο και το λεπτόκοκκο κλάσμα του Py, αντίστοιχα. Ο διαλυτός Fe ήταν χαμηλός, υποδηλώνοντας την καταβύθιση οξειδίων και υδροξειδίων του Fe(III), λόγω των συνθηκών διεξαγωγής του πειράματος (pH 5.5). Επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η κατανάλωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με την στοιχειομετρικά προβλεπόμενη ποσότητα. Ο μεγάλος βαθμός διάσπασης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο συγκεκριμένο σύστημα οφείλεται στην καταλυτική δράση του σιδηροπυρίτη, των οξειδίων/υδροξειδίων του σιδήρου και του υδατοδιαλυτού Fe.
- Κατά την οξίνιση των κατεργασμένων κόκκων με 1N HCl επιτεύχθηκε διαλυτοποίηση των οξειδωμένων στερεών φάσεων του Fe και διαπιστώθηκε ότι στα οξειδωμένα στερεά συμπεριλαμβάνονται και SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.
- Η οξίνιση με 1 N HCl εφαρμόστηκε χωρίς και με υπερλειοτριβήση των κατεργασμένων κόκκων. Διαπιστώθηκε ότι στους κόκκους που έχουν υποστεί κατεργασία (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5) επί 72 ώρες, το άθροισμα υδατοδιαλυτών και καταβυθισμένων SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ανέρχεται σε 532 mmol/kg Py όταν εφαρμόζεται υπερλειοτριβήση και 270 mmol/kg Py όταν δεν εφαρμόζεται λειοτριβήση. Σημειώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις τα 265 mmol SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ανά kg Py αντιστοιχούν στα υδατοδιαλυτά θειικά.
- Για την περίπτωση του Fe, ο υδατοδιαλυτός Fe είναι αμελητέος (2.2 mmol/kg) ενώ αυτός που διαλυτοποιείται σε 1N HCl είναι 293 και 183 mmol/kg Py, με και χωρίς υπερλειοτριβήση αντίστοιχα.
- Η διαφοροποίηση των μετρούμενων συγκεντρώσεων στην υδατική οξινομένη φάση, με και χωρίς υπερλειοτριβήση των στερεών, παρατηρήθηκε στα δείγματα μετά τις 6 ώρες κατεργασίας (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 5.5). Με βάση αυτή την παρατήρηση συμπεράναμε ότι από τις 6 ώρες και μετά δημιουργείται στρώμα δυσδιάλυτων οξυ-υδροξειδίων του Fe, το οποίο εγκλωβίζει τις φάσεις Fe(III)-Fe(II)-SO<sub>4</sub>-(O,OH), και οι οποίες αποδεσμεύονται μόνον με υπερλειοτριβήση των δειγμάτων.
- Η εκτίμηση για το ποσοστό οξείδωσης των θειούχων ορυκτών, δεν πρέπει να στηρίζεται μόνον στην μέτρηση των υδατοδιαλυτών θειικών ανιόντων, όπως παρατηρείται σε πολλές δημοσιευμένες εργασίες, διότι σημαντικό ποσοστό των θειικών μπορεί να δεσμεύεται στις στερεές καταβυθίσεις. Για παράδειγμα, στο δείγμα Py ενδιάμεσης κοκκομετρίας, με βάση τα υδατοδιαλυτά SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> το υπολογιζόμενο ποσοστό οξείδωσης είναι 1.78%, ενώ λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο του οξειδωμένου S υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε 3.9%.
- Με βάση τη χημική σύσταση του προστατευτικού στρώματος και λαμβάνοντας υπόψη τις πιθανές στερεές φάσεις έγινε εκτίμηση ότι το πάχος του μπορεί να κυμαίνεται από 0.33 έως 2.66 μm.
- Η μελέτη των κατεργασμένων κόκκων με SEM/EDS έδειξε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας έως 72 ώρες είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής των οξειδωμένων φάσεων στην επιφάνεια των κόκκων FeS<sub>2</sub>.

- Η ανάλυση κατεργασμένου δείγματος Py με FTIR επιβεβαίωσε την παρουσία οξειδίων και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, καθώς και υδροξυ-θειικών ενώσεων του Fe(III).
- Η ανάλυση με XPS σε βάθος έως 6 nm έδειξε ότι οι εξωτερικές στοιβάδες του προστατευτικού καλύμματος δομούνται από ενώσεις Fe(III) τύπου γκαιτίτη ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) σε μείξη με θειϊκές ενώσεις του Fe(III) τύπου  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (πιθανά σβερτμαννίτης,  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) και ενώσεων τύπου γιαιοσίτη,  $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . Επίσης, συμμετέχουν και μεικτά οξείδια του Fe(III) και Fe(II) (τύπου μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και οξείδια του Fe(III) (τύπου αιματίτη,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Επιπλέον διαπιστώθηκε η παρουσία θείου στη στοιχειακή του μορφή, S(0).

#### *Οξείδωση συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy) με $\text{H}_2\text{O}_2$ σε pH 5.5 (απουσία $\text{PO}_4$ )*

Τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα από το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy), -250+125, -125+75 και -75+45  $\mu\text{m}$ , υπέστησαν κατεργασία με διάλυμα 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε pH 5.5 και για λόγο υγρού προς στερεό (L/S) ίσο με 100 mL/g. Τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται ακολούθως:

- Η συγκέντρωση των  $\text{SO}_4^{2-}$  φαίνεται να έρχεται σε ισορροπία στην υδατική φάση μετά τις 24 ώρες κατεργασίας. Οι τελικές συγκεντρώσεις στις 72 ώρες ήταν 59, 76 και 100 mmol/kg AsPy.
- Η διαλυτοποίηση του Fe και του As ήταν χαμηλή και κυμάνθηκε σε εύρος από 0.018 έως 0.054 mM και από 0.0021 έως 0.0068 mM, αντίστοιχα.
- Για την διαλυτοποίηση των στερεών καταβυθίσεων διαπιστώθηκε όπως και στην περίπτωση του Py, ότι απαιτείται υπερλειοτρίβηση των κατεργασμένων κόκκων πριν από την όξινη προσβολή με 1 N HCl.
- Η στοιχειομετρική αναλογία των τριών στοιχείων που παραλαμβάνονται στην υδατική φάση, μετά από υπερλειοτρίβηση και όξινη προσβολή, είναι  $\text{Fe}/\text{As}/\text{S} = 1/0.80/1.05$ . Οι τιμές αυτές προσεγγίζουν την στοιχειομετρία του  $\text{FeAsS}$ , υποδεικνύοντας ότι το συγκεκριμένο ορυκτό οξειδώνεται ευκολότερα από τον  $\text{FeS}_2$ , που συνυπάρχει στο συμπύκνωμα AsPy.
- Η ανάλυση με SEM/EDS επιβεβαίωσε την παρουσία οξειδωμένων φάσεων πάνω στις επιφάνειες των κατεργασμένων κόκκων. Ωστόσο, στους κόκκους As- $\text{FeS}_2$  τα ατομικά ποσοστά του As κυμάνθηκαν από 0.7 έως 1.5% συγκριτικά με 0.5-0.9% στους As- $\text{FeS}_2$  του καθαρού μη κατεργασμένου AsPy. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει την δέσμευση περίσσειας As στις στερεές καταβυθίσεις γύρω από τους κόκκους του αρσενικού σιδηροπυρίτη.
- Η ανάλυση των κατεργασμένων δειγμάτων AsPy με FTIR έδειξε την πιθανή παρουσία σκοροδίτη,  $\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , και συμπλεσίτη,  $\text{Fe}^{2+}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ . Επίσης διαπιστώθηκε η παρουσία οξειδίων, υδροξειδίων του Fe, καθώς και υδροξυ-θειικών ενώσεων του Fe(III).
- Η ανάλυση με XPS των εξωτερικών στρωμάτων του προστατευτικού καλύμματος έδειξε ότι το αρσενικό βρίσκεται στην πεντασθενή και τρισθενή του βαθμίδα. Πιθανή είναι και η συμμετοχή στη δομή As(0) ή/και  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

*Αρχικές δοκιμές φωσφορικών επιστρώσεων σε σιδηροπυρίτη (Py). Επίδραση του λόγου υγρού-στερεού και της συγκέντρωσης των  $\text{PO}_4$*

Οι αρχικές δοκιμές φωσφορικής επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα (-125+75  $\mu\text{m}$ ) του συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) και οι κύριες παράμετροι που

διερευνήθηκαν ήταν ο λόγος υγρού προς στερεό (L/S) 1, 10 και 100 mL/g, και η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων, 0, 0.01, 0.1 και 0.4 M PO<sub>4</sub>. Εξετάσθηκε η δυνατότητα μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> από 0.1 σε 0.01M. Τα κύρια συμπεράσματα ήταν τα ακόλουθα:

- Στους χαμηλούς λόγους L/S, 1 και 10 mL/g, η προσθήκη PO<sub>4</sub> στο διάλυμα επίστρωσης δεν μείωσε την οξειδωση του FeS<sub>2</sub>. Μόνον σε λόγο 100 mL/g παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτοποίησης των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> από 105 χωρίς PO<sub>4</sub> σε 73 mmol/kg παρουσία PO<sub>4</sub>.
- Αύξηση της συγκέντρωσης των PO<sub>4</sub> από 0.1 σε 0.4 M δεν βελτίωσε την απόδοση του προστατευτικού καλύμματος.
- Με την χαμηλότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (0.01 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), δεν αναπτύχθηκε αποτελεσματικό στρώμα επίστρωσης. Η διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> δεν περιορίστηκε από την παρουσία των φωσφορικών ακόμη και στον λόγο L/S 100 mL/g.

#### *Λεπτομερής διερεύνηση φωσφορικών επιστρώσεων συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py)*

Η λεπτομερέστερη διερεύνηση της φωσφορικής επικάλυψης πραγματοποιήθηκε διατηρώντας σταθερή την αναλογία υγρού-στερεού σε 100 mL/g. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι:

- Η προσθήκη 0.01 και 0.1 M PO<sub>4</sub> στο διάλυμα επίστρωσης είχε θετική επίδραση ως προς τη διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, η οποία ήταν μειωμένη κατά 42% και 58% αντίστοιχα σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου (0 M PO<sub>4</sub>).
- Η συγκέντρωση του ολικού και δισθενούς σιδήρου παρουσία φωσφορικών ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης των αναλυτικών μεθόδων (4 μM για Fe(T) και 0.4 μM για Fe(II)), ως αποτέλεσμα της δέσμευσής του σε καταβυθιζόμενες στερεές φάσεις Fe-PO<sub>4</sub>. Στην δοκιμή ελέγχου (απουσία PO<sub>4</sub>) μετρήθηκαν 19-65 μM Fe(T) και 0.4-1.5 μM Fe(II).
- Η θερμοδυναμική ανάλυση του γεωχημικού συστήματος υπό την απουσία PO<sub>4</sub> με το λογισμικό Visual Minteq v.3.1 έδειξε ότι είναι δυνατή η καταβύθιση όλων των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe(III), καθώς και του μαγνητίτη (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Το διάλυμα είναι επίσης υπέρκορο ως προς το νατριούχο γιαιοσίτη, NaFe<sup>3+</sup><sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, και τον σβερτμαννίτη, Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O. Υπό την παρουσία PO<sub>4</sub>, το λογισμικό ανέδειξε το βιβιανίτη (vivianite, Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ως δυνητική φάση για τον Fe(II) και το στρενγκίτη (strengite, FePO<sub>4</sub>) για την περίπτωση του Fe(III).
- Η παρατήρηση και ανάλυση με SEM/EDS των κατεργασμένων κόκκων με διάλυμα 0.01 M PO<sub>4</sub> έδειξε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 24 σε 48 ώρες είχε ως αποτέλεσμα την ανίχνευση του P σε όλα τα αναλυθέντα σημεία. Ωστόσο, στα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση φωσφορικών, 0.1 M PO<sub>4</sub>, διαπιστώθηκε η ανάπτυξη ενός εκτεταμένου δικτύου από ρωγμές, κυρίως στο δείγμα των 48 ωρών.
- Από την ανάλυση FTIR των κατεργασμένων με φωσφορικά διαλύματα δειγμάτων προέκυψαν κορυφές που σχετίζονται με δονήσεις των δεσμών P-O, S-O, καθώς και κορυφές που αποδίδονται σε οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου.
- Η ανάλυση με XPS των εξωτερικών επιφανειακών στρωμάτων (~6 nm) έδειξε ότι ο σίδηρος στις φωσφορικές φάσεις βρίσκεται στη τρισθενή και δισθενή του βαθμίδα, Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>. Επίσης, είναι πιθανή η συμμετοχή ενώσεων τύπου γκαιτίτη και Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



### *Λεπτομερής διερεύνηση φωσφορικών επιστρώσεων συμπυκνώματος αρσеноπυρίτη (AsPy)*

Τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών επίστρωσης στο συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη έδειξαν ότι:

- Η κατεργασία δειγμάτων AsPy υπό την παρουσία φωσφορικών ανιόντων (0.01 και 0.1 M) περιόρισε τη διαλυτοποίηση των  $SO_4^{2-}$  κατά 8.5% και 45% συγκριτικά με τη δοκιμή αναφοράς (0 M  $PO_4$ ). Ολικός Fe, Fe(T), και δισθενής σίδηρος στην υδατική φάση ανιχνεύτηκαν μόνο στη δοκιμή αναφοράς. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν 4-43  $\mu M$  Fe(T) και 0.4-3.6  $\mu M$  Fe(II).
- Κατά το στάδιο της επίστρωσης, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη κινητοποίηση As για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με  $PO_4$ . Στις 48 ώρες η ολική συγκέντρωση του As(T) στο διάλυμα είναι 12  $\mu M$  παρουσία  $PO_4$  εναντι 4  $\mu M$  στην δοκιμή ελέγχου (0 M  $PO_4$ ).
- Σε όλα τα διαλύματα ανιχνεύτηκε As(III), σε ποσοστό περίπου 10-20% του ολικού As(T). Η συγκέντρωση του As(III) μειωνόταν με την πάροδο του χρόνου.
- Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι μέχρι pH 4.5 καταβυθίζεται μόνον σκοροδίτης ( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ), ενώ στα μεγαλύτερα pH αρχίζει και η καταβύθιση συμπλεσίτη ( $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ). Οι ορυκτολογικές αυτές φάσεις ορίζουν μία καμπύλη, η οποία μετατοπίζεται προς πιο αλκαλικά pH κατά την προσθήκη  $PO_4$ . Αυτή η διαπίστωση δύναται να ερμηνεύσει τις υψηλότερες τιμές του As(V) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επίστρωσης υπό την παρουσία  $PO_4$ .
- Από την ανάλυση με SEM/EDS διαπιστώθηκε ότι η ποσοστιαία αναλογία του P στους κόκκους αρσеноπυρίτη ήταν χαμηλότερη συγκριτικά με τους κόκκους  $FeS_2$  του δείγματος Py. Η αύξηση της συγκέντρωσης των  $PO_4$  στο διάλυμα επίστρωσης είχε ως αποτέλεσμα την εκτενέστερη κάλυψη της επιφάνειας. Οι σημειακές μικροαναλύσεις EDS σε κόκκους αρσενικούχου σιδηροπυρίτη έδειξαν υψηλότερα ατομικά ποσοστά As συγκριτικά με αντίστοιχους μη κατεργασμένους κόκκους και αποτελεί ένδειξη για συμμετοχή του As στο προστατευτικό κάλυμμα.
- Η ανάλυση με FTIR έδειξε την παρουσία δεσμών As(V)-O, που μπορούν να αποδοθούν σε σκοροδίτη, σε συμπλεσίτη ή και σε ρόφηση του πεντασθενούς As σε άμορφα οξείδια/υδροξείδια του τρισθενούς Fe. Εντοπίστηκαν επίσης δεσμοί P-O.
- Από την ανάλυση των εξωτερικών επιφανειακών στοιβάδων με XPS προέκυψε ότι το αρσενικό βρίσκεται κατά κύριο λόγο στην πεντασθενή του βαθμίδα, ωστόσο συμμετέχει και το As(III) και το As(0). Ο σίδηρος που δημιουργεί ενώσεις με τα φωσφορικά ανιόντα προσδιορίστηκε ως τρισθενής και δισθενής,  $FePO_4$ ,  $Fe_2(PO_4)_3$ . Εκτός των  $PO_4$  ανιόντων στο προστατευτικό κάλυμμα ανιχνεύονται  $SO_4^{2-}$  και πιθανές πολυσουλφιδικές ενώσεις (τύπου  $S_n^{2-}$ ).

### *Έλεγχος αποτελεσματικότητας φωσφορικών επιστρώσεων*

Η αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων, συναρτήσε των συνθηκών κατά την διαδικασία επίστρωσης, αξιολογήθηκε με την εκτέλεση δοκιμών οξειδωτικής εκχύλισης στα επιστρωμένα δείγματα. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν αναμιγνύοντας τα επιστρωμένα δείγματα με ένα διάλυμα, που περιείχε 0.1 M  $H_2O_2$  για 24 ώρες.

- Στο συμπύκνωμα Py η αποτελεσματικότερη επικάλυψη επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διάλυμα επίστρωσης με χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, 0.01 M  $PO_4$ , και χρόνο κατεργασίας 48 ωρών. Η διαλυτοποίηση των  $SO_4^{2-}$  από τα δείγματα Py με την

συγκεκριμένη επίστρωση ήταν 41 mmol/kg, ενώ από το φρέσκο μη κατεργασμένο Py διαλυτοποιήθηκε ποσότητα ίση με 120 mmol/kg.

- Η κατεργασία φωσφορικής επίστρωσης στο συμπύκνωμα AsPy διαπιστώθηκε ότι έχει αρνητική επίδραση. Οι δοκιμές οξειδωτικής εκχύλισης έδειξαν ότι ενισχύεται η απελευθέρωση θειικών ιόντων, σιδήρου και αρσενικού, ειδικότερα υπό την παρουσία  $PO_4$ . Η διαλυτοποίηση των  $SO_4^{-2}$  στο αρχικό, μη κατεργασμένο AsPy ήταν 79 mmol/kg. Για τα δείγματα, που υπέστησαν κατεργασία για 48 ώρες με 0.01 και 0.1 M  $PO_4$ , η απελευθέρωση των  $SO_4^{-2}$  αυξήθηκε σε 179 και 199 mmol/kg, αντίστοιχα.

#### *Αρχικές δοκιμές πυριτικών επιστρώσεων σε συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py)*

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση του pH και του λόγου υγρού προς στερεό στο σχηματισμό πυριτικής επικάλυψης σε δείγματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py). Για τα πειράματα σε διαφορετικές τιμές pH (5, 6, 7 και 8) χρησιμοποιήθηκαν τρία κοκκομετρικά κλάσματα Py (-250+125, -125+75 και -75+45  $\mu m$ ), τα οποία υποβλήθηκαν σε κατεργασία με διάλυμα 0.1 M  $H_2O_2$  και 50 mM Si. Για τα πειράματα σε διαφορετικούς λόγους υγρού-στερεού χρησιμοποιήθηκε το ενδιάμεσο κλάσμα Py (-125+75  $\mu m$ ), το οποίο κατεργάστηκε με 0.1 M  $H_2O_2$  και 5 mM Si (pH 6).

- Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε pH 5, 6, 7 και 8 διαπιστώθηκε ότι η μικρότερη απελευθέρωση  $SO_4^{-2}$  και Fe προς την υδατική φάση έλαβε χώρα σε pH 7.
- Η απομάκρυνση του Si από το διάλυμα σε pH 7 ήταν ~90% ως προς την αρχική συγκέντρωση Si (50 mM), ενώ για τις υπόλοιπες εξετασθείσες τιμές pH (5, 6 και 8) προέκυψε μικρός βαθμός καταβύθισης Si της τάξης του 10%.
- Τα αποτελέσματα των πειραμάτων πυριτικής επίστρωσης σε λόγους υγρού-στερεού 5, 10, 20, 50 και 100 mL/g έδειξαν ότι η μικρότερη διαλυτοποιήσιμη ποσότητα των θειικών ανιόντων προκύπτει σε L/S ίσο με 100 mL/g. Στις συνθήκες αυτές επιτυγχάνεται 80% μείωση της διαλυτοποίησης των θειικών συγκριτικά με την αντίστοιχη δοκιμή ελέγχου (χωρίς Si).
- Σε L/S 100 mL/g διαφαίνεται η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του διαλύματος επίστρωσης, αφού το διαλυτό Si παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα, δηλ. 4.5 mM από τα αρχικά 5 mM.
- Η μελέτη με SEM/EDS της επιφάνειας των κατεργασμένων κόκκων σιδηροπυρίτη σε pH 7 έδειξε μια έντονη μορφολογία με την παρουσία γωνιωδών συσσωματωμάτων. Το ατομικό ποσοστό του Si είχε σημαντικές διαφοροποιήσεις. Οι κόκκοι κατεργασμένοι σε pH 5, 6 και 8 δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές στην επιφανειακή δομή.
- Περαιτέρω μελέτη με SEM/EDS των κατεργασμένων δειγμάτων Py έδειξε ότι αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό κατά την επίστρωση συνοδεύεται από αύξηση και του ατομικού ποσοστού Si στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των κόκκων  $FeS_2$ .
- Η ανάλυση με FTIR έδειξε την παρουσία κορυφής που αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού Fe-O-Si μόνο στα δείγματα τα κατεργασμένα σε pH 6 και 7. Σε pH 7 διαπιστώθηκε και η παρουσία ενώσεων τύπου  $Fe_2(SO_4)_3$  και  $FeSO_4 \cdot xH_2O$ . Επίσης, προσδιορίστηκαν κορυφές που αποδίδονται σε οξείδια/υδροξείδια του Fe και σε δονήσεις του δεσμού S-O.

### Έλεγχος αποτελεσματικότητας πυριτικών επικαλύψεων

- Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η αύξηση του λόγου υγρού-στερεού έως 100 mL/g είχε θετική επίδραση στην ανάπτυξη προστατευτικού πυριτικού καλύμματος γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη. Σε λόγο L/S 100 mL/g η διαλυτοποίηση των θειικών ιόντων από το κατεργασμένο με πυριτικό διάλυμα δείγμα Py ήταν μειωμένη κατά 90% ως προς το μη κατεργασμένο Py και κατά 80% ως προς το δείγμα Py κατεργασμένο μόνο με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Η πυριτική επίστρωση σε pH 6 φάνηκε να προστατεύει τους κόκκους FeS<sub>2</sub> αποτελεσματικότερα, παρά το γεγονός ότι κατά το στάδιο της επίστρωσης η ελάχιστη διαλυτοποίηση των SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> προς την υδατική φάση διαπιστώθηκε σε pH 7.

### Λεπτομερής διερεύνηση πυριτικών επιστρώσεων σε σιδηροπυρίτη (Py)-Δοκιμές σε αιωρήματα

Λεπτομερέστερη διερεύνηση των συνθηκών επικάλυψης στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) πραγματοποιήθηκε με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση των συγκεντρώσεων Si στο διάλυμα επίστρωσης, από 0.1 μέχρι 50 mM, με 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH 6 και 7. Για να διαπιστωθεί αν είναι δυνατός ο σχηματισμός πυριτικής επικάλυψης χωρίς το στάδιο της μερικής οξειδωσης με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε δοκιμή με διάλυμα 1 mM Si χωρίς την παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Κατά την κατεργασία σε pH 7 διαπιστώθηκε ότι η οξείδωση του θείου μειώνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση Si. Ομοίως θετική ήταν η επίδραση της πυριτικής κατεργασίας σε pH 6. Ωστόσο, σε pH 6 μικρότερος βαθμός οξείδωσης του S παρατηρήθηκε σε μικρές συγκεντρώσεις Si (0.1-5 mM).
- Και στις δύο εξεταζόμενες περιπτώσεις pH, τα διαλυτά ιόντα πυριτίου συμπλοκοποιούν το Fe. Σε pH 7 η αύξηση της συγκέντρωσης του Si συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης του υδατικού Fe στις 24 ώρες κατεργασίας εν αντιθέσει με τη γενική τάση που παρατηρείται σε pH 6. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι σε pH 7 και μάλιστα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του Si παρατηρείται έντονο φαινόμενο πολυμερισμού του πυριτίου και δημιουργία γέλης, το οποίο συμβάλλει στην ταυτόχρονη απομάκρυνση του Si και του Fe από το διάλυμα. Σε pH 6 δεν παρατηρήθηκε δημιουργία γέλης σε κανένα επίπεδο συγκέντρωσης Si.
- Σε pH 7 διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του Si ήταν υψηλότερη σε πειράματα με αρχική συγκέντρωση Si ίση με 50 mM, η οποία προσδιορίστηκε σε ~88%. Σε pH 6 η απομάκρυνση του Si κυμάνθηκε μεταξύ 55% και 10% για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση 50, 25, 10, 5, 1 και 0.1 mM Si.
- Στη σειρά πειραμάτων χωρίς H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του διαλελυμένου πυριτίου από την υδατική φάση ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη υπό την παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Κάτι τέτοιο οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των εν διαλύσει ιόντων Fe και των ιόντων πυριτίου, τα οποία παρεμποδίζουν την καταβύθιση SiO<sub>2</sub> όταν τα πειράματα συντελούνται με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Από τη θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος (5 mM Si, T=22°C) προκύπτει ότι μέχρι pH 8 επικρατούν στο διάλυμα μόνον δύο μορφές πυριτικών, το μονομερές αδιάστατο πυριτικό οξύ, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, το οποίο αντιπροσωπεί το 94%, και το διμερές Si<sub>2</sub>O(OH)<sub>6</sub>, το οποίο αντιπροσωπεί το 6%. Όλες οι άλλες μορφές Si εμφανίζονται στα πιο αλκαλικά pH.
- Οι πιθανές καταβυθίσεις είναι 4 (άμορφο SiO<sub>2</sub>, χριστοβαλίτης, χαλκηδόνιος, και χαλαζίας). Τα διαλύματα που περιείχαν 50, 25, 10 και 5 mM Si (pH 7) ήταν υπέρκορα ως

προς όλες τις πιθανές κρυσταλλικές φάσεις του SiO<sub>2</sub>. Το διάλυμα επίστρωσης με 1 mM Si ήταν υπερκορο ως προς το χριστοβαλίτη (cristobalite), χαλκηδόνιο (chalcedony) και χαλαζία (quartz). Τελικά, η χαμηλότερη συγκέντρωση Si, δηλ. 0.1 mM, ήταν ελαφρώς πάνω από την ισορροπία με το χαλαζία. Τα διαλύματα παραμένουν υπέρκορα ως προς τις αντίστοιχες φάσεις ακόμη και στις 24 ώρες κατεργασίας. Μόνον στα διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 50 και 25 mM παρατηρήθηκε έντονη καταβύθιση και μάλιστα το φαινόμενο είναι εντονότερο σε pH 7, όπου είχε παρατηρηθεί και μακροσκοπικά η δημιουργία γέλης.

- Η μελέτη με SEM/EDS των κατεργασμένων δειγμάτων έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλελυμένου Si από 25 σε 50 mM έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας του Si στην επιφανειακή δομή, καθώς και την εμφάνιση συσσωματωμάτων SiO<sub>2</sub>. Για χαμηλότερα επίπεδα Si (π.χ. 5, 10 mM) παρατηρήθηκαν μεν οξειδωμένες φάσεις αλλά δεν ανιχνεύθηκε Si σε όλα τα αναλυθέντα σημεία.

#### *Έλεγχος αποτελεσματικότητας των πυριτικών επιστρώσεων σε σιδηροπυρίτη (Py)*

- Για τα κατεργασμένα δείγματα σε pH 7 διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες είχε θετική επίδραση ως προς το σχηματισμό αποτελεσματικής επίστρωσης, καθώς η διαλυτοποίηση των θειικών ιόντων μειώθηκε από 31-105 σε 13-42 mmol/kg Py. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του Si από 5 σε 50 mM επιδείνωσε την αποτελεσματικότητα της επικάλυψης.
- Και για τα κατεργασμένα δείγματα σε pH 6, η αύξηση του χρόνου πυριτικής κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες είχε θετική επίδραση, καθώς η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> μειώθηκε από 56-69 mmol/kg σε 10-25 mmol/kg Py. Η επίστρωση είναι εξίσου αποτελεσματική και στις χαμηλές συγκεντρώσεις 0.1 mM και 1 mM Si.

#### *Διερεύνηση πυριτικών επιστρώσεων σε αρσеноπυρίτη (AsPy)*

Σε δείγματα από το συμπύκνωμα αρσеноπυρίτη (AsPy) πραγματοποιήθηκε κατεργασία με τα διαλύματα πυριτικής επίστρωσης για συγκέντρωση Si ίση με 0.1, 1 και 5 mM. Η επιλογή των προαναφερθέντων συγκεντρώσεων βασίστηκε στα πειραματικά αποτελέσματα του σιδηροπυρίτη (Py).

- Η παρουσία του Si είχε θετική επίδραση ως προς τον περιορισμό της διαλυτοποίησης των θειικών ιόντων. Η απελευθέρωση των SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> μειώθηκε κατά 3, 52 και 72% για 0.1, 1 και 5 mM, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τη δοκιμή ελέγχου (0 mM Si).
- Η μικρότερη διαλυτοποίηση του Fe ήταν 0.020 mM και προσδιορίστηκε για αρχική συγκέντρωση Si ίση με 1 mM. Υψηλότερη ήταν η διαλυτοποίηση του Fe στις δοκιμές με 0.1 και 5 mM Si και προσδιορίστηκε σε 0.077 και 0.046 mM, αντίστοιχα.
- Η πυριτική κατεργασία επίστρωσης είχε αρνητική επίδραση στη διαλυτοποίηση του As. Η συγκέντρωση του As στο διάλυμα κυμάνθηκε μεταξύ 0.0030 και 0.0077 mM, ενώ στη δοκιμή αναφοράς (0 mM Si) η συγκέντρωση As ήταν 0.0015 mM.
- Η απομάκρυνση του Si από την υδατική φάση προσδιορίστηκε ίση με 10, 21 και 9% για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση 0.1, 1 και 5 mM Si.
- Η μελέτη με SEM/EDS έδειξε ότι το ατομικό ποσοστό του As στην επιφάνεια των κόκκων αρσеноπυρίτη αυξήθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Si στο διάλυμα επίστρωσης από 0.1 σε 5 mM. Για τους κόκκους αρσενικούχου σιδηροπυρίτη ανιχνεύθηκαν ατομικά ποσοστά As σε εύρος 1.1-1.8% υπερβαίνουν τη σύσταση των

αντίστοιχων κόκκων του φρέσκου μη κατεργασμένου AsPy. Κάτι τέτοιο αποτελεί ένδειξη συμμετοχής του As στην επίστρωση.

#### *Έλεγχος αποτελεσματικότητας πυριτικών επιστρώσεων σε AsPy*

- Τα δείγματα AsPy που υπεβλήθησαν σε κατεργασία πυριτικής επιστρώσεως παρουσίασαν μεγαλύτερη διαλυτοποίηση  $\text{SO}_4^{2-}$  και Fe σε σύγκριση με το φρέσκο μη κατεργασμένο δείγμα. Πιο έντονη ήταν η διαλυτοποίηση του As όπου στο μη κατεργασμένο δείγμα η ποσότητα που απελευθερώθηκε ήταν 8 mmol/kg AsPy, ενώ στα κατεργασμένα δείγματα αντιστοιχούσε σε εύρος 11-15 mmol/kg.
- Η αύξηση του χρόνου κατεργασίας από 6 σε 24 ώρες δεν βελτίωσε την αποτελεσματικότητα του προστατευτικού καλύμματος σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το συμπύκνωμα Py.

#### *Δοκιμές πυριτικών επιστρώσεων σιδηροπυρίτη (Py) σε στήλες*

Στις δοκιμές αυτές εξετάσθηκε η δυνατότητα δημιουργίας αποτελεσματικής επικάλυψης με ροή του διαλύματος επίστρωσης δια μέσου στήλης των στερεών. Ο στόχος των δοκιμών σε στήλες ήταν η δημιουργία της επίστρωσης σε χαμηλότερους λόγους υγρού-στερεού.

- Η κατεργασία επίστρωσης με Si 1 mM σε L/S 5 mL/g για 48 ώρες είχε θετική επίδραση ως προς τον περιορισμό της οξειδωσης του Py, δεδομένου ότι τα διαλυτοποίησιμα θειικά ιόντα ήταν μειωμένα κατά 53% συγκριτικά με τη δοκιμή ελέγχου (0 mM Si).
- Αύξηση του λόγου υγρού προς στερεό από 5 σε 10 και 20 mL/g είχε ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση 8.2, 6.8 και 2.8 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ . Οι συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων που απελευθερώθηκαν ήταν μειωμένες κατά ~30-60% συγκριτικά με τις δοκιμές αναφοράς (0 mM Si). Υψηλότερη ήταν η απομάκρυνση του Si στη δοκιμή με L/S ίσο με 5 mL/g και προσδιορίστηκε ίση με ~40%, ενώ σε L/S 10 και 20 mL/g ήταν ~20%.
- Κατά την κατεργασία επίστρωσης με 0.1 mM Si σε L/S 10 mL/g, η διαλυτοποίηση των θειικών ιόντων σταμάτησε μετά από 6 ώρες, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Si (δηλ. 1 και 5 mM) η διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_4^{2-}$  συνεχίστηκε μέχρι και τις 24 ώρες.
- Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων εκτιμήθηκε ότι το πάχος του στρώματος επίστρωσης γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη κυμαίνεται μεταξύ 72 και 172 nm.
- Από τις δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης προέκυψε ότι η αποτελεσματικότερη κάλυψη των κόκκων  $\text{FeS}_2$  επιτυγχάνεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις Si στην υδατική φάση (0.1 mM Si). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Si, το διάλυμα επίστρωσης είναι υπόκορο ως προς τις περισσότερες φάσεις του  $\text{SiO}_2$  και επομένως ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η προσρόφηση των πυριτικών οξυανιόντων πάνω στο στρώμα των σιδηροξειδίων που καλύπτει την επιφάνεια των κόκκων.
- Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών στήλης διαμορφώθηκε ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής για το πώς θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η διαδικασία επίστρωσης στα θειούχα τέλματα που παράγονται από μια μονάδα επίπλευσης και έγινε προκαταρκτική εκτίμηση της κατανάλωσης και του κόστους της μεθόδου ανά τόνο θειούχου υλικού. Υπολογίστηκε ότι το κόστος κυμαίνεται μεταξύ 6 και 15 \$/t, με σημαντικότερη συμβολή αυτή του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε ποσοστό 97%.

### *Κατεργασία συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py) με σύμπλοκα Si-κατεχόλης*

Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py) με διάλυμα επίστρωσης που περιείχε 150 mM κατεχόλη και 50 mM Si χωρίς την παρουσία οξειδωτικού παράγοντα ( $H_2O_2$ ). Παράμετροι διερεύνησης ήταν το pH του διαλύματος επίστρωσης (pH 3, 5, 6, 7 και 9) και το μέγεθος των κόκκων (-250+125, -125+75 και -75+45  $\mu m$ ). Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης (0.1 M  $H_2O_2$ ) με σκοπό να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων που σχηματίστηκαν. Από τα πειράματα αυτά προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η διαλυτοποιήσιμη ποσότητα σιδήρου προς την υδατική φάση δεν αυξάνει σημαντικά με μείωση του μεγέθους των κόκκων.
- Όσον αφορά το pH, ο χαμηλότερος ρυθμός διαλυτοποίησης παρατηρείται για pH 5 και ακολουθούν οι δοκιμές σε pH 7, 3 και 9, ενώ για τη δοκιμή που διενεργήθηκε σε pH 6 παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απελευθέρωση Fe.
- Η απομάκρυνση του Si ήταν ~10% για τις δοκιμές σε pH 3, 5 και 9. Για τις δοκιμές σε pH 7 διαπιστώθηκε αύξηση της απομάκρυνσης έως 14% και τέλος σε pH 6 προσδιορίστηκε απομάκρυνση του Si από το πυριτικό διάλυμα έως 28%.
- Η μελέτη με SEM/EDS έδειξε ότι σχηματίζονται οξειδωμένες φάσεις που καλύπτουν την επιφάνεια των κόκκων σιδηροπυρίτη, αφού κατά τη σημειακή μικροανάλυση ανιχνεύθηκε οξυγόνο. Σε pH 3, 5 και 9 δεν αναπτύχθηκε εκτεταμένη πυριτική επικάλυψη, καθώς σε αρκετά σημεία ανάλυσης δεν ανιχνεύθηκε Si. Αντίθετα, σε pH 6 και 7 αναπτύσσονται πυριτικές επιστρώσεις με ατομικά ποσοστά Si που κυμαίνονται σε εύρος 0.11-0.95%.

### *Έλεγχος αποτελεσματικότητας επιστρώσεων*

Η καλύτερη απόδοση παρατηρήθηκε όταν η κατεργασία έλαβε χώρα σε pH 6. Η πυριτική επικάλυψη που επιτεύχθηκε σε αυτές τις συνθήκες μείωσε την τάση οξείδωσης και διαλυτοποίησης του θείου κατά 34% συγκριτικά με το μη κατεργασμένο Py.

### *Δοκιμές επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας*

Για την αξιολόγηση της μακροπρόθεσμης αποτελεσματικότητας των επικαλύψεων, σε συνθήκες που να προσομοιάζουν τις φυσικές διεργασίες σε υπαίθριους χώρους διάθεσης ή προσωρινής αποθήκευσης των θειούχων αποβλήτων, πραγματοποιήθηκε σε αντιπροσωπευτικά δείγματα η πρότυπη δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης σε κελιά υγρασίας.

Στους προηγούμενους κύκλους δοκιμών διαπιστώθηκε ότι οι μέθοδοι επιφανειακής κάλυψης με χρήση είτε φωσφορικών είτε πυριτικών ενώσεων έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην περίπτωση του συμπυκνώματος AsPy, διότι αυξάνουν την κινητοποίηση του αρσενικού. Για τον λόγο αυτό οι δοκιμές σε κελιά υγρασίας πραγματοποιήθηκαν μόνον σε δείγματα συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη (Py). Συγκεκριμένα οι δοκιμές εφαρμόστηκαν σε τρία δείγματα Py, ένα δείγμα με φωσφορική επικάλυψη, ένα με πυριτική επικάλυψη και ένα “φρέσκο” μη κατεργασμένο δείγμα για λόγους αναφοράς. Ο σχηματισμός φωσφορικής επίστρωσης πραγματοποιήθηκε με κατεργασία του δείγματος Py για 48 ώρες με διάλυμα που περιείχε 0.1 M  $H_2O_2$ , 10 mM  $K_2HPO_4$  σε pH~5.5. Αντίστοιχα, η ανάπτυξη πυριτικής επικάλυψης στο δείγμα Py πραγματοποιήθηκε με κατεργασία για 24 ώρες με διάλυμα αποτελούμενο από 0.1 M  $H_2O_2$ , 1 mM Si σε pH~6.

Κατά τη διερεύνηση όλων των συνθηκών επίστρωσης των δειγμάτων Py με δοκιμές οξειδωτικής έκπλυσης βραχείας διάρκειας (24 ώρες) αποδείχθηκε ότι υπό τις ανωτέρω συνθήκες φωσφορικής και πυριτικής κατεργασίας αναπτύχθηκαν επιστρώσεις εξαιρετικά αποτελεσματικές ως προς τη μείωση του ρυθμού αποδέσμευσης των  $SO_4^{-2}$ .

Τα κύρια συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Από την 1<sup>η</sup> μέχρι την 12<sup>η</sup> εβδομάδα το pH των διαλυμάτων απορροής μειωνόταν συνεχώς και στην συνέχεια σταθεροποιήθηκε στις τιμές 3 (στα επιστρωμένα δείγματα) και 2.3 (στο μη κατεργασμένο δείγμα αναφοράς). Η πτώση του pH στην τιμή 3 δείχνει ότι η κατεργασία επίστρωσης τόσο με φωσφορικά όσο και με πυριτικά διαλύματα δεν μπορεί να αποτρέψει πλήρως την οξείδωση του  $FeS_2$  και τη γένεση της οξύτητας κατά τη μακροχρόνια έκθεση των κατεργασμένων θειούχων υλικών σε συνθήκες οξείδωσης υπό την παρουσία αέρα και υγρασίας.
- Η αποδέσμευση των  $SO_4^{-2}$ , που αποτελούν τον κύριο δείκτη της οξείδωσης, είναι σημαντικά χαμηλότερη στα επιστρωμένα δείγματα σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός αποδέσμευσης των  $SO_4^{-2}$  μετά την 12<sup>η</sup> εβδομάδα ήταν 128, 98 και 78 mg/(kg·w), από το δείγμα αναφοράς και τα δείγματα με επίστρωση φωσφορικών και πυριτικών αντίστοιχα. Εντούτοις η συνεχής παραγωγή οξύτητας δείχνει ότι η επεξεργασία επικάλυψης θα έπρεπε να συνδυαστεί με την χρήση αλκαλικών προσθέτων για τη ρύθμιση του pH και τη διατήρησή του στην περιοχή 5-6.
- Σε ότι αφορά την επίπτωση των μεθόδων επικάλυψης στην κινητικότητα των ιχνοστοιχείων που συνυπάρχουν στο συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Py), διαπιστώθηκε ότι τα διαλύματα Si έχουν αρνητική επίδραση στην περίπτωση του Cu και σε μικρότερο βαθμό στο As και τον Zn, σε σύγκριση με την δοκιμή αναφοράς, ενώ αναστέλλουν την κινητοποίηση του Pb.
- Η κατεργασία επίστρωσης με φωσφορικά διαλύματα δεν είχε αρνητική επίδραση σε ότι αφορά τον Cu, και ανέστειλε πλήρως την διαλυτοποίηση του Pb. Επίσης δεν επηρέασε αρνητικά την κινητικότητα του As, αλλά αύξησε την διαλυτοποίηση του Zn.
- Το στρώμα των οξειδωμένων στερεών που δημιουργήθηκε σταδιακά γύρω από τους κόκκους του μη κατεργασμένου Py στο δείγμα αναφοράς φαίνεται ότι έχει θετική επίδραση σε ότι αφορά την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων. Με την πάροδο του χρόνου και όσο αναπτύσσεται το στρώμα μειώνεται η διαλυτοποίηση των στοιχείων. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο για την περίπτωση των Zn και Cu.
- Με βάση αυτά τα αποτελέσματα μια εναλλακτική τεχνολογία επικάλυψης θα μπορούσε να είναι η επιταχυνόμενη ανάπτυξη ενός προστατευτικού στρώματος γύρω από τους κόκκους πυρίτη χρησιμοποιώντας μόνο διαλύματα  $H_2O_2$  ή άλλου οξειδωτικού παράγοντα και αποφεύγοντας τη συμμετοχή ανιόντων όπως  $PO_4^{-3}$  και  $SiO_4^{-4}$ , τα οποία διαπιστώθηκε ότι επιδρούν αρνητικά στην σταθερότητα των άλλων ιχνοστοιχείων.

## 10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Από τη διδακτορική αυτή διατριβή προέκυψαν νέα ερωτήματα και κατευθύνσεις για μελλοντική διερεύνηση, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ενδεικτικά αναφέρονται τα κυριότερα από αυτά:

- i. Συστηματική διερεύνηση τεχνολογίας επίστρωσης που να στηρίζεται στην ανάπτυξη οξειδωμένου στρώματος γύρω από τους κόκκους σιδηροπυρίτη με χρήση  $H_2O_2$ , αποφεύγοντας τη συμμετοχή πρόσθετων *φωσφορικών* ( $PO_4^{-3}$ ) και *πυριτικών* ( $SiO_4^{-4}$ ) οξυανιόντων λόγω της διαπιστωθείσας κινητοποίησης που επιφέρουν σε τοξικά στοιχεία (Cu, As, Zn), και περαιτέρω αξιολόγηση της σταθερότητας του καλύμματος.
- ii. Δεδομένου του υψηλού κόστους του  $H_2O_2$ , κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας εναλλακτικών οξειδωτικών μέσων, π.χ.  $NaClO$ ,  $O_3$ ,  $MnO_4^{-2}$ , για την επιταχυνόμενη ανάπτυξη οξειδωμένου στρώματος. Πρέπει βέβαια να ληφθούν υπόψη ενδεχόμενες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.
- iii. Οι δοκιμές στα κελιά υγρασίας έδειξαν ότι δεν αναστέλλεται η παραγωγή οξύτητας μόνον με την επιφανειακή επίστρωση. Θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί ο συνδυασμός των τεχνικών επίστρωσης με την προσθήκη αλκαλικών μέσων (π.χ. ασβεστόλιθος, ιπτάμενη τέφρα). Στο πλαίσιο αυτό κύρια παράμετρος διερεύνησης θα αποτελέσει η αναλογία κατεργασμένου θειούχου υλικού με το αλκαλικό μέσο.
- iv. Εμπειριστατωμένη τεχνικο-οικονομική μελέτη βιωσιμότητας των διαφόρων παραλλαγών των τεχνικών επικάλυψης κόκκων, σε τέλματα πλούσια ή και φτωχά σε S, συγκριτικά με άλλες διαθέσιμες τεχνικές διαχείρισης στερεών μεταλλευτικών αποβλήτων.
- v. Για την βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών επίστρωσης, θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η φασματοσκοπική μελέτη με χρήση ακτινοβολίας σύγχροτρον των επιστρωμένων κόκκων, σε καθαρά θειούχα υλικά όπως τα συμπυκνώματα που εξετάστηκαν ( $S > 40\%$ ), ώστε να διευκρινιστεί περαιτέρω η δομή και η συσχέτιση ορυκτολογικών φάσεων στο προστατευτικό κάλυμμα. Πρόσθετη πληροφορία θα παρείχε και η μελέτη των επιστρώσεων με φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης κατά Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) για να προσδιορίσουμε την σε βάθος κατανομή (depth profiling) και μεταβολή των χημικών στοιχείων σε κλίμακα  $\mu m$ . Επίσης, η ανάλυση των ενώσεων S στην υδατική φάση με ιοντική χρωματογραφία, IC, θα διαλεύκανε τη χημική κατ'είδος κατανομή του θείου (aqueous speciation) συμβάλλοντας περαιτέρω στη μελέτη της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη.



## Βιβλιογραφία

- Aacharya, S., Ohashi, H., Naren, G., Okaue, Y., Yokoyama, T., 2012. Adsorption behaviour of arsenic on goethite and schwertmannite, in: Goldschmidt. Montreal, p. 161.
- Abraitis, P.K., Pattrick, R.A.D., Vaughan, D.J., 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *Int. J. Miner. Process.* 74, 41–59. doi:10.1016/j.minpro.2003.09.002
- Ačaj, P., Sorrenti, E., Gorner, T., Polakovič, M., Kongolo, M., de Donato, P., 2009. Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 337, 39–46. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.11.052
- Agricola, 1556. *De Re Metallica*. Translated by H.C. Hoover and L.H. Hoover. Dover Publications, New York, NY.
- Alexander, G.B., 1954. The Polymerization of Monosilicic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2094–2096. doi:10.1021/ja01637a017
- Anderson, P.R., Benjamin, M.M., 1985. Effect of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1048–1053. doi:10.1021/es00141a004
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476–486. doi:10.1016/j.jcis.2004.12.032
- Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R., Arce, F., 2012. Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: Surface adsorption vs anion-exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 386, 338–343. doi:10.1016/j.jcis.2012.07.008
- Antonijević, M.M., Dimitrijević, M., Janković, Z., 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 46, 71–83. doi:10.1016/S0304-386X(96)00096-5
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2001. ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 241, 317–326. doi:10.1006/jcis.2001.7773
- Asta, M.P., Pérez-López, R., Roma, G., 2013. Analysis of the iron coatings formed during marcasite and arsenopyrite oxidation at neutral-alkaline conditions. *Geol. Acta* 11, 465–481.

- ASTM, 2000. Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell, in: Annual Book of ASTM Standards, 11.04. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, pp. 257–269.
- Bailey, S.W., 1988. Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe<sup>3+</sup>-rich 1:1 clay mineral. *Clay Miner.* 23, 237–247.
- Bang, S., Johnson, M.D., Korfiatis, G.P., Meng, X., 2005. Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res.* 39, 763–770. doi:10.1016/j.watres.2004.12.022
- Basolo, F., Pearson, R.G., 1967. Mechanisms of inorganic reactions: a study of metal complexes in solution, 2nd ed. Wiley.
- Bebié, J., Schoonen, M.A.A., 1999. Pyrite and phosphate in anoxia and an origin-of-life hypothesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 171, 1–5. doi:10.1016/S0012-821X(99)00134-X
- Bebie, J., Schoonen, M.A.A., Fuhrmann, M., Strongin, D.R., 1998. Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 633–642. doi:10.1016/S0016-7037(98)00058-1
- Becker, U., Rosso, K.M., Hochella, M.F., 2001. The proximity effect on semiconducting mineral surfaces: a new aspect of mineral surface reactivity and surface complexation theory? *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2641–2649. doi:10.1016/S0016-7037(01)00624-X
- Belzile, N., Maki, S., Chen, Y.-W., Goldsack, D., 1997. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *Sci. Total Environ.* 196, 177–186. doi:10.1016/S0048-9697(96)05410-1
- Bergauer, P., Fonteyne, P.-A., Nolard, N., Schinner, F., Margesin, R., 2005. Biodegradation of phenol and phenol-related compounds by psychrophilic and cold-tolerant alpine yeasts. *Chemosphere* 59, 909–918. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.11.011
- Bernier, L.R., 2005. The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments. *Environ. Geol.* 47, 670–684. doi:10.1007/s00254-004-1195-9
- Bessho, M., Wajima, T., Ida, T., Nishiyama, T., 2011. Experimental study on prevention of acid mine drainage by silica coating of pyrite waste rocks with amorphous silica solution. *Environ. Earth Sci.* 64, 311–318. doi:10.1007/s12665-010-0848-0
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2111–2121. doi:10.1016/0016-7037(96)00091-9
- Bishop, A.D., Bear, J.L., 1972. The thermodynamics and kinetics of the polymerization of silicic acid in dilute aqueous solution. *Thermochim. Acta* 3, 399–409. doi:10.1016/0040-6031(72)87054-0
- Blesa, M.A., Matijević, E., 1989. Phase transformations of iron oxides, oxyhydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. *Adv. Colloid Interface Sci.* 29, 173–221. doi:10.1016/0001-8686(89)80009-0
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., 2003. The Geochemistry of Acid Mine Drainage, in: Lollar, B.S. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 149–204.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., Paktunc, D., Gould, W.D., Johnson, D.B., 2014. The Geochemistry of Acid Mine Drainage, in: Turekian, Holland (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 131–190. doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L., Cherry, J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 965–978. doi:10.1016/0016-7037(91)90155-X

- Boorman, R.S., Watson, D.M., 1976. Chemical processes in abandoned sulphides tailings dumps and environmental implication for Northeastern New Brunswick. *CIM Bull.* 86–95.
- Borda, M.J., Elsetinow, A.R., Schoonen, M.A., Strongin, D.R., 2001. Pyrite-Induced Hydrogen Peroxide Formation as a Driving Force in the Evolution of Photosynthetic Organisms on an Early Earth. *Astrobiology* 1, 283–288. doi:10.1089/15311070152757474
- Borda, M.J., Strongin, D.R., Schoonen, M.A., 2004. A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1807–1813. doi:10.1016/j.gca.2003.10.022
- Bowell, R.J., Dey, M., Pooley, F., Williams, K.P., 2000. ARD in waste rock: preventive methods. *Min. Environ. Manag.* 18–19.
- Brady, A., Brown, A., Huff, H., 1953. The polymerization of aqueous potassium silicate solutions. *J. Colloid Sci.* 8, 252–276. doi:10.1016/0095-8522(53)90043-9
- Brady, K.S., Bigham, J.M., Jaynes, W.F., Logan, T.J., 1986. Influence of Sulfate on Fe-Oxide Formation: Comparisons with a Stream Receiving Acid Mine Drainage. *Clays Clay Miner.* doi:10.1346/CCMN.1986.0340306
- Bragg, W.L., 1914. The Analysis of Crystals by X-Ray Spectrometer. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* 89, 468–489.
- Brandhuber, P.J., Korshin, G., 2009. Methods for the Detection of Residual Concentrations of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Processes. *WateReuse Foundation Alexandria, VA*, p. 55.
- BREF, 2009. Reference Document on Best Techniques for the Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities. European Commission [WWW Document]. URL <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Advanced Materials. doi:10.1186/1471-2105-8-444
- Brion, D., 1980. Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub>, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau. *Appl. Surf. Sci.* 5, 133–152. doi:10.1016/0378-5963(80)90148-8
- British Columbia Acid Mine Drainage Task Force, 1989. *Draft Acid Rock Drainage Technical Guide – Volume 1*. Prepared by Steffen Robertson and Kirsten (SRK). Vancouver, BC.
- Brummen, van N., 1976. *Genesis and solution chemistry of acid sulfate soils in Thailand*, PhD thesis. Wageningen, NL.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Johnston, S.G., Watling, K.M., Hocking, R.K., Sullivan, L.A., Parker, G.K., 2009. Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9202–9207. doi:10.1021/es902461x
- Cases, J.M., De Donato, P., Kongolo, M., Michot, L., 1989. An infrared investigation of amylxanthate adsorption by pyrite after wet grinding at natural and acid pH. *Colloids and Surfaces* 36, 323–338. doi:10.1016/0166-6622(89)80247-1
- Catalan, L.J.J., Yin, G., 2003. Comparison of Calcite to Quicklime for Amending Partially Oxidized Sulfidic Mine Tailings before Flooding. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1408–1413. doi:10.1021/es020781z
- Caulfield, M.J., Russo, T., Solomon, D.H., 2001. Complexes of Benzene-1,2-diol Mannich Bases. I. Novel Hexacoordinate Zwitterionic Silicon(IV) Complexes. *Aust. J. Chem.* 54, 375. doi:10.1071/CH01064

- Chan, S.H., 1989. A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics* 18, 49–56. doi:10.1016/0375-6505(89)90009-6
- Chandra, A.P., Gerson, A.R., 2011. Pyrite (FeS<sub>2</sub>) oxidation: A sub-micron synchrotron investigation of the initial steps. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6239–6254. doi:10.1016/j.gca.2011.08.005
- Chandra, A.P., Gerson, A.R., 2010. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surf. Sci. Rep.* 65, 293–315. doi:10.1016/j.surfrep.2010.08.003
- Chatzitheodoridis, E., 2016. Electron microprobe techniques. The SEM/EDS-WDS/EBDS techniques, Available at [http://www.eliasch.metal.ntua.gr/DPMS/SEM-EBSD\\_Chatzitheodoridis.pdf](http://www.eliasch.metal.ntua.gr/DPMS/SEM-EBSD_Chatzitheodoridis.pdf).
- Chen, Y.-W., Li, Y., Cai, M.-F., Belzile, N., Dang, Z., 2006. Preventing oxidation of iron sulfide minerals by polyethylene polyamines. *Miner. Eng.* 19, 19–27. doi:10.1016/j.mineng.2005.04.007
- Chernyshova, I.V., 2003. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.* 558, 83–98. doi:10.1016/S0022-0728(03)00382-6
- Chirita, P., 2009. Hydrogen Peroxide Decomposition by Pyrite in the Presence of Fe (III)-ligands. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 23, 259–265.
- Chirita, P., 2007. A kinetic study of hydrogen peroxide decomposition in presence of pyrite. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 21, 257–264.
- Chirita, P., 2004. Pyrite oxidation by hydrogen peroxide in phosphoric acid solutions. *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 4, 203–209.
- Christie, A.B., 1989. X-Ray photoelectron spectroscopy, in: Walls, J.M. (Ed.), *Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications*. Cambridge University Press, New York, NY, pp. 127–168.
- Cohn, C.A., Laffers, R., Simon, S.R., O’Riordan, T., Schoonen, M.A.A., 2006a. Role of pyrite in formation of hydroxyl radicals in coal: possible implications for human health. *Part. Fibre Toxicol.* 3, 16. doi:10.1186/1743-8977-3-16
- Cohn, C.A., Mueller, S., Wimmer, E., Leifer, N., Greenbaum, S., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., 2006b. Pyrite-induced hydroxyl radical formation and its effect on nucleic acids. *Geochem. Trans.* 7, 3. doi:10.1186/1467-4866-7-3
- Cohn, C.A., Pak, A., Strongin, D., Schoonen, M.A., 2005. Quantifying hydrogen peroxide in iron-containing solutions using leuco crystal violet. *Geochem. Trans.* 6, 47. doi:10.1186/1467-4866-6-47
- Cohn, C.A., Simon, S.R., Schoonen, M.A.A., 2008. Comparison of fluorescence-based techniques for the quantification of particle-induced hydroxyl radicals. *Part. Fibre Toxicol.* 5, 2. doi:10.1186/1743-8977-5-2
- Cohn, C., Borda, M., Schoonen, M., 2004. RNA decomposition by pyrite-induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life. *Earth Planet. Sci. Lett.* 225, 271–278. doi:10.1016/j.epsl.2004.07.007
- Connon, S. a., Koski, A.K., Neal, A.L., Wood, S. a., Magnuson, T.S., 2008. Ecophysiology and geochemistry of microbial arsenic oxidation within a high arsenic, circumneutral hot spring system of the Alvord Desert. *FEMS Microbiol. Ecol.* 64, 117–128. doi:10.1111/j.1574-6941.2008.00456.x
- Cook, N.J., Chrystoulis, S.L., 1990. Concentrations of invisible gold in the common sulfides. *Can.*

Mineral. 28, 1–6.

- Corkhill, C.L., Vaughan, D.J., 2009. Arsenopyrite oxidation – A review. *Appl. Geochemistry* 24, 2342–2361. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.008
- Corkhill, C.L., Warren, M.C., Vaughan, D.J., 2011. Investigation of the electronic and geometric structures of the (110) surfaces of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>). *Mineral. Mag.* 75, 45–63. doi:10.1180/minmag.2011.075.1.45
- Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1976. Kinetics and mechanisms of the acid dissolution of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 563–567. doi:10.1016/0022-1902(76)80305-3
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. The iron oxides: structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, in: Wiley-Vch. p. ISBN: 3-527-30274-3. doi:10.1002/3527602097
- Cravotta III, C.A., Brady, K.B.C., Smith, M.W., Beam, R.L., 1990. Effectiveness of the addition of alkaline materials at surface coal mines in preventing or abating acid mine drainage, in: Mining and Reclamation Conference and Exhibition, April 23–26. West Virginia, pp. 297–306.
- Cravotta III, C.A., Trahan, M.K., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl. Geochemistry* 14, 581–606. doi:10.1016/S0883-2927(98)00066-3
- Crobu, M., 2012. Synthesis, Characterization and Tribochemical Behavior of Polyphosphate Glasses.
- CSS, 2002. Center for Streamside Studies. “Environmental impacts of hardrock mining in Eastern Washington.” College of Forest Resources and Ocean and Fishery Sciences, University of Washington, Seattle, WA.
- Cui, H., Li, L.Y., Grace, J.R., 2006. Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. *Water Res.* 40, 3359–3366. doi:10.1016/j.watres.2006.07.028
- Daou, T.J., Begin-Colin, S., Grenèche, J.M., Thomas, F., Derory, A., Bernhardt, P., Legaré, P., Pourroy, G., 2007. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* 19, 4494–4505. doi:10.1021/cm071046v
- Darland, J.E., Inskeep, W.P., 1997. Effects of pH and Phosphate Competition on the Transport of Arsenate. *J. Environ. Qual.* 26, 1133. doi:10.2134/jeq1997.00472425002600040027x
- Davies, J.A., Kent, D.B., 1990. Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. *Rev. Mineral. Geochemistry* 23, 177–260.
- Davis, G.B., Ritchie, A.I.M., 1986. A model of oxidation in pyritic mine wastes: part 1 equations and approximate solution. *Appl. Math. Model.* 10, 314–322. doi:10.1016/0307-904X(86)90090-9
- Day, S.J., 1994. Evaluation of Acid Generating Rock and Acid Consuming Rock Mixing to Prevent Acid Mine Drainage, in: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines Special Publication SP 06B-94, Pittsburgh USA, pp. 77–86.
- Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-Trauth, D., Couty, R., Kaiser, P., 1987. Synthesis and crystallogeneses of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Miner.* 207-223 22, 207–223.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Ewing, R.C., Hough, R., Walshe, J., 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geol. Rev.* 42, 32–46. doi:10.1016/j.oregeorev.2011.03.003

- Demopoulos, G.P., 2009. Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties. *Hydrometallurgy* 96, 199–214. doi:10.1016/j.hydromet.2008.10.004
- Descostes, M., Beaucaire, C., Mercier, F., Savoye, S., Sow, J., Zuddas, P., 2002. Effect of carbonate ions on pyrite (FeS<sub>2</sub>) dissolution. *Bull. Soc. geol. Fr.* 173, 265–270. doi:10.2113/173.3.265
- Descostes, M., Vitorge, P., Beaucaire, C., 2004. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4559–4569. doi:10.1016/j.gca.2004.04.012
- Diao, Z., Shi, T., Wang, S., Huang, X., Zhang, T., Tang, Y., Zhang, X., Qiu, R., 2013. Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Res.* 47, 4391–4402. doi:10.1016/j.watres.2013.05.006
- Dimitrijević, M., Antonijević, M.M., Dimitrijević, V., 1999. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions. *Miner. Eng.* 12, 165–174. doi:10.1016/S0892-6875(98)00129-0
- Dixit, S., Hering, J.G., 2003. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182–4189. doi:10.1021/es030309t
- Dold, B., 2014. Submarine Tailings Disposal (STD)—A Review. *Minerals* 4, 642–666. doi:10.3390/min4030642
- Dos Santos, E.C., de Mendonça Silva, J.C., Duarte, H.A., 2016. Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *J. Phys. Chem. C* 120, 2760–2768. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10949
- Drief, A., Nieto, F., Sanchez-Navas, A., 2001. Experimental clay-mineral formation from subvolcanic rock by interaction with 1 M NaOH solution at room temperature. *Clays Clay Miner.* 49, 92–106.
- Druschel, G., Borda, M., 2006. Comment on “Pyrite dissolution in acidic media” by M. Descostes, P. Vitorge, and C. Beaucaire. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5246–5250. doi:10.1016/j.gca.2005.07.023
- Eary, L.E., 1985. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ion in dilute sulfuric acid solutions. *Metall. Trans. B* 16, 181–186. doi:10.1007/BF02679709
- Eaton, A.D., 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed. APHA-AWWA-WEF, Washington, D.C.
- Eggleston, C.M., Ehrhardt, J.-J., Stumm, W., 1996. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study. *Am. Mineral.* 81, 1036–1056. doi:papers://B3F20CA2-9ACD-4BA1-A510-19A2EC38FE78/Paper/p1675
- Elsetinow, A.R., Schoonen, M.A., Strongin, D.R., 2001. Aqueous geochemical and surface science investigation of the effect of phosphate on pyrite oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2252–7. doi:10.1021/es0016809
- Eusden, J.D., Gallagher, L., Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Krzanowski, J.R., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Shaw, E.L., Francis, C.A., 2002. Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailings from Leadville, Colorado. *Waste Manag.* 22, 117–135. doi:10.1016/S0956-053X(01)00060-5
- Evangelou, V.P., 2001. Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecol. Eng.* 17, 165–178. doi:10.1016/S0925-8574(00)00156-7
- Evangelou, V.P., 1996a. Pyrite oxidation inhibition in coal waste by PO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH-buffered

- pretreatment. *Int. J. Surf. Mining, Reclam. Environ.* 10, 135–142. doi:10.1080/09208119608964817
- Evangelou, V.P., 1996b. Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides. US Patent 5,494,703.
- Evangelou, V.P., 1995a. Pyrite oxidation and its control. Boca Raton, FL : CRC Press.
- Evangelou, V.P., 1995b. Potential Microencapsulation of Pyrite by Artificial Inducement of Ferric Phosphate Coatings. *J. Environ. Qual.* 24, 535–542. doi:10.2134/jeq1995.00472425002400030021x
- Evangelou, V.P., Huang, X., 1994. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induced oxidation proof phosphate surface coating on iron sulfides. U.S. Patent 5 286 522 A.
- Evangelou, V.P., Huang, X., 1992. A new technology for armoring and deactivating pyrite, in: Younos, T., Diplas, P., Mostaghim, S. (Eds.), *Land Reclamation: Advances in Research & Technology*. American Society of Agricultural Engineers, Nashville, Tennessee, USA, pp. 291–296.
- Fan, D.W., Ma, M.N., Zhou, W.G., Wei, S.Y., Chen, Z.Q., Xie, H.S., 2011. X-ray diffraction study of arsenopyrite at high pressure. *Phys. Chem. Miner.* 38, 95–99. doi:10.1007/s00269-010-0386-z
- Feasby, G., Tremblay, G., 1995. New technologies to reduce environmental liability from acid generating mine wastes, in: *Sudbury '95 Mining and the Environment*. pp. 643–647.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., Pérez-López, R., 2008. Long-term interaction of wollastonite with acid mine water and effects on arsenic and metal removal. *Appl. Geochemistry* 23, 1288–1298. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.11.018
- Flint, A.L., Flint, L.E., 2002. Particle Density, in: Dane, J.H., Topp, G.C. (Eds.), *Method of Soil Analysis, Part 4: Physical Methods*. Soil Science Society of America, Madison Wisconsin USA, pp. 229–240.
- Flynn, J.P., 1969. Treatment of Earth Surface and Subsurface for Prevention of Acidic Drainage from the Soil. U.S. Patent 3,443,882.
- Ford, K.L., 2003. *Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage*. Technical Note 409. U.S. Department of the Interior. Bureau of Land Management, National Science and Technology Center.
- Fornasiero, D., Eijt, V., Ralston, J., 1992. An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces* 62, 63–73. doi:10.1016/0166-6622(92)80037-3
- Freeman, D.B., 1986. *Phosphating and Metal Pre-treatment*. Industrial Press Inc., New York, NY.
- Fritz, S.J., Toth, T.A., 1997. An Fe-berthierine from a Cretaceous laterite; Part II, Estimation of Eh, pH and pCO<sub>2</sub> conditions of formation. *Clays Clay Miner.* 45, 580–586.
- Fytas, K., Evangelou, V.P., 1998. Phosphate coating on pyrite to prevent acid mine drainage. *Int. J. Surf. Mining, Reclam. Environ.* 12, 101–104. doi:10.1080/09208118908944031
- Gadsden, J.A., 1975. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Butterworths, London.
- Gaidajis, G., Mylona, E., Adam, K., Gazea, E., 2004. Pilot scale field performance of a reclamation scheme for sulphidic waste rock. *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 9, 23–42.
- Gan, M., Sun, S., Zheng, Z., Tang, H., Sheng, J., Zhu, J., Liu, X., 2015. Adsorption of Cr(VI) and Cu(II) by AlPO<sub>4</sub> modified biosynthetic Schwertmannite. *Appl. Surf. Sci.* 356, 986–997.

doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.200

- Gazea, B., Adam, K., Kontopoulos, A., 1996. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Miner. Eng.* 9, 23–42. doi:10.1016/0892-6875(95)00129-8
- Gieré, R., Sidenko, N., Lazareva, E., 2003. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Appl. Geochemistry* 18, 1347–1359. doi:10.1016/S0883-2927(03)00055-6
- Gilg, H.A., Frei, R., 1994. Chronology of magmatism and mineralization in the Kassandra mining area, Greece: The potentials and limitations of dating hydrothermal illites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2107–2122. doi:10.1016/0016-7037(94)90289-5
- Glover, R., 2007. Permanganate passivation of pyrite containing ores: Scale up and characterization. MSc thesis, University of Nevada, Reno.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 234, 204–216. doi:10.1006/jcis.2000.7295
- Gorzowski, W., 1963. Space Group of Pyrite T6h(Pa3). *Phys. status solidi* 3, 599–614. doi:10.1002/pssb.19630030403
- Goto, K., 1956. Effect of pH on Polymerization of Silicic Acid. *J. Phys. Chem.* 60, 1007–1008. doi:10.1021/j150541a046
- Greenberg, S.A., Sinclair, D., 1955. The Polymerization of Silicic Acid. *J. Phys. Chem.* 59, 435–440. doi:10.1021/j150527a014
- Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S., 2004. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* 36, 1564–1574. doi:10.1002/sia.1984
- Guevremont, J.M., Bebie, J., Elsetinow, A.R., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., 1998. Reactivity of the (100) Plane of Pyrite in Oxidizing Gaseous and Aqueous Environments: Effects of Surface Imperfections. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3743–3748. doi:10.1021/es980298h
- Guevremont, J.M., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., 1997. Effects of surface imperfections on the binding of CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>O on FeS<sub>2</sub>(100): using adsorbed Xe as a probe of mineral surface structure. *Surf. Sci.* 391, 109–124. doi:10.1016/S0039-6028(97)00461-5
- Gustafsson, J.P., 2014. Visual MINTEQ v3.1, A geochemical Assessment Model for Environmental Systems.
- Hammarstrom, J.M., Sibrell, P.L., Belkin, H.E., 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Appl. Geochemistry* 18, 1705–1721. doi:10.1016/S0883-2927(03)00105-7
- Hao, J., Murphy, R., Lim, E., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R., 2009. Effects of phospholipid on pyrite oxidation in the presence of autotrophic and heterotrophic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4111–4123. doi:10.1016/j.gca.2009.04.003
- Harries, J., 1997. Acid Mine Drainage in Australia: Its Extent and Potential Future liability, in: Supervising Scientists. Supervising Scientist, Canberra, ACT.
- Harris, D.L., Lottermoser, B.G., 2006a. Evaluation of phosphate fertilizers for ameliorating acid mine waste. *Appl. Geochemistry* 21, 1216–1225. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.03.009
- Harris, D.L., Lottermoser, B.G., 2006b. Phosphate stabilization of polyminerallic mine wastes. *Mineral. Mag.* 70, 1–13. doi:10.1180/0026461067010309



- Harvey, A.E., Smart, J.A., Amis, E.S., 1955. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline. *Anal. Chem.* 27, 26–29. doi:10.1021/ac60097a009
- Herbillon, A.J., Tran Vinh An, J., 1969. Heterogeneity in silicon-iron mixed hydroxides. *J. Soil Sci.* 20, 223–235. doi:10.1111/j.1365-2389.1969.tb01569.x
- Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 263–274. doi:10.1016/S0016-7037(99)00296-3
- Humber, A.J., 1995. Separation of sulphide minerals from mill tailings, in: Conference on Mining and the Environment, May 28-June 1. Sudbury, Ontario, pp. 149–158.
- Huminicki, D.M.C., Rimstidt, J.D., 2009. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Appl. Geochemistry* 24, 1626–1634. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.04.032
- Iler, R.K., 1979. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley and Sons, New York, NY. doi:10.1002/ange.19800920433
- INAP, 2014. The Global Acid Rock Drainage Guide [WWW Document]. URL <http://www.gardguide.com>
- Inoue, K., Kwon, S.-K., Suzuki, S., Saito, M., Waseda, Y., 2006. Atomic-Scale Structure and Morphology of Ferric Oxyhydroxides Formed by Corrosion of an Iron–Silicon Alloy. *Mater. Trans.* 47, 243–246. doi:10.2320/matertrans.47.243
- Iwasaki, I., Tarutani, T., Katsura, T., Arino, H., 1954. Studies of silica in water; I. Relationship between ionic and colloidal silicas. *Jour. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 75, 857–859.
- Jambor, J.L., 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their alteration products, in: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, pp. 59–102.
- Jha, R.K.T., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., Tsunekawa, M., 2012. Suppression of Pyrite Oxidation by Carrier Microencapsulation Using Silicon and Catechol. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 33, 89–98. doi:10.1080/08827508.2011.562946
- Jha, R.K.T., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., Tsunekawa, M., 2008. Carrier-microencapsulation using Si–catechol complex for suppressing pyrite floatability. *Miner. Eng.* 21, 889–893. doi:10.1016/j.mineng.2008.02.011
- Ji, M.K., Gee, E. Do, Yun, H.S., Lee, W.R., Park, Y.T., Khan, M.A., Jeon, B.H., Choi, J., 2012. Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents: Batch and field studies. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 298–306. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.06.003
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338, 3–14. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.002
- Joseph, Y., Ketteler, G., Kuhrs, C., Ranke, W., Weiss, W., Schlögl, R., 2001. On the preparation and composition of potassium promoted iron oxide model catalyst films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 4141–4153. doi:10.1039/b104263g
- Kalin, M., Harris, B., 2005. Chemical precipitation within pyritic waste rock. *Hydrometallurgy* 78, 209–225. doi:10.1016/j.hydromet.2005.03.008
- Kang, C.-U., Jeon, B.-H., Park, S.-S., Kang, J.-S., Kim, K.-H., Kim, D.-K., Choi, U.-K., Kim, S.-J., 2015. Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environ. Geochem. Health.* doi:10.1007/s10653-015-9778-9
- Kansal, P., Laine, R.M., 1994. Pentacoordinate Silicon Complexes as Precursors to Silicate Glasses

and Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 875–882. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb07242.x

- Kargbo, D.M., Chatterjee, S., 2005. Stability of Silicate Coatings on Pyrite Surfaces in a Low pH Environment. *J. Environ. Eng.* 131, 1340–1349. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:9(1340)
- Katsoyiannis, I.A., Zikoudi, A., Hug, S.J., 2008. Arsenic removal from groundwaters containing iron, ammonium, manganese and phosphate: A case study from a treatment unit in northern Greece. *Desalination* 224, 330–339. doi:10.1016/j.desal.2007.06.014
- Keith, C.N., Vaughan, D.J., 2000. Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage, in: Cotter-Howells, J.D., Campbell, E., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (Eds.), *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*. Mineralogical Society, London, pp. 117–139.
- Kelsall, G.H., Yin, Q., Vaughan, D.J., England, K.E.R., Brandon, N.P., 1999. Electrochemical oxidation of pyrite (FeS<sub>2</sub>) in aqueous electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 471, 116–125. doi:10.1016/S0022-0728(99)00261-2
- Kendelewicz, T., Doyle, C.S., Bostick, B.C., Brown, G.E., 2004. Initial oxidation of fractured surfaces of FeS<sub>2</sub> (100) by molecular oxygen, water vapor, and air. *Surf. Sci.* 558, 80–88. doi:10.1016/j.susc.2004.03.045
- Khire, M., Benson, C., Bosscher, P., 1997. Water balance modelling of earthen final covers at humid and semi-arid sites. *J. Environ. Eng.* 122, 565–576.
- Khoe, G.H., Huang, C.J.Y., Robins, R.G., 1991. Precipitation Chemistry of the Aqueous Ferrous Arsenate System., in: Faskell, D.R. (Ed.), *EPD Congress '91 TMS*. Warrendale PA, pp. 103–105.
- Kim, J., Li, W., Philips, B.L., Grey, C.P., 2011. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH): a 31P NMR Study. *Energy Environ. Sci.* 4, 4298. doi:10.1039/c1ee02093e
- Kollias, K., Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Ladas, S., Kennou, S., Potamitis, C., Zervou, M., Lagoyiannis, A., Harissopoulos, S., Mavromoustakos, T., 2009. Nanoscale processes during the interaction of aluminosilicate and carbonate mineral surfaces with acid mine drainage (AMD). *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 73, A677. doi:10.1016/j.gca.2009.05.009
- Kollias, K., Mylona, E., Adam, K., Papassiopi, N., Xenidis, A., 2016. Humidity cell test for evaluating the effectiveness of surface coating on pyrite particles, in: *6th International Symposium of Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP 2016)*, October 5-7. Istanbul, Turkey.
- Kollias, K., Mylona, E., Adam, K., Papassiopi, N., Xenidis, A., 2014. Suppression of Pyrite Oxidation by Surface Silica Coating. *J. Geosci. Environ. Prot.* 2, 37–43. doi:10.4236/gep.2014.24006
- Kollias, K., Mylona, E., Papassiopi, N., Xenidis, A., 2015. Conditions favoring the formation of iron phosphate coatings on the pyrite surface. *Desalin. Water Treat.* 56, 1274–1281. doi:10.1080/19443994.2014.958537
- Komnitsas, K., Xenidis, A., Adam, K., 1995. Oxidation of pyrite and arsenopyrite in sulphidic spoils in Lavrion. *Miner. Eng.* 8, 1443–1454. doi:10.1016/0892-6875(95)00109-3
- Komnitsas, K., Xenidis, A., Tabouris, S., 2000. Use of alkaline additives and a soil cover for prevention of acid mine drainage from sulphidic tailings. *Min. Environ. Manag.* 8, 14–18.
- Kontopoulos, A., 1998. Acid Mine Drainage Control, in: Sánchez, M.A., Vegara, F., Castro, S.H. (Eds.), *Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology*. University of Concepción-Chile.

- Kontopoulos, A., Adam, K., Monhemius, M., 1996. Prediction, preventive and remedial action against acid mine drainage (PRAMID), Synthesis Report, BRITE/EURAM PROGRAMME, Contract No. BRE2-CT924361.
- Kontopoulos, A., Komnitsas, K., Xenidis, A., Papassiopi, N., 1995. Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion. *Miner. Eng.* 8, 1209–1219. doi:10.1016/0892-6875(95)00085-5
- Koshy, N., Singh, D.N., 2016. Fly ash zeolites for water treatment applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1460–1472. doi:10.1016/j.jece.2016.02.002
- Kwok, R., 2000. XPSpeak v.4.1. Software for the analysis (peak fitting) of XPS spectra.
- Kwon, K.D., Kubicki, J.D., 2004. Molecular Orbital Theory Study on Surface Complex Structures of Phosphates to Iron Hydroxides: Calculation of Vibrational Frequencies and Adsorption Energies. *Langmuir* 20, 9249–9254. doi:10.1021/la0487444
- Lalvani, S.B., Zhang, G., 1994. Mitigation of pyrite dissolution due to humic acids addition. *Fuel Sci. Technol. Int.* 12, 963–982. doi:10.1080/08843759408916216
- Lan, Y., Huang, X., Deng, B., 2002. Suppression of Pyrite Oxidation by Iron 8-Hydroxyquinoline. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 168–174. doi:10.1007/s00244-002-1178-3
- Langmuir, D., Mahoney, J., Rowson, J., 2006. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2942–2956. doi:10.1016/j.gca.2006.03.006
- Lapakko, K.A., Antonson, D.A., 2006. Pyrite oxidation rates from humidity cell testing of greenstone rock. *J. Am. Soc. Min. Reclam.* 2006, 1007–1025. doi:10.21000/JASMR06021007
- Large, R.R., Halpin, J.A., Danyushevsky, L. V., Maslennikov, V. V., Bull, S.W., Long, J.A., Gregory, D.D., Lounejeva, E., Lyons, T.W., Sack, P.J., McGoldrick, P.J., Calver, C.R., 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean–atmosphere evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 389, 209–220. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.020
- Lazaroff, N., Sigal, W., Wasserman, A., 1982. Iron Oxidation and Precipitation of Ferric Hydroxysulfates by Resting Thiobacillus ferrooxidans Cells. *Appl. Environ. Microbiol.* 43, 924–938.
- Lefèvre, G., 2004. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* 107, 109–123. doi:10.1016/j.cis.2003.11.002
- Leupin, O.X., Hug, S.J., Badruzzaman, A.B.M., 2005. Arsenic Removal from Bangladesh Tube Well Water with Filter Columns Containing Zerovalent Iron Filings and Sand. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8032–8037. doi:10.1021/es050205d
- Li, L.Y., Chen, M., Grace, J.R., Tazaki, K., Shiraki, K., Asada, R., Watanabe, H., 2007. Remediation of Acid Rock Drainage by Regenerable Natural Clinoptilolite. *Water. Air. Soil Pollut.* 180, 11–27. doi:10.1007/s11270-006-9246-3
- Li, L.Y., Tazaki, K., Lai, R., Shiraki, K., Asada, R., Watanabe, H., Chen, M., 2008. Treatment of acid rock drainage by clinoptilolite — Adsorptivity and structural stability for different pH environments. *Appl. Clay Sci.* 39, 1–9. doi:10.1016/j.clay.2007.04.003
- Lin, S.-S., Gurol, M.D., 1998. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1417–23. doi:10.1021/es970648k
- Lin, Z., 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide

- mines, Sweden. *Sci. Total Environ.* 198, 13–31. doi:10.1016/S0048-9697(97)05433-8
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons.
- Liu, Y., Dang, Z., Xu, Y., Xu, T., 2013. Pyrite Passivation by Triethylenetetramine: An Electrochemical Study. *J. Anal. Methods Chem.* 2013, 1–8. doi:10.1155/2013/387124
- López Valdivieso, A., Sánchez López, A.A., Ojeda Escamilla, C., Fuerstenau, M.C., 2006. Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector. *Int. J. Miner. Process.* 81, 27–34. doi:10.1016/j.minpro.2006.06.003
- Lottermoser, B., 2007. *Mine Wastes*, 2nd ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, Berlin, Heidelberg, New York.
- Luther, G.W., 1987. Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3193–3199. doi:10.1016/0016-7037(87)90127-X
- Ma, Y., Qin, Y., Zheng, B., Zhang, L., Zhao, Y., 2016. Arsenic release from the abiotic oxidation of arsenopyrite under the impact of waterborne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a SEM and XPS study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 1381–1390. doi:10.1007/s11356-015-5166-3
- Makreski, P., Stefov, S., Pejov, L., Jovanovski, G., 2015. Theoretical and experimental study of the vibrational spectra of (para)symplectite and hörnesite. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 144, 155–162. doi:10.1016/j.saa.2015.01.108
- Marini, L., 2007. Geological Sequestration of Carbon Dioxide Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling, in: *Developments in Geochemistry*. Elsevier Science, pp. 1–453.
- Marshall, W.L., Chen, C.-T.A., 1982. Amorphous silica solubilities—VI. Postulated sulfate-silicic acid solution complex. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 367–370. doi:10.1016/0016-7037(82)90228-9
- Masindi, V., Gitari, M.W., Tutu, H., De Beer, M., 2016. Fate of inorganic contaminants post treatment of acid mine drainage by cryptocrystalline magnesite: Complimenting experimental results with a geochemical model. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 4846–4856. doi:10.1016/j.jece.2016.03.020
- Mauric, A., Lottermoser, B.G., 2011. Phosphate amendment of metalliferous waste rocks, Century Pb–Zn mine, Australia: Laboratory and field trials. *Appl. Geochemistry* 26, 45–56. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.11.002
- McGuire, M.M., Banfield, J.F., Hamers, R.J., 2001. Quantitative determination of elemental sulfur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron: mechanistic implications. *Geochem. Trans.* 2, 25. doi:10.1186/1467-4866-2-25
- McKibben, M., Barnes, H.L., 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1509–1520. doi:10.1016/0016-7037(86)90325-X
- Meng, X., Bang, S., Korfiatis, G.P., 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res.* 34, 1255–1261. doi:10.1016/S0043-1354(99)00272-9
- Moncur, M.C., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2009. Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Appl. Geochemistry* 24, 2362–2373. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.013
- Moses, C.O., Herman, J.S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 471–482. doi:10.1016/0016-7037(91)90005-P
- Moses, C.O., Kirk Nordstrom, D., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561–1571.

doi:10.1016/0016-7037(87)90337-1

- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2011. Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 101, 42–49. doi:10.1016/j.minpro.2011.07.004
- Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Pellitero, E., Rodríguez, M., García-Sánchez, A., Tamayo, A., Rubio, J., Rubio, F., Rubin, J., 2011. Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *J. Hazard. Mater.* 186, 590–601. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.033
- Murphy, R., Strongin, D., 2009. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surf. Sci. Rep.* 64, 1–45. doi:10.1016/j.surfrep.2008.09.002
- Mustafa, S., Dilara, B., Nargis, K., Naeem, A., Shahida, P., 2002. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 205, 273–282. doi:10.1016/S0927-7757(02)00025-0
- Mylona, E., Papassiopi, N., Xenidis, A., Paspaliaris, I., 2003. Field performance of dry covers and limestone addition for acid generation control of Lavrion sulphidic tailings, Greece, in: Farrell, T., Taylor, G. (Eds.), *Sixth International Conference on Acid Rock Drainage*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton Victoria, pp. 319–326.
- Mylona, E., Xenidis, A., Gaidajis, G., Adam, K., 2005. Geochemical characteristics of a sulphidic waste rock and implications for environmental rehabilitation. *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 5, 202–213.
- Mylona, E., Xenidis, A., Paspaliaris, I., 2000. Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Miner. Eng.* 13, 1161–1175. doi:10.1016/S0892-6875(00)00099-6
- Nakamoto, K., 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Elements*. doi:10.1021/ja00904a075
- Nakamoto, K., 1978. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3rd ed. John Wiley and Sons, New York.
- Nanzyo, M., 1986. Infrared Spectra of Phosphate Sorbed on Iron Hydroxide Gel and the Sorption Products. *Soil Sci. Plant Nutr.* 32, 51–58. doi:10.1080/00380768.1986.10557480
- Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S.W., Powell, C.J., 2012. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 [WWW Document]. U.S. Sec. Commer. behalf United States Am. URL <https://srdata.nist.gov/xps/>
- Nebel, M.L., Hutchinson, R.W., Zartman, R.E., 1991. Metamorphism and polygenesis of the Madem Lakkos polymetallic sulfide deposit, Chalkidiki, Greece. *Econ. Geol.* 86, 81–105. doi:10.2113/gsecongeo.86.1.81
- Nesbitt, H., Muir, I., 1994. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4667–4679. doi:10.1016/0016-7037(94)90199-6
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J., 1998. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineral. Petrol.* 62, 123–144. doi:10.1007/BF01173766
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J., Prarr, A.R., 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1773–1786. doi:10.1016/0016-7037(95)00081-A

- Nicholson, R.V., Gillham, R., Reardon, E., 1990. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 395–402. doi:10.1016/0016-7037(90)90328-I
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Cherry, J.A., Reardon, E.J., 1989. Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Can. Geotech. J.* 26, 225–237.
- Nordstrom, D.K., 2011. Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements* 7, 393–398. doi:10.2113/gselements.7.6.393
- Nordstrom, D.K., Southam, G., 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation, in: Banfield, J.F., Nealson, K.H. (Eds.), *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington DC, pp. 361–385.
- Nyavor, K., Egiebor, N.O., 1995. Control of pyrite oxidation by phosphate coating. *Sci. Total Environ.* 162, 225–237. doi:10.1016/0048-9697(95)04467-F
- O'Hagan, M., Caruccio, F.T., 1986. The effect of admixed limestone on rates of pyrite in low, medium, and high sulfur rocks, in: *National Symposium on Mining, Hydrology, Sedimentology, and Reclamation*. University of Kentucky, Lexington, KY.
- O'Neill, P., 1994. *Environmental Chemistry*. Chapman and Hall, London.
- Olson, L.L., O'Melia, C.R., 1973. The interactions of Fe(III) with Si(OH)<sub>4</sub>. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 1977–1985. doi:10.1016/0022-1902(73)80136-8
- Ondrus, P., Skala, R., Viti, C., Veselovsky, F., Novak, F., Jansa, J., 1999. Parascorodite, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O—a new mineral from Kank near Kutná Hora, Czech Republic. *Am. Mineral.* 84, 1439–1444.
- Orliukas, A.F., Fung, K.-Z., Venckutė, V., Kazlauskienė, V., Miškinis, J., Dindune, A., Kanepe, Z., Ronis, J., Maneikis, A., Šalkus, T., Kežionis, A., 2014. SEM/EDX, XPS, and impedance spectroscopy of LiFePO<sub>4</sub> and LiFePO<sub>4</sub>/C ceramics. *Lith. J. Phys.* 54, 106–113. doi:10.3952/physics.v54i2.2919
- Ouyang, Y., Liu, Y., Zhu, R., Ge, F., Xu, T., Luo, Z., Liang, L., 2015. Pyrite oxidation inhibition by organosilane coatings for acid mine drainage control. *Miner. Eng.* 72, 57–64. doi:10.1016/j.mineng.2014.12.020
- Panagopoulos, I., Karayannis, A., Adam, K., Aravossis, K., 2009. Application of risk management techniques for the remediation of an old mining site in Greece. *Waste Manag.* 29, 1739–1746. doi:10.1016/j.wasman.2008.11.017
- Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. *Handbook of Soil Analysis*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-540-31211-6
- Parisi, D., Horneman, J., Rastogi, V., 1994. Use of bactericides to control acid mine drainage from surface operations, in: *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*. Pittsburgh PA, pp. 319–225.
- Paul, K.W., Borda, M.J., Kubicki, J.D., Sparks, D.L., 2005. Effect of Dehydration on Sulfate Coordination and Speciation at the Fe-(Hydr)oxide-Water Interface: A Molecular Orbital/Density Functional Theory and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation. *Langmuir* 21, 11071–11078. doi:10.1021/la050648v
- Peppas, A., Komnitsas, K., Halikia, I., 2000. Use of organic covers for acid mine drainage control. *Miner. Eng.* 13, 563–574. doi:10.1016/S0892-6875(00)00036-4
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M., Ayora, C., 2007a. The iron-coating role on the oxidation

- kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1921–1934. doi:10.1016/j.gca.2007.01.019
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., de Almodóvar, G.R., 2007b. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. *Chemosphere* 67, 1637–1646. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.009
- Pettine, M., Campanella, L., Millero, F.J., 1999. Arsenite oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2727–2735. doi:10.1016/S0016-7037(99)00212-4
- Pierre Louis, A.-M., Yu, H., Shumlas, S.L., Van Aken, B., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R., 2015. Effect of Phospholipid on Pyrite Oxidation and Microbial Communities under Simulated Acid Mine Drainage (AMD) Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7701–7708. doi:10.1021/es505374g
- Plaza, F., Wen, Y., Perone, H., Xu, Y., Liang, X., 2017. Acid rock drainage passive remediation: Potential use of alkaline clay, optimal mixing ratio and long-term impacts. *Sci. Total Environ.* 576, 572–585. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.076
- Plumlee, G.S., 1999. The Environmental Geology of Mineral Deposits, in: Plumlee, G.S., Logsdon, M.L. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues. Reviews in Economic Geology Vol. 6A*, Society of Economic Geologists, Inc., pp. 71–116.
- Pokrovski, G.S., Schott, J., Farges, F., Hazemann, J.-L., 2003. Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3559–3573. doi:10.1016/S0016-7037(03)00160-1
- Porter, R.A., Weber, W.J., 1971. The interaction of silicic acid with iron(III) and uranyl ions in dilute aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 2443–2449. doi:10.1016/0022-1902(71)80219-1
- Pracht, J., Boenigk, J., Isenbeck-Schröter, M., Keppler, F., Schöler, H., 2001. Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances. *Chemosphere* 44, 613–619. doi:10.1016/S0045-6535(00)00490-2
- Qian, G., Li, Y., Gerson, A.R., 2015. Applications of surface analytical techniques in Earth Sciences. *Surf. Sci. Rep.* 70, 86–133. doi:10.1016/j.surfrep.2015.02.001
- Rakovan, J., Becker, U., Hochella, M.F., 1999. Aspects of goethite surface microtopography, structure, chemistry, and reactivity. *Am. Mineral.* 84, 884–894. doi:10.2138/am-1999-5-623
- Rastogi, V., 1996. Water quality and reclamation management in mining using bactericides. *Min. Eng.* 48, 66–71.
- Rath, R.K., Subramanian, S., Pradeep, T., 2000. Surface Chemical Studies on Pyrite in the Presence of Polysaccharide-Based Flotation Depressants. *J. Colloid Interface Sci.* 229, 82–91. doi:10.1006/jcis.2000.6990
- Reardon, E.J., 1979. Complexing of silica by iron(III) in natural waters. *Chem. Geol.* 25, 339–345. doi:10.1016/0009-2541(79)90066-4
- Reedy, B.J., Beattie, J.K., Lawson, R.T., 1991. A vibrational spectroscopic <sup>18</sup>O tracer study of pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1609–1614. doi:10.1016/0016-7037(91)90132-O
- Regenspurg, S., Peiffer, S., 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Appl. Geochemistry* 20, 1226–1239. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.12.002
- Renton, J.J., Stiller, A.H., Rymer, T., 1991. The use of phosphate materials as ameliorators for acid mine drainage, in: *Mine Drainage and Surface Mine Reclamation, Vol. I. Mine Water and*

Mine Waste. p. 67.

- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S., 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Richardson, S., Vaughan, D.J., 1989. Arsenopyrite: A Spectroscopic Investigation of Altered Surfaces. *Mineral. Mag.* 53, 223–229.
- Rickard, D., 2012. *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks*, 1st Editio. ed. Elsevier.
- Rimstidt, J.D., Barnes, H.L., 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1683–1699. doi:10.1016/0016-7037(80)90220-3
- Rimstidt, J.D., Vaughan, D.J., 2014. *Acid Mine Drainage*. Elements.
- Rimstidt, J.D., Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 873–880. doi:10.1016/S0016-7037(02)01165-1
- Ritcey, G., 1989. *Tailings Management: Problems and Solution in the Mining Industry*.
- Robertson, J.D., Tremblay, G.A., Fraser, W.W., 1997. Subaqueous tailing disposal: A sound solution for reactive tailings, in: *Forth International Conference on Acid Rock Drainage*. pp. 1029–1041.
- Rodríguez, R., Blesa, M.A., Regazzoni, A.E., 1996. Surface Complexation at the TiO<sub>2</sub> (anatase)/Aqueous Solution Interface: Chemisorption of Catechol. *J. Colloid Interface Sci.* 177, 122–131. doi:10.1006/jcis.1996.0012
- Rosso, K.M., Becker, U., Hochella, M.F., 1999a. The interaction of pyrite {100} surfaces with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O; fundamental oxidation mechanisms. *Am. Mineral.* 84, 1549–1561. doi:10.2138/am-1999-1008
- Rosso, K.M., Becker, U., Hochella, M.F., 1999b. Atomically resolved electronic structure of pyrite {100} surfaces; an experimental and theoretical investigation with implications for reactivity. *Am. Mineral.* 84, 1535–1548. doi:10.2138/am-1999-1007
- Rosso, K.M., Vaughan, D.J., 2006. Sulfide Mineral Surfaces. *Rev. Mineral. Geochemistry* 61, 505–556. doi:10.2138/rmg.2006.61.9
- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochemical Explor.* 52, 5–23. doi:10.1016/0375-6742(94)00039-E
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., Schippers, A., 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 159–175. doi:10.1016/S0304-386X(00)00180-8
- Santomartino, S., Webb, J.A., 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Appl. Geochemistry* 22, 2344–2361. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.04.020
- Satur, J., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Ito, M., Okamoto, H., 2007. Carrier-microencapsulation for preventing pyrite oxidation. *Int. J. Miner. Process.* 83, 116–124. doi:10.1016/j.minpro.2007.06.003
- Satur, J., Sueyoshi, K., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., 2006. Carrier-microencapsulation for preventing pyrite oxidation, in: *16th Iketani Conference on Electrochemistry and Thermodynamics on Materials Processing for Sustainable Production (Masuko Symposium)*. Tokyo, Japan, pp. 131–151.
- Schaufuß, A.G., Nesbitt, H.W., Kartio, I., Laajalehto, K., Bancroft, G.M., Szargan, R., 1998a.



- Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 96, 69–82. doi:10.1016/S0368-2048(98)00237-0
- Schaufuß, A.G., Nesbitt, H.W., Kartio, I., Laajalehto, K., Bancroft, G.M., Szargan, R., 1998b. Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite. *Surf. Sci.* 411, 321–328. doi:10.1016/S0039-6028(98)00355-0
- Schenk, J.E., Weber Jr., W.J., 1968. Chemical Interactions of Dissolved Silica With Iron (II) and (III). *Am. Water Work. Assoc.* 60, 199–212.
- Schoonen, M.A.A., 2004. Mechanisms of sedimentary pyrite formation, in: *Special Paper 379: Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. Geological Society of America, pp. 117–134. doi:10.1130/0-8137-2379-5.117
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991. *Iron oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Schwertmann, U., Thalmann, H., 1976. The Influence of [Fe(II)], [Si], and pH on the Formation of Lepidocrocite and Ferrihydrite During Oxidation of Aqueous FeCl<sub>2</sub> Solutions. *Clay Miner.* 11, 189–200. doi:10.1180/claymin.1976.011.3.02
- Shirley, D.A., 1972. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* 5, 4709–4714. doi:10.1103/PhysRevB.5.4709
- Sidhu, P.S., Gilkes, R.J., Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1981. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays Clay Miner.* 29, 269–276.
- Simón, M., Martín, F., García, I., Bouza, P., Dorronsoro, C., Aguilar, J., 2005. Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. *Environ. Pollut.* 135, 65–72. doi:10.1016/j.envpol.2004.10.013
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121–3. doi:10.1126/science.167.3921.1121
- Sjöberg, S., 1996. Silica in aqueous environments. *J. Non. Cryst. Solids* 196, 51–57. doi:10.1016/0022-3093(95)00562-5
- Sobek, A., Benedetti, D., Rastogi, V., 1990. Successful reclamation using controlled release bactericides: Two case studies., in: Skousen, J., Sencindiver, J., Samuel, D. (Eds.), *Mining and Reclamation Conference and Exhibition*. pp. 33–41.
- Spotts, E., Dollhopf, D.J., 1992. Evaluation of Phosphate Materials for Control of Acid Production in Pyritic Mine Overburden. *J. Environ. Qual.* 21, 627. doi:10.2134/jeq1992.00472425002100040017x
- Stiller, A.H., Renton, J.J., Rymer, T.E., 1986. The use of phosphates for ameliorization, in: *Seventh West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Clarksburg, WV.
- Stiller, A.H., Renton, J.J., Rymer, T.E., McConaghy, B.G., 1985. The effect of limestone treatment on the production of acid from toxic mine waste in barrel scale weathering experiments, in: *Fifth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Morgantown, WV.
- Stoilova, I., Krastanov, A., Stanchev, V., Daniel, D., Gerginova, M., Alexieva, Z., 2006. Biodegradation of high amounts of phenol, catechol, 2,4-dichlorophenol and 2,6-dimethoxyphenol by *Aspergillus awamori* cells. *Enzyme Microb. Technol.* 39, 1036–1041. doi:10.1016/j.enzmictec.2006.02.006
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry, Third Edit.* ed. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Swanson, D.A., Barbour, S.L., Wilson, G.W., 1997. Dry-site versus wet-site covers design, in: *Fourth*

International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, B.C., Canada, pp. 1595–1609.

- Swedlund, P.J., Sivaloganathan, S., Miskelly, G.M., Waterhouse, G.I.N., 2011. Assessing the role of silicate polymerization on metal oxyhydroxide surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Geol.* 285, 62–69. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.022
- Swedlund, P.J., Webster, J.G., 1999. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Res.* 33, 3413–3422. doi:10.1016/S0043-1354(99)00055-X
- Theodoratos, P., Moirou, A., Xenidis, A., Paspaliaris, I., 2000. The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *J. Hazard. Mater.* 77, 177–191. doi:10.1016/S0304-3894(00)00243-0
- Theodoratos, P., Papassiopi, N., Xenidis, A., 2002. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion. *J. Hazard. Mater.* 94, 135–146. doi:10.1016/S0304-3894(02)00061-4
- Tian, H., Zhang, C., Wu, L., Chen, Y., 2010. Studies of mechanism of silica polymerization reactions in the combination of silica sol and potassium sodium waterglass via isothermal heat conduction microcalorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 101, 959–964. doi:10.1007/s10973-010-0697-9
- Tichomirowa, M., Junghans, M., 2009. Oxygen isotope evidence for sorption of molecular oxygen to pyrite surface sites and incorporation into sulfate in oxidation experiments. *Appl. Geochemistry* 24, 2072–2092. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.08.002
- Todd, E., Sherman, D., Purton, J., 2003. Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 881–893. doi:10.1016/S0016-7037(02)00957-2
- Toth, T.A., Fritz, S.J., 1997. An Fe-berthierine from a Cretaceous laterite; Part I, Characterization. *Clays Clay Miner.* 45, 564–579.
- Towns, T.G., 1986. Determination of aqueous phosphate by ascorbic acid reduction of phosphomolybdic acid. *Anal. Chem.* 58, 223–229. doi:10.1021/ac00292a054
- Tributsch, H., 2001. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 177–185. doi:10.1016/S0304-386X(00)00181-X
- TVXHellas, 2001. Development and application of a low-cost Geo barriers development for the environmentally safe management of sulphidic mining wastes Programme EPET II.
- Ueshima, M., Fortin, D., Kalin, M., 2004. Development of Iron-Phosphate Biofilms on Pyritic Mine Waste Rock Surfaces Previously Treated with Natural Phosphate Rocks. *Geomicrobiol. J.* 21, 313–323. doi:10.1080/01490450490453877
- Usher, C.R., Cleveland, C.A., Strongin, D.R., Schoonen, M.A., 2004. Origin of Oxygen in Sulfate during Pyrite Oxidation with Water and Dissolved Oxygen: An In Situ Horizontal Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy Isotope Study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5604–5606. doi:10.1021/es0494003
- Usher, C.R., Paul, K.W., Narayansamy, J., Kubicki, J.D., Sparks, D.L., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R., 2005. Mechanistic Aspects of Pyrite Oxidation in an Oxidizing Gaseous Environment: An in Situ HATR-IR Isotope Study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7576–7584. doi:10.1021/es0506657
- Vandiviere, M.M., Evangelou, V.P., 1998. Comparative testing between conventional and microencapsulation approaches in controlling pyrite oxidation. *J. Geochemical Explor.* 64, 161–176. doi:10.1016/S0375-6742(98)00030-2

- Vaughan, D.J., Craig, J.R., 1978. *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Vempati, R.K., Loeppert, R.H., 1989. Influence of structural and adsorbed Si on the transformation of synthetic ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 37, 273–279.
- Waltham, C.A., Eick, M.J., 2002. Kinetics of Arsenic Adsorption on Goethite in the Presence of Sorbed Silicic Acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 818. doi:10.2136/sssaj2002.0818
- Wang, Y., Asunskis, D.J., Sherwood, P.M.A., 2002. Iron (II) Phosphate (Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 9, 91. doi:10.1116/11.20030105
- Wang, Y., Sherwood, P.M.A., 2002. Iron (III) Phosphate (FePO<sub>4</sub>) by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 9, 99. doi:10.1116/11.20030106
- Weerasooriya, R., Makehelwala, M., Bandara, A., 2010. Probing reactivity sites on pyrite-oxidative interactions with 4-chlorophenol. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 367, 65–69. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.06.023
- Weres, O., Yee, A., Tsao, L., 1980. *Kinetics of silica polymerization*. Berkeley, CA. doi:10.2172/5195604
- Wickland, B.E., Wilson, G.W., Wijewickreme, D., Klein, B., 2006. Design and evaluation of mixtures of mine waste rock and tailings. *Can. Geotech. J.* 43, 928–945. doi:10.1139/t06-058
- Williamson, M.A., Kirby, C.S., Rimstidt, J.D., 2006. Iron dynamics in Acid Mine Drainage. *J. Am. Soc. Min. Reclam.* 2006, 2411–2423. doi:10.21000/JASMR06022411
- Williamson, M.A., Rimstidt, J.D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5443–5454. doi:10.1016/0016-7037(94)90241-0
- Xenidis, A., Mylona, E., Paspaliaris, I., 2002. Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste Manag.* 22, 631–641. doi:10.1016/S0956-053X(01)00053-8
- Xenidis, A., Papassiopi, N., Komnitsas, K., 2003. Carbonate-rich mining tailings in Lavrion: risk assessment and proposed rehabilitation schemes. *Adv. Environ. Res.* 7, 479–494. doi:10.1016/S1093-0191(02)00017-5
- Xenidis, A., Stouraiti, C., Papassiopi, N., 2010. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron. *J. Hazard. Mater.* 177, 929–937. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.006
- Yamamoto, M., Urata, K., Murashige, K., Yamamoto, Y., 1981. Differential determination of arsenic(III) and arsenic(V), and antimony(III) and antimony(V) by hydride generation-atomic absorption spectrophotometry, and its application to the determination of these species in sea water. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 36, 671–677. doi:10.1016/0584-8547(81)80118-8
- Yan, Y., Zhang, N., Li, S., Li, Y., 2014. Mineral chemistry and isotope geochemistry of pyrite from the Heilangou gold deposit, Jiadong Peninsula, Eastern China. *Geosci. Front.* 5, 205–213. doi:10.1016/j.gsf.2013.05.003
- Yilmaz, E., Belem, T., Benzaazoua, M., Kesimal, A., Ercikdi, B., Cihangir, F., 2011. Use of high-density paste bacfill for safe disposal of copper/zinc mine tailings. *Gospod. Surowcami Miner.* 23, 81–94.
- Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., Chang, H.W., 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim.*

Acta 63, 3407–3416. doi:10.1016/S0016-7037(99)00261-6

- Yu, Y.M., Zhu, Y.X., Gao, Z.M., Gammons, C.H., Li, D.X., 2007. Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8–12.6 and 15–45 °C. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6460–6464. doi:10.1021/es070788m
- Yu, Y.M., Zhu, Y.X., Williams-Jones, A.E., Gao, Z.M., Li, D.X., 2004. A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. *Appl. Geochemistry* 19, 435–444. doi:10.1016/S0883-2927(03)00133-1
- Zeng, L., 2003. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal. *Water Res.* 37, 4351–4358. doi:10.1016/S0043-1354(03)00402-0
- Zhang, Y.L., Evangelou, V.P., 1998. Formation of ferric hydroxide-silica coatings on pyrite and its oxidation behavior. *Soil Sci.* 163, 53–62.
- Zhang, Y.L., Evangelou, V.P., 1996. Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. *Soil Sci.* 161, 852–864. doi:10.1097/00010694-199612000-00005
- Αδάμ, Κ., Γαζέα, Β., 1994. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κασσάνδρας, in: ΓΕ-ΩΤ.Ε.Ε. (Ed.), Ορυκτός Πλούτος Ν. Χαλκιδικής – Περιβάλλον. Γερακινή Χαλκιδικής, π. 127–148.
- Κομνίτσας, Κ., Ξενίδης, Α., 2001. Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία - Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. *Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ*, V, τεύχ. 1&2 19–36.
- Μυλωνά, Ε., Ξενίδης, Α., 2010. Φυσικός σχηματισμός γεωχημικών φραγμών σε χώρους απόθεσης θειούχων τελμάτων εμπλουτισμού. *Ορυκτός Πλούτος* 157, 19–34.