



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

**«ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ  
ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ»**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΒΗΘΛΕΕΜ ΓΑΖΕΑ**

**Διπλωματούχου Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών**

**Αθήνα, 2023**



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

**«ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ  
ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ»**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΒΗΘΛΕΕΜ ΓΑΖΕΑ**

**Διπλωματούχου Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών**

**Συμβουλευτική Επιτροπή:** Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)  
Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Αικατερίνη Αδάμ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

**Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή:**

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ .....

Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ .....

Αικατερίνη Αδάμ, Καθηγήτρια ΕΜΠ .....

Νυμφοδόρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ .....

Γεώργιος Γκαϊντατζής, Καθηγητής Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου .....

Κων/νος Κομνίτσας, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης .....

Μαρία Ταξιάρχου, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ .....

**Αθήνα, 2023**

## *Ευχαριστίες*

Η υλοποίηση αυτής της διατριβής δεν θα ήταν εφικτή αν δεν υπήρχαν το Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, τα Μεταλλεία Κασσάνδρας και οι άνθρωποι, φίλοι, συνάδελφοι, συνεργάτες και καθηγητές, που συνέβαλαν, με διαφορετικό και μοναδικό τρόπο ο καθένας, τους οποίους θα ήθελα και να ευχαριστήσω.

Κατ' αρχήν, θα ήθελα να αφιερώσω την διατριβή μου στον Καθηγητή Αντώνη Κοντόπουλο, τον Δάσκαλό μου. Τον άνθρωπο που ανέλαβε την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας, που την επόμενη μέρα της αποφοίτησης μου πρόσφερε εργασία στην ΜΕΤΒΑ Α.Ε. στην οποία ήταν Δ/νων Σύμβουλος και ακολούθως στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ στο οποίο ήταν Δ/ντης σε μία σειρά ερευνητικών προγραμμάτων με κυριότερο το ευρωπαϊκό επιδοτούμενο πρόγραμμα PRAMID. Ένα πρωτοποριακό για τα ελληνικά και ευρωπαϊκά δεδομένα ερευνητικό πρόγραμμα για την προστασία του περιβάλλοντος στην μεταλλευτική βιομηχανία με περίπτωση εφαρμογής τα Μεταλλεία Κασσάνδρας. Στο πλαίσιο αυτού του προγράμματος μου πρότεινε την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής, η οποία με τη σειρά της διαμόρφωσε το πεδίο για να μετακομίσω στην Χαλκιδική και να εργαστώ στα Μεταλλεία Κασσάνδρας και συγκεκριμένα στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος, έναν τομέα τον οποίο υπηρετώ πιστά μέχρι σήμερα.

Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον επιβλέποντά μου, Καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη, για το βαθύ ενδιαφέρον που επέδειξε για το θέμα της διδακτορικής μου διατριβής, την ανεκτίμητη καθοδήγησή του και τον γενναιόδωρο χρόνο που μου αφιέρωσε. Επιπλέον, θα ήθελα να του εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για τον ενθαρρυντικό τρόπο με τον οποίο με ώθησε να ολοκληρώσω αυτήν την προσπάθεια και πάνω απ' όλα για την ατελείωτη υπομονή του, δεδομένου ότι το εγχείρημα αυτό έλαβε χώρα παράλληλα με την εργασία μου στα Μεταλλεία Κασσάνδρας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τα άλλα δύο μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής, την Καθηγήτρια Κατερίνα Αδάμ και την Καθηγήτρια Χαλικιά Ηλιάνα, για το ουσιαστικό ενδιαφέρον τους σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής, και τη συνεχή καθοδήγηση όχι μόνο κατά τη διάρκεια της διατριβής αλλά και της επαγγελματικής μου σταδιοδρομίας.

Ευχαριστώ επίσης πολύ όλα τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής και συγκεκριμένα τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα, τον Καθηγητή Γεώργιο Γκαϊντατζή, την Καθηγήτρια Νυμφοδόρα Παπασιώπη, την Αν. Καθηγήτρια Μαρία Ταξιάρχου καθώς και τον Ομ. Καθηγητή Ιωάννη Πασπαλιάρη, όχι μόνο σαν Καθηγητές για το χρόνο που διέθεσαν για τη μελέτη της διδακτορικής διατριβής και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους αλλά και σαν Ανθρώπους και Συνάδελφους για την σημαντική και ενεργή συμβολή τους στην υπεύθυνη αξιοποίηση του ορυκτού πλούτου της χώρας μας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους και συνεργάτες Αλέξανδρο και Νίκο Υφαντή, από την εταιρεία SYCHEM Α.Ε. που εξειδικεύεται σε συστήματα επεξεργασίας νερού καθώς και σε ειδικά έργα εξοικονόμησης ενέργειας και αντιδιαβρωτικής προστασίας για την κατασκευή των πιλοτικών μονάδων επεξεργασίας νερών και την επιστημονική και τεχνική υποστήριξη που παρείχαν καθόλη τη διάρκεια των δοκιμών.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ, τον αγαπημένο φίλο και συνάδελφο Δρ. Απόστολο Κούρτη και την επίσης πολύ αγαπημένη φίλη και συνάδελφο κα Βαγγελιώ Μυλωνά οι οποίοι ήταν και είναι πάντα δίπλα μου και πάντα διαθέσιμοι να βοηθήσουν.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω δύο πολύτιμους ανθρώπους, φίλους, συναδέλφους και συνοδοιπόρους, τον κ. Πέτρο Στρατουδάκη και τον κ. Δημήτρη Δημητριάδη. Με τους ανθρώπους αυτούς είχα την τύχη και την ευλογία να συνεργαστώ για πολλά χρόνια για την υπεύθυνη ανάπτυξη των Μεταλλείων Κασσάνδρας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου. Η κατανόηση, η ηθική υποστήριξη, η εμπιστοσύνη τους, η στήριξη που παρείχαν στις επιλογές μου και η αγάπη τους έπαιξαν καθοριστικό ρόλο τόσο στην ολοκλήρωση της διατριβής όσο και στην όλη επαγγελματική πορεία μου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ, την αγαπημένη μου κόρη Λίλα Δεδεμάδη, Αρχιτέκτων Μηχανικό, που επιμελήθηκε το εξώφυλλο και τα σχήματα της διατριβής.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή για τα Μεταλλεία Κασσάνδρας προέρχονται από την ιστοσελίδα της εταιρείας ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΜΟΝΟΠΡΟΣΩΠΗ Α.Ε. <https://www.hellas-gold.com/> και την ειδική ιστοσελίδα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης <https://environmental.hellas-gold.com/>

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	1
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	3
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	15
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	i
ΣΥΝΟΨΗ.....	I

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	1-1
1.2 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΘΕΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	1-2
1.3 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΝΕΡΩΝ.....	1-6
1.4 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ.....	1-9
1.5 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	1-10
1.6 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ.....	1-12
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	1-13

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	2-1
2.2 ΓΕΝΕΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ.....	2-1
2.2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΞΕΟΣ.....	2-2
2.2.1.1 Οξείδωση σιδηροπυρίτη.....	2-2
2.2.1.2 Οξείδωση άλλων θειούχων ορυκτών.....	2-5
2.2.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ.....	2-7
2.2.3 ΑΛΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	2-9
2.2.4 ΟΞΥΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΟΑΜ.....	2-10
2.2.5 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ.....	2-11
2.2.6 ΣΤΑΔΙΑ ΓΕΝΕΣΗΣ ΟΑΜ.....	2-11
2.2.7 ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΗΣ ΟΑΜ.....	2-12
2.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΟΑΜ. ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ.....	2-13
2.4 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΟΑΜ.....	2-14
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	2-15

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	3-1
3.2 ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΑΜ.....	3-1
3.2.1 ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ – ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ.....	3-1
3.2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ.....	3-3
3.2.2.1 Κατεργασία σε τάφρο ή δεξαμενή.....	3-4
3.2.2.2 Εργοστασιακές μονάδες χαμηλής πυκνότητας ιλύος (LDS).....	3-4
3.2.2.3 Εργοστασιακές μονάδες υψηλής πυκνότητας ιλύος (HDS).....	3-5
3.2.2.4 Νεότερες μέθοδοι κατεργασίας με εξουδετέρωση.....	3-6
3.2.2.5 Νεότερες τεχνολογίες για το διαχωρισμό στερεών – υγρών.....	3-9
3.2.3 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΕΣΗ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ.....	3-10

3.2.4	ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	3-11
3.2.5	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ.....	3-13
3.2.6	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ.....	3-13
3.2.7	ΆΛΛΕΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	3-14
3.2.8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	3-15
3.3	ΠΑΘΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΑΜ.....	3-15
3.3.1	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΙΔΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ.....	3-16
3.3.2	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΝ ΣΤΟΝ ΤΕΧΝΗΤΟ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟ.....	3-18
3.3.3	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	3-18
3.3.3.1	Αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης.....	3-19
3.3.3.1.1	Οξείδωση και υδρόλυση του σιδήρου.....	3-20
3.3.3.1.2	Οξείδωση και υδρόλυση του μαγγανίου.....	3-21
3.3.3.2	Απομάκρυνση μετάλλων από φυτά, άλγη και οργανικά υποστρώματα.....	3-22
3.3.3.2.1	Φυτά.....	3-22
3.3.3.2.2	Άλγη.....	3-23
3.3.3.2.3	Οργανικά υποστρώματα.....	3-24
3.3.3.3	Αναγωγικές αντιδράσεις.....	3-25
3.3.3.4	Διαλυτοποίηση ασβεστολίθου.....	3-26
3.3.4	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	3-27
3.3.4.1	Αερόβιοι Τεχνητοί Υδροβιότοποι.....	3-28
3.3.4.2	Αναερόβιοι Τεχνητοί Υδροβιότοποι.....	3-29
3.3.4.3	Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι.....	3-30
3.3.4.4	Νέες τεχνολογίες.....	3-31
3.3.5	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	3-33
3.3.6	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	3-34
3.3.7	ΜΑΚΡΟΠΡΟΘΕΣΜΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	3-36
3.3.8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	3-36
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	3-37

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ**

4.1	ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ.....	4-1
4.1.1	ΤΟ ΕΡΓΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ ΣΥΝΟΛΙΚΑ.....	4-1
4.1.2	ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ.....	4-3
4.1.3	ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ-ΣΤΡΑΤΩΝΙΟΥ.....	4-6
4.1.4	ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΚΟΥΡΙΩΝ.....	4-7
4.2	ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ.....	4-12
4.2.1	ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ.....	4-12
4.2.1.1	Γενικά.....	4-12
4.2.1.2	Διαχείριση νερών μεταλλείων – Σύστημα συλλογής.....	4-13
4.2.1.3	Ποσοτικά χαρακτηριστικά.....	4-14
4.2.1.4	Ποιοτικά χαρακτηριστικά.....	4-16
4.2.2	ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ.....	4-29
4.2.2.1	Γενικά.....	4-29
4.2.2.2	Διαχείριση νερών μεταλλείων – Σύστημα συλλογής.....	4-29
4.2.2.3	Ποσοτικά χαρακτηριστικά.....	4-31
4.2.2.4	Ποιοτικά χαρακτηριστικά.....	4-33
4.2.3	ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ.....	4-43
4.2.3.1	Γενικά.....	4-43
4.2.3.2	Διαχείριση νερών μεταλλείων – Σύστημα συλλογής.....	4-43

4.2.3.3 Ποσοτικά χαρακτηριστικά.....	4-43
4.2.3.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά.....	4-45
4.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ.....	4-60
4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	4-60
4.3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΕΚΑΝΩΝ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΩΝ.....	4-60
4.3.2.1 ΛΑΠ Χαλκιδικής (EL1005).....	4-60
4.3.2.2 ΛΑΠ Αθω (EL1043).....	4-61
4.3.3 ΠΟΤΑΜΙΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	4-61
4.3.4 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ.....	4-62
4.3.4.1 Μέτρηση απορροών ποτάμιων υδάτων.....	4-62
4.3.4.2 Παρακολούθηση φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας ποτάμιων υδάτων.....	4-66
4.4 ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ.....	4-69
4.4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	4-69
4.4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ.....	4-72
4.4.2.1 Μέτρηση στάθμης υπόγειου υδροφορέα.....	4-72
4.4.2.2 Παρακολούθηση φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας υπογείων υδάτων.....	4-75
4.5 ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ.....	4-78
4.6 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΥΔΑΤΑ.....	4-81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	4-84

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ**

5.1 ΓΕΝΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-1
5.2 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ.....	5-3
5.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ.....	5-4
5.2.2 ΜΕΤΡΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-8
5.2.3 ΘΕΣΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-11
5.2.4 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ.....	5-11
5.2.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-12
5.2.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΩΝ.....	5-26
5.3 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ.....	5-29
5.3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ.....	5-29
5.3.2 ΜΕΤΡΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-33
5.3.3 ΘΕΣΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-34
5.3.4 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ.....	5-34
5.3.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-35
5.3.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΩΝ.....	5-44
5.4 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ.....	5-47
5.4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ.....	5-47
5.4.2 ΜΕΤΡΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-52
5.4.3 ΘΕΣΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-54
5.4.4 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ.....	5-54
5.4.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	5-55
5.4.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΩΝ.....	5-69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	5-73

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΝΕΩΝ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ

6.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	6-1
6.2	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ - ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	6-3
6.2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6-3
6.2.2	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	6-3
6.2.2.1	Στάδιο Προκατεργασίας .....	6-3
6.2.2.1.1	Χλωρίωση.....	6-3
6.2.2.1.2	Ρύθμιση pH.....	6-4
6.2.2.1.3	Αερισμός (Οξυγόνωση).....	6-4
6.2.2.2	Στάδιο Φίλτρασης.....	6-4
6.2.2.2.1	Καταλυτικά φίλτρα άμμου.....	6-4
6.2.2.2.2	Φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα.....	6-5
6.2.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ.....	6-6
6.2.4	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ .....	6-9
6.2.5	ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	6-9
6.2.6	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	6-10
6.2.7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ.....	6-10
6.2.7.1	Μεταλλείο Ολυμπιάδας.....	6-10
6.2.7.1.1	Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας.....	6-10
6.2.7.1.2	Αποτελέσματα.....	6-12
6.2.7.1.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα.....	6-25
6.2.7.2	Μεταλλείο Μαύρων Πετρών.....	6-31
6.2.7.2.1	Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας.....	6-31
6.2.7.2.2	Αποτελέσματα.....	6-31
6.2.7.2.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα.....	6-43
6.2.7.3	Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου.....	6-47
6.2.7.3.1	Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας.....	6-47
6.2.7.3.2	Αποτελέσματα.....	6-49
6.2.7.3.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα.....	6-58
6.3	ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ – ΤΡΙΤΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	6-63
6.3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6-63
6.3.2	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	6-63
6.3.2.1	Στάδιο αντίστροφης όσμωσης.....	6-63
6.3.2.2	Στάδιο επαναρύθμισης του pH.....	6-64
6.3.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ.....	6-65
6.3.4	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ .....	6-68
6.3.5	ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	6-68
6.3.6	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	6-68
6.3.7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ.....	6-68
6.3.7.1	Μεταλλείο Ολυμπιάδας.....	6-68
6.3.7.1.1	Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας.....	6-68
6.3.7.1.2	Αποτελέσματα.....	6-68
6.3.7.1.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα.....	6-77
6.3.7.2	Μεταλλείο Μαύρων Πετρών.....	6-80
6.3.7.2.1	Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας.....	6-80
6.3.7.2.2	Αποτελέσματα.....	6-80
6.3.7.2.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα.....	6-88
6.3.7.3	Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου.....	6-91
6.3.7.3.1	Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας.....	6-91
6.3.7.3.2	Αποτελέσματα.....	6-91



6.3.7.3.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα.....	6-100
6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	6-104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	6-110

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ - ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΕ ΑΝΟΞΙΚΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΕΣ ΤΑΦΡΟΥΣ**

7.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7-1
7.2 Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΝΟΞΙΚΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΑΦΡΩΝ.....	7-3
7.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7-3
7.2.2 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ.....	7-4
7.2.3 ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ALDs.....	7-6
7.2.3.1 Εφαρμογές ALDs .....	7-6
7.2.3.2 Παροχή.....	7-11
7.2.3.3 Συγκέντρωση Διαλελυμένου Οξυγόνου .....	7-11
7.2.3.4 Οξύτητα και Αλκαλικότητα.....	7-11
7.2.3.5 pH.....	7-12
7.2.3.6 Συγκεντρώσεις $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .....	7-12
7.2.3.7 Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Eh).....	7-12
7.2.3.8 Συγκέντρωση Al.....	7-13
7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7-14
7.3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7-14
7.3.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	7-14
7.3.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	7-14
7.3.3.1 Ασβεστόλιθος.....	7-14
7.3.3.2 Συνθετικά νερά μεταλλείου.....	7-15
7.3.3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	7-17
7.3.3.4 Έλεγχος απόδοσης.....	7-19
7.3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	7-20
7.3.4.1 Διάλυμα Ελέγχου .....	7-26
7.3.4.2 Δισθενής Σίδηρος, $Fe^{2+}$ .....	7-26
7.3.4.3 Τρισθενής σίδηρος, $Fe^{3+}$ .....	7-29
7.3.4.4 Μίγμα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .....	7-34
7.3.4.5 Αρσενικό, $As^{5+}$ .....	7-34
7.3.4.6 Μαγγάνιο, $Mn^{2+}$ .....	7-34
7.3.4.7 Ψευδάργυρος, $Zn^{2+}$ .....	7-36
7.3.4.8 Αλουμίνιο, $Al^{3+}$ .....	7-36
7.3.4.9 Χαλκός, $Cu^{2+}$ .....	7-38
7.3.4.10 Μίγμα $Fe^{2+}/Fe^{3+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$ .....	7-38
7.3.4.11 Μίγμα $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}/As^{5+}/Cu^{2+}$ .....	7-40
7.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	7-41
7.4.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7-41
7.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	7-42
7.4.3 ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	7-42
7.4.4 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ..	7-43
7.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	7-44
7.5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	7-44
7.5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ.....	7-45
7.5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	7-48
7.6 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ .....	7-49
7.7 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ .....	7-51

7.7.1	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ.....	7-51
7.7.2	ΛΟΙΠΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ.....	7-55
7.7.3	ΠΡΟΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ .....	7-55
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	7-57

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

8.1	ΚΛΑΣΙΚΟ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟ.....	8-1
8.2	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΗΘΗΣΗ.....	8-2
8.3	ΤΡΙΤΟΓΕΝΕΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ.....	8-3
8.4	ΠΑΘΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΟΞΙΚΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΕΣ ΤΑΦΡΟΥΣ.....	8-4
8.5	ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ.....	8-7
8.6	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	8-8
8.6.1	ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	8-8
8.6.2	ΠΑΘΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	8-9

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

- I. ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΔΑΤΩΝ**
- II. ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΟΑΜ**
- III. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΑΜ**
- IV. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΝΕΡΩΝ ΠΟΥ ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΖΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ**
- V. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΝΕΡΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ**
- VI. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΤΡΙΤΟΓΕΝΟΥΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ**
- VII. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΑΘΗΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ**

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

**Πίνακας I:** Σύνοψη των χαρακτηριστικών των υπό μελέτη μεταλλείων..... iii

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Πίνακας 1-1:** Θεσμικό πλαίσιο για τη προστασία των υδάτινων πόρων – Οριακές τιμές εκπομπών υγρών αποβλήτων και ποιοτικά χαρακτηριστικά υδάτων..... 1-1

**Πίνακας 1-2:** Οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων των Μεταλλείων Κασσάνδρας και Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) – Τιμές Στόχοι των επιφανειακών αποδεκτών ..... 1-3

**Πίνακας 1-3:** Όρια ποιότητας επιφανειακών νερών ύστερα από διάθεση υγρών αποβλήτων..... 1-7

**Πίνακας 1-4:** Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση ορισμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης στα υπόγεια ύδατα (Υ.Α. 1811/2011 [ΦΕΚ 3322/Β/2011])..... 1-9

**Πίνακας 1-5:** Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας 98/83/ΕΚ όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία (ΕΕ) 2015/1787 - ΚΥΑ Γ1(δ)/Γ.Π. οικ. 67322 (ΦΕΚ 3282/Β'/17)..... 1-10

**Πίνακας 1-6:** Όρια ποιότητας θαλάσσιων υδάτων στην Π.Ε. Χαλκιδικής μετά τη διάθεση υγρών αποβλήτων που προορίζονται για κολύμβηση..... 1-12

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

**Πίνακας 2-1:** Συνήθη θειούχα ορυκτά που συμβάλλουν στην γένεση ΟΑΜ..... 2-6

**Πίνακας 2-2:** Συνήθη ορυκτά που καταναλώνουν οξύτητα και τα χαρακτηριστικά εξουδετέρωσής τους..... 2-8

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

-

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ

**Πίνακας 4-1:** Πρώτες ύλες και προϊόντα Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας ..... 4-5

**Πίνακας 4-2:** Τρόπος διαχείρισης εξορυκτικών αποβλήτων της 1<sup>ης</sup> Φάσης Εκμετάλλευσης Σκουριών..... 4-10

<b>Πίνακας 4-3:</b>	Πρώτες ύλες και προϊόντα Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών .....	4-11
<b>Πίνακας 4-4:</b>	Παροχή νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας (Περίοδος παρακολούθησης 2014-2021).....	4-14
<b>Πίνακας 4-5:</b>	Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία τους (OMW01). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη) .....	4-17
<b>Πίνακας 4-6:</b>	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία τους (OMW01). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη) .....	4-19
<b>Πίνακας 4-7:</b>	Παροχή νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών (Περίοδος παρακολούθησης 2013-2021).....	4-32
<b>Πίνακας 4-8:</b>	Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν την κατεργασία τους (MMW11). Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη) .....	4-34
<b>Πίνακας 4-9:</b>	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν την κατεργασία τους (MMW11). Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη) .....	4-36
<b>Πίνακας 4-10:</b>	Παροχή νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (Περίοδος παρακολούθησης 2006-2021).....	4-43
<b>Πίνακας 4-11:</b>	Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία τους (MMW01). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη) .....	4-46
<b>Πίνακας 4-12:</b>	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία τους (MMW01). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη) .....	4-48
<b>Πίνακας 4-13:</b>	Αριθμός Επιφανειακών ΥΣ στο ΥΔ Κεντρικής Μακεδονίας (EL10) ανά ΛΑΠ.	4-60
<b>Πίνακας 4-14:</b>	Συνοπτικά στοιχεία περιγραφής ποτάμιων υδατικών συστημάτων ευρύτερης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας.....	4-61
<b>Πίνακας 4-15:</b>	Μήκος ποτάμιων υδατικών συστημάτων άμεσης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας.....	4-62
<b>Πίνακας 4-16:</b>	Θέσεις παρακολούθησης των επιφανειακών υδάτων της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας.....	4-63
<b>Πίνακας 4-17:</b>	Παρουσίαση ΥΥΣ εντός της ευρύτερης περιοχής μελέτης.....	4-71
<b>Πίνακας 4-18:</b>	Παρουσίαση ΥΥΣ εντός της άμεσης περιοχής μελέτης.....	4-72
<b>Πίνακας 4-19:</b>	Θέσεις παρακολούθησης υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας.....	4-72
<b>Πίνακας 4-20:</b>	Θέσεις παρακολούθησης υδροληψίας ποσίμου νερού στις κοινότητες της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας.....	4-78

**Πίνακας 4-21:** Θέσεις παρακολούθησης θαλασσίων υδάτων στον κόλπο Στρατωνίου.....4-81

**Πίνακας 4-22:** Αναλύσεις φυσικοχημικών παραμέτρων, βαρέων μετάλλων και στοιχείων θαλασσινών νερών Στρατωνίου. Περίοδος παρακολούθησης 2015-2021 (14 δειγματοληψίες).....4-82

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ**

**Πίνακας 5-1:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας..... 5-8

**Πίνακας 5-2:** Μετρούμενες μεταβλητές στην είσοδο της μονάδας κατεργασίας και την έξοδο των λιμνών διαύγασης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας ..... 5-10

**Πίνακας 5-3:** Μέθοδοι μέτρησης χημικών παραμέτρων νερού.....5-10

**Πίνακας 5-4:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους (OMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη) ..... 5-13

**Πίνακας 5-5:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους (OMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη) ..... 5-15

**Πίνακας 5-6:** Προσομοίωση της μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας (Στοιχεία παρακολούθησης 1996 – 2021) ..... 5-27

**Πίνακας 5-7:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών..... 5-33

**Πίνακας 5-8:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία τους (MMW12). Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη) ..... 5-36

**Πίνακας 5-9:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία τους (MMW12). Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη) ..... 5-38

**Πίνακας 5-10:** Προσομοίωση της μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών (Στοιχεία παρακολούθησης 2012 – 2021) ..... 5-45

**Πίνακας 5-11:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (Στρατωνίου) .... 5-52

**Πίνακας 5-12:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία τους στην μονάδα Στρατωνίου (MMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1997 – 2021 (25 έτη) ..... 5-56

**Πίνακας 5-13:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία τους (MMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1997 – 2021 (25 έτη) ..... 5-58

**Πίνακας 5-14:** Προσομοίωση της μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου – Στρατωνίου (Στοιχεία παρακολούθησης 1997 – 2021)..... 5-70

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΝΕΩΝ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ**

- Πίνακας 6-1:** Πίνακας ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης για την πρόσθετη δευτερογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου..... 6-7
- Πίνακας 6-2:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ1. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020 - 9/1/2022..... 6-13
- Πίνακας 6-3:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο του φίλτρου άμμου της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ2. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022..... 6-14
- Πίνακας 6-4:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ3. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022..... 6-15
- Πίνακας 6-5:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ4. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022..... 6-16
- Πίνακας 6-6:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΠ-ΣΔ1. Περίοδος παρακολούθησης 28/4/2016-15/6/2018..... 6-33
- Πίνακας 6-7:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΠ-ΣΔ4. Περίοδος παρακολούθησης 28/4/2016-15/6/2018..... 6-34
- Πίνακας 6-8:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΛ-ΣΔ1. Περίοδος παρακολούθησης 24/2/2020-18/6/2020..... 6-50
- Πίνακας 6-9:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΛ-ΣΔ4. Περίοδος παρακολούθησης 24/2/2020 -18/6/2020..... 6-51
- Πίνακας 6-10:** Πίνακας ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου..... 6-67

- Πίνακας 6-11:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ5. Περίοδος παρακολούθησης 10/2/2021-9/1/2022..... 6-69
- Πίνακας 6-12:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου. Θέση Παρακολούθησης ΜΠΙ-ΣΔ5. Περίοδος παρακολούθησης 28/4/2016-15/6/2018.....6-81
- Πίνακας 6-13:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης. Θέση Παρακολούθησης ΜΛ-ΣΔ7. Περίοδος παρακολούθησης 9/6/2020-18/6/2020..... 6-92
- Πίνακας 6-14:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στα επιμέρους πρόσθετα στάδια δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας που διερευνήθηκαν. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022.....6-105
- Πίνακας 6-15:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στα επιμέρους πρόσθετα στάδια δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας που διερευνήθηκαν. Περίοδος παρακολούθησης 28/04/2016-15/06/2018.....6-107
- Πίνακας 6-16:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στα επιμέρους πρόσθετα στάδια δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας που διερευνήθηκαν. Περίοδος παρακολούθησης 24/2/2020-18/6/2020.....6-109

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ - ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΕ ΑΝΟΞΙΚΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΕΣ ΤΑΦΡΟΥΣ**

- Πίνακας 7-1:** Χαρακτηριστικές εφαρμογές ALDs για την κατεργασία όξινης απορροής ανθρακωρυχείων.....7-7
- Πίνακας 7-2:** Μεθοδολογία επιλογής της σύστασης των συνθετικών διαλυμάτων για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών ALDs..... 7-16
- Πίνακας 7-3:** Δοκιμές ALDs. pH: 2.6, Μέταλλα σε mg/l..... 7-21
- Πίνακας 7-4:** Επίδραση της σύστασης της απορροής μεταλλείων στο δυναμικό παραγωγής αλκαλικότητας των ALDs. Αποτελέσματα στατικών δοκιμών ALDs: Χρόνος παραμονής 5 ημέρες..... 7-23
- Πίνακας 7-5:** Επίδραση της σύστασης της απορροής μεταλλείων στο δυναμικό παραγωγής αλκαλικότητας των ALDs. Αποτελέσματα κινητικών δοκιμών ALDs.....7-24
- Πίνακας 7-6:** % καταβύθιση  $Fe^{2+}$  σε στατικές και κινητικές δοκιμές με συνθετικό διάλυμα που περιέχει  $Fe^{2+}$ : 500 mg/l..... 7-29
- Πίνακας 7-7:** Απομάκρυνση μετάλλων στις δοκιμές ALD με συνθετικά διαλύματα  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$  ..... 7-39

<b>Πίνακας 7-8:</b>	Σύγκριση μεταξύ πειραματικά μετρούμενων και θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών με το γεωχημικό μοντέλο MINTEQA2.....	7-45
<b>Πίνακας 7-9:</b>	Ορυκτές φάσεις επιπλέον του ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) σε ισορροπία, όπως προβλέπονται από το μοντέλο MINTEQA2.....	7-46
<b>Πίνακας 7-10:</b>	Σύγκριση μεταξύ πειραματικών μετρήσεων με ισχυρή ανάδευση/λεπτομερή σωματίδια ασβεστίτη, και υπολογισμένες τιμές.....	7-47
<b>Πίνακας 7-11:</b>	Εργαστηριακές δοκιμές δεξαμενών καθίζησης.....	7-49
<b>Πίνακας 7-12:</b>	Σύγκριση μεθόδων διαστασιολόγησης ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας.....	7-53
<b>Πίνακας 7-13:</b>	Διαστασιολόγηση ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας με την τροποποιημένη μέθοδο Skousen.....	7-54
<b>Πίνακας 7-14:</b>	Προϋπολογισμός για την κατασκευή ALDs (ανά $\text{m}^2$ επιφάνειας).....	7-56
<b>Πίνακας 7-15:</b>	Προϋπολογισμός για την κατασκευή ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας .....	7-56

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

-



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

**Σχήμα I:** Ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης νερών μεταλλείου.....ii

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ

-

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

- Σχήμα 2-1:** Ταχύτητα οξείδωσης δισθενούς σιδήρου συναρτήσει του pH .....2-3
- Σχήμα 2-2:** Διάγραμμα διαλυτότητας  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ..... 2-4
- Σχήμα 2-3:** Διάγραμμα διαλυτότητας των υδροξειδίων των  $\text{Fe}^{3+}$ , Cu, Zn, Ni,  $\text{Fe}^{2+}$ , Pb, Cd και Ag συναρτήσει του pH.....2-4
- Σχήμα 2-4:** Διαλυτότητα θειούχων ενώσεων των μετάλλων συναρτήσει του pH.....2-7
- Σχήμα 2-5:** Διάγραμμα κατανομής μορφών  $\text{H}_2\text{CO}_3$  σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH...  
.....2-9
- Σχήμα 2-6:** Διαλυτότητα υδροξειδίων των μετάλλων συναρτήσει του pH .....2-10

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

- Σχήμα 3-1:** Ολικές συγκεντρώσεις κατιόντων (λαμβανομένων υπ' όψη και των υδροξυ-συμπλόκων) σε ισορροπία με  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ZnO και CuO..... 3-2
- Σχήμα 3-2:** Διάγραμμα κατεργασίας OAM με τη κλασική μέθοδο εξουδετέρωσης με χαμηλής πυκνότητας ιλύος .....3-5
- Σχήμα 3-3:** Διάγραμμα κατεργασίας OAM με τη μέθοδο υψηλής πυκνότητας ιλύος.....3-6
- Σχήμα 3-4:** Προσδιορισμός των περιοχών όπου η καταβύθιση ελέγχεται από ομογενή πυρήνωση (A) και ετερογενή πυρήνωση-μεγέθυνση (B)..... 3-7
- Σχήμα 3-5:** Στρατηγική ελέγχου υπερκορεσμού για αντιδράσεις καταβύθισης που εξαρτώνται από το pH.....3-8
- Σχήμα 3-6:** Κατεργασία OAM σε 4 στάδια για έλεγχο του υπερκορεσμού.....3-9
- Σχήμα 3-7:** Η επίδραση της ανακύκλωσης στην πυκνότητα της ιλύος εξουδετέρωσης (A) απλή εξουδετέρωση με NaOH; (β) εξουδετέρωση με NaOH και έλεγχο υπερκορεσμού; και (C) εξουδετέρωση με υδράσβεστο και έλεγχο υπερκορεσμού..... 3-9
- Σχήμα 3-8:** Διάγραμμα κατεργασίας OAM με τη μέθοδο της εξουδετέρωσης και της διήθησης μετά την πύκνωση για την παραγωγή ιλύος κατεργασίας υπό σχεδόν ξηρή μορφή.....3-10
- Σχήμα 3-9:** Διαλυτότητα θειούχων ενώσεων συναρτήσει pH. Υπολογισμός με βάση  $[\text{HS}^-]=10^{-2}\text{M}$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με λογισμικό MINTEQA 2.....3-12
- Σχήμα 3-10:** Τομή τυπικού τεχνητού υδροβιότοπου.....3-17

<b>Σχήμα 3-11:</b>	Μορφές σιδήρου που απαντώνται σε έναν τεχνητό υδροβιότοπο που δέχεται ΟΑΜ και αντίστοιχες περιβαλλοντικές συνθήκες.....	3-19
<b>Σχήμα 3-12:</b>	Ο ρόλος των άλγεων στις λίμνες.....	3-23
<b>Σχήμα 3-13:</b>	Διάγραμμα τυπικού αερόβιου υδροβιότοπου.....	3-28
<b>Σχήμα 3-14:</b>	Διάγραμμα τυπικού αναερόβιου συστήματος.....	3-29
<b>Σχήμα 3-15:</b>	Ανοξική Ασβεστολιθική Τάφρος Morrison – Εγκάρσια και κατά μήκος τομή...	3-31
<b>Σχήμα 3-16:</b>	Συστήματα Παραγωγής Αλκαλικότητας.....	3-32
<b>Σχήμα 3-17:</b>	Εναλλακτικά Συστήματα Παραγωγής Αλκαλικότητας.....	3-32
<b>Σχήμα 3-18:</b>	Διάγραμμα για την επιλογή του καταλληλότερου παθητικού συστήματος κατεργασίας ΟΑΜ με βάση τη χημική σύσταση.....	3-34

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ**

<b>Σχήμα 4-1:</b>	Θέση των Μεταλλείων Κασσάνδρας στην ΒΑ Χαλκιδική.....	4-1
<b>Σχήμα 4-2:</b>	Γενική τρισδιάστατη άποψη του μεταλλείου Ολυμπιάδας.....	4-3
<b>Σχήμα 4-3:</b>	Γενική τρισδιάστατη άποψη του μεταλλείου Σκουριών.....	4-7
<b>Σχήμα 4-4:</b>	Κύκλωμα διαχείρισης νερών του μεταλλείου Ολυμπιάδας.....	4-13
<b>Σχήμα 4-5:</b>	Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας.....	4-14
<b>Σχήμα 4-6:</b>	Μεταβολή της παροχής των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης (Περίοδος παρακολούθησης 2014-2021).....	4-15
<b>Σχήμα 4-7:</b>	Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας (OMW01) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.....	4-26
<b>Σχήμα 4-8:</b>	Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας (OMW01) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.....	4-27
<b>Σχήμα 4-9:</b>	Απλοποιημένο μοντέλο υφιστάμενου κυκλώματος διαχείρισης νερών μεταλλείων Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου.....	4-30
<b>Σχήμα 4-10:</b>	Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών.....	4-32
<b>Σχήμα 4-11:</b>	Μεταβολή της παροχής των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης (Περίοδος παρακολούθησης 2013-2021).....	4-33
<b>Σχήμα 4-12:</b>	Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών (MMW11) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.....	4-39
<b>Σχήμα 4-13:</b>	Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών (MMW11) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.....	4-41
<b>Σχήμα 4-14:</b>	Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου.....	4-44
<b>Σχήμα 4-15:</b>	Μεταβολή της παροχής των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης (Περίοδος παρακολούθησης 2006-2021).....	4-44
<b>Σχήμα 4-16:</b>	Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (MMW01) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.....	4-56
<b>Σχήμα 4-17:</b>	Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (MMW01) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.....	4-58

- Σχήμα 4-18:** Απεικόνιση λεκανών απορροής άμεσης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας με ρέματα.....4-62
- Σχήμα 4-19:** Θέσεις σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής επιφανειακών υδάτων στην περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας και Μαύρων Πετρών-Στρατωνίου..... 4-64
- Σχήμα 4-20:** Θέσεις παρακολούθησης της χημικής ποιότητας των επιφανειακών υδάτων στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας.....4-64
- Σχήμα 4-21:** Καταγραφές σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής επιφανειακών υδάτων στην περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας σε συνδυασμό με τη βροχόπτωση ..... 4-65
- Σχήμα 4-22:** Καταγραφές σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής επιφανειακών υδάτων στην περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Στρατωνίου - Μαύρων Πετρών σε συνδυασμό με τη βροχόπτωση..... 4-65
- Σχήμα 4-23:** Γεωτρήσεις παρακολούθησης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας ..... 4-74
- Σχήμα 4-24:** Θέσεις δειγματοληψίας υδρευτικών πηγών και γεωτρήσεων στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας..... 4-79
- Σχήμα 4-25:** Θέσεις δειγματοληψίας θαλασσιών υδάτων στην περιοχή Στρατωνίου..... 4-81

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ**

- Σχήμα 5-1:** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής υφιστάμενης κατεργασίας νερών Μεταλλείων Κασσάνδρας με τη μέθοδο της προσθήκης γαλακτώματος υδρασβέστου..... 5-1
- Σχήμα 5-2:** Διάγραμμα ροής μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας ..... 5-7
- Σχήμα 5-3:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο και στην έξοδο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας.....5-8
- Σχήμα 5-4:** Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (OMW02) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου..... 5-22
- Σχήμα 5-5:** Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (OMW02) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου..... 5-24
- Σχήμα 5-6:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία – Μεταβολή Μn συναρτήσει του pH.....5-25
- Σχήμα 5-7:** Κατανάλωση υδρασβέστου μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου..... 5-28
- Σχήμα 5-8:** Διάγραμμα ροής μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών..... 5-30
- Σχήμα 5-9:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην είσοδο και στην έξοδο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας..... 5-33
- Σχήμα 5-10:** Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW12) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου..... 5-41
- Σχήμα 5-11:** Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW12) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου.....5-43

- Σχήμα 5-12:** Κατανάλωση υδρασβέστου μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου.....5-46
- Σχήμα 5-13:** Παραγωγή ιλύος εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου.....5-46
- Σχήμα 5-14:** Διάγραμμα ροής μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου – Στρατωνίου.....5-48
- Σχήμα 5-15:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην είσοδο και στην έξοδο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας.....5-53
- Σχήμα 5-16:** Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW02) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου.....5-65
- Σχήμα 5-17:** Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW02) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου.....5-67
- Σχήμα 5-18:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία – Μεταβολή Μπ συναρτήσει του pH.....5-68
- Σχήμα 5-19:** Κατανάλωση υδρασβέστου μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου.....5-71
- Σχήμα 5-20:** Παραγωγή ιλύος εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου.....5-72

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΝΕΩΝ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ**

- Σχήμα 6-1:** Μεταλλεία Κασσάνδρας - Ενεργητικά συστήματα κατεργασίας νερών που διερευνήθηκαν.....6-2
- Σχήμα 6-2:** Ενώσεις μολύβδου σε διαφορετικές τιμές pH .....6-5
- Σχήμα 6-3:** Διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης επεξεργασίας των νερών μεταλλείου με Πολυστρωματική Διήθηση (Φίλτραυση).....6-7
- Σχήμα 6-4:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-17
- Σχήμα 6-5:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμος}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-18
- Σχήμα 6-6:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{\text{ολικό}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-18
- Σχήμα 6-7:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-19

- Σχήμα 6-8:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του pH και του χρόνου..... 6-20
- Σχήμα 6-9:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-21
- Σχήμα 6-10:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του pH και του χρόνου.....6-22
- Σχήμα 6-11:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-23
- Σχήμα 6-12:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{βιοδιαθέσιμο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-23
- Σχήμα 6-13:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-24
- Σχήμα 6-14:** Πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης Mn με ενεργό άνθρακα.....6-27
- Σχήμα 6-15:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-35
- Σχήμα 6-16:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{βιοδιαθέσιμος}$ ) συναρτήσει του χρόνου .....6-35
- Σχήμα 6-17:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-36
- Σχήμα 6-18:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-37
- Σχήμα 6-19:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του pH και του χρόνου..... 6-38
- Σχήμα 6-20:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-39
- Σχήμα 6-21:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-40
- Σχήμα 6-22:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-40
- Σχήμα 6-23:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{βιοδιαθέσιμο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-41

- Σχήμα 6-24:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου ( $Cr_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-41
- Σχήμα 6-25:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου .....6-42
- Σχήμα 6-26:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS συναρτήσει του χρόνου.....6-42
- Σχήμα 6-27:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-52
- Σχήμα 6-28:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{βιοδιαθέσιμος}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-52
- Σχήμα 6-29:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-53
- Σχήμα 6-30:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-53
- Σχήμα 6-31:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-54
- Σχήμα 6-32:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-54
- Σχήμα 6-33:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-55
- Σχήμα 6-34:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-55
- Σχήμα 6-35:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{βιοδιαθέσιμο}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....6-56
- Σχήμα 6-36:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου ( $Cr_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-56
- Σχήμα 6-37:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-57
- Σχήμα 6-38:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS συναρτήσει του χρόνου..... 6-57
- Σχήμα 6-39:** Αρχή λειτουργίας των μεμβρανών Αντίστροφης Ωσμωσης σε σύγκριση με τις άλλες μεμβράνες ..... 6-63

<b>Σχήμα 6-40:</b>	Μηχανισμός Αντίστροφης Ώσμωσης.....	6-64
<b>Σχήμα 6-41:</b>	Διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης δευτερογενούς και τριτογενούς επεξεργασίας νερών μεταλλείου.....	6-66
<b>Σχήμα 6-42:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-70
<b>Σχήμα 6-43:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμος}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-71
<b>Σχήμα 6-44:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{\text{ολικό}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-71
<b>Σχήμα 6-45:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-72
<b>Σχήμα 6-46:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{\text{ολικό}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-73
<b>Σχήμα 6-47:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-74
<b>Σχήμα 6-48:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{\text{ολικό}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-75
<b>Σχήμα 6-49:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-75
<b>Σχήμα 6-50:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{\text{βιοδιαθέσιμο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-76
<b>Σχήμα 6-51:</b>	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-76
<b>Σχήμα 6-52:</b>	Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-82
<b>Σχήμα 6-53:</b>	Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμος}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-82
<b>Σχήμα 6-54:</b>	Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{\text{ολικό}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-83
<b>Σχήμα 6-55:</b>	Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου.....	6-83

- Σχήμα 6-56:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου (Mn<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-84
- Σχήμα 6-57:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου (Cd<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-84
- Σχήμα 6-58:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού (As<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου.....6-85
- Σχήμα 6-59:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου (Ni<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-85
- Σχήμα 6-60:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου (Ni<sub>βιοδιαθέσιμο</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-86
- Σχήμα 6-61:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου (Cr<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-86
- Σχήμα 6-62:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού (Cu<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-87
- Σχήμα 6-63:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) συναρτήσει του χρόνου..... 6-87
- Σχήμα 6-64:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου (Pb<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου.....6-93
- Σχήμα 6-65:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου (Pb<sub>βιοδιαθέσιμος</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-93
- Σχήμα 6-66:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου (Zn<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου.....6-94
- Σχήμα 6-67:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου (Fe<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-94
- Σχήμα 6-68:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου (Mn<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-95
- Σχήμα 6-69:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου (Cd<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-96
- Σχήμα 6-70:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού (As<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-97
- Σχήμα 6-71:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου (Ni<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου..... 6-97



- Σχήμα 6-72:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $\text{Ni}_{\text{βιοδιαθέσιμο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-98
- Σχήμα 6-73:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου ( $\text{Cr}_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-98
- Σχήμα 6-74:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $\text{Cu}_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου..... 6-99
- Σχήμα 6-75:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) συναρτήσει του χρόνου..... 6-99

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ - ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΕ ΑΝΟΞΙΚΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΕΣ ΤΑΦΡΟΥΣ**

- Σχήμα 7-1:** Διάγραμμα διαλυτότητας του  $\text{HCO}_3^-$  συναρτήσει του pH και της  $\text{pCO}_2$  σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ ..... 7-5
- Σχήμα 7-2:** Διαλυτότητα υδροξειδίων και ανθρακικών ενώσεων των βασικών μετάλλων συναρτήσει του pH..... 7-6
- Σχήμα 7-3:** Στατικές δοκιμές ALD - Μεταβολή (α) του pH και (β) της ολικής αλκαλικότητας της απορροής συναρτήσει του χρόνου για τα συνθετικά διαλύματα που εξετάστηκαν..... 7-25
- Σχήμα 7-4:**  $\text{Fe}^{2+}$  - Μεταβολή της ολικής αλκαλικότητας της απορροής συναρτήσει του χρόνου στις στατικές και κινητικές δοκιμές ALD. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $\text{Fe}^{2+}$ : 500 mg/l, pH: 2.6. .... 7-27
- Σχήμα 7-5:**  $\text{Fe}^{2+}$  - % Ολικής Αλκαλικότητας που προστίθεται στο σύστημα συναρτήσει του χρόνου επαφής στις κινητικές δοκιμές ALD. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $\text{Fe}^{2+}$ : 500 mg/l, pH: 2,6..... 7-28
- Σχήμα 7-6:** Διάγραμμα  $\text{pe-pH}$  για το σύστημα  $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και  $\text{C}_\text{T}=10^{-3}$  M..... 7-28
- Σχήμα 7-7:** Κινητική δοκιμή  $\text{Fe}^{3+}$  - Μεταβολή του pH και της ολικής αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $\text{Fe}^{3+}$ : 500 mg/l, pH: 2,6, χρόνος παραμονής 4h. .... 7-30
- Σχήμα 7-8:** Κινητική δοκιμή  $\text{Fe}^{3+}$  - Μεταβολή της Ολικής Αλκαλικότητας και των συγκεντρώσεων Ολικού και Διαλελυμένου  $\text{Fe}^{3+}$  συναρτήσει του χρόνου. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $\text{Fe}^{3+}$ : 500 mg/l, pH: 2,6, Χρόνος παραμονής: 4 ώρες..... 7-31
- Σχήμα 7-9:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του Mn και του Zn στην απορροή των ALDs συναρτήσει του χρόνου..... 7-35
- Σχήμα 7-10:** Διάγραμμα  $\text{pH-Eh}$  για το σύστημα  $\text{Mn-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_\text{T}=10^{-3}$  M..... 7-35

- Σχήμα 7-11:** Μεταβολή της αλκαλικότητας και του pH συναρτήσει του χρόνου για στατικές και κινητικές δοκιμές ALD με συνθετικό διάλυμα που περιέχει  $Al^{3+}$  50 mg/l. Χ.Π. της κινητικής δοκιμής 4 h..... 7-37
- Σχήμα 7-12:** Μεταβολή του pH και της προστιθέμενης αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου – Κινητική δοκιμή ALD με  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$ : 500/250/300 mg/l και pH: 2,6..... 7-40
- Σχήμα 7-13:** Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές με σκόνη ασβεστίτη..... 7-47

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

-

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αυξημένο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος που παρατηρείται παγκοσμίως τις τελευταίες δεκαετίες, έχει ως αποτέλεσμα τη θέσπιση αυστηρής Νομοθεσίας για τη διάθεση των αποβλήτων, στερεών και υγρών, σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες.

Στην Ελλάδα, οι πρώτοι ουσιαστικοί Νόμοι, Προεδρικά Διατάγματα και Υπουργικές Αποφάσεις που προέβλεπαν όρους για τη διάθεση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε διάφορους υδάτινους αποδέκτες και καθόριζαν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια διαφόρων ρυπαντών, θεσπίστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '70. Στα χρόνια που ακολούθησαν μέχρι σήμερα και ιδίως μετά την ένταξη της χώρας μας στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η σχετική Νομοθεσία εμπλουτίστηκε και εναρμονίστηκε με τις σχετικές Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αυτό οδήγησε στη θέσπιση αυστηρότερων μέτρων και όρων για τη διάθεση των αποβλήτων στο περιβάλλον και στον καθορισμό χαμηλότερων τιμών για τα ανώτερα επιτρεπτά όρια ρυπαντών στα απόβλητα.

Έτσι, οι επιχειρήσεις καλούνται να συμμορφωθούν με τα σχετικά νομοθετήματα και να επεξεργαστούν τα υγρά τους απόβλητα σύμφωνα με την ισχύουσα Νομοθεσία, πριν αυτά απορριφθούν στους διάφορους υδάτινους αποδέκτες.

Στον μεταλλευτικό τομέα το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα νερά που απαντώνται στις υπόγειες εργασίες και στον τρόπο αντιμετώπισής τους για τη διασφάλιση των εργαζομένων, των εγκαταστάσεων και του περιβάλλοντος, σε συμμόρφωση με τις απαιτήσεις των αρ. 80 και 81 του ΚΜΛΕ. Στο πλαίσιο αυτό, τα υπόγεια νερά απομακρύνονται από τα μέτωπα και τις στοές ανάπτυξης και προσπέλασης, είτε με φυσική ροή ή/και με άντληση, και οδηγούνται σε επιφανειακή συλλεκτήρια δεξαμενή. Όσα από τα νερά μεταλλείου δεν ανακυκλώνονται στην παραγωγική διαδικασία (π.χ. υγρή διάτρηση, λιθογόμωση, επεξεργασία του μεταλλεύματος κλπ.), διατίθενται στους επιφανειακούς φυσικούς αποδέκτες εφόσον η ποιότητά τους ικανοποιεί τις θεσμοθετημένες οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων. Εάν τα νερά μεταλλείου δεν έχουν την απαιτούμενη ποιότητα, οδηγούνται σε κατάλληλες μονάδες κατεργασίας πριν τη διάθεσή τους.

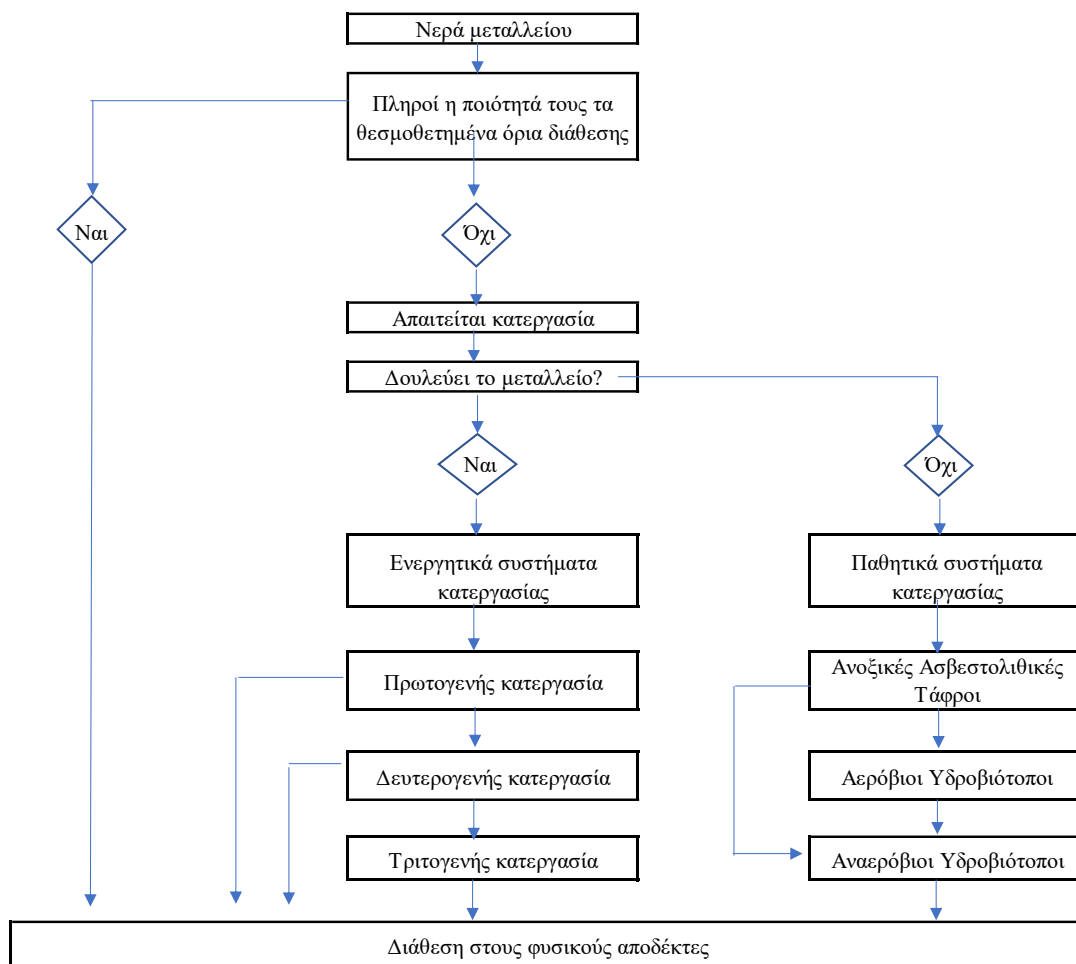
Το θέμα της κατεργασίας των νερών μεταλλείου γίνεται πιο πολύπλοκο και ταυτόχρονα πιο απαιτητικό στην περίπτωση των πολυμεταλλικών θειούχων κοιτασμάτων. Και αυτό διότι στα μεταλλεία μικτών θειούχων παράγεται Όξινη Απορροή Μεταλλείων (ΟΑΜ) από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών με χαρακτηριστικά τα οποία απέχουν σημαντικά από τα θεσμοθετημένα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων. Επιπροσθέτως, η ποιότητα της ΟΑΜ εξαρτάται από πληθώρα παραμέτρων περιλαμβανομένων της σύστασης του κοιτάσματος, του σταδίου λειτουργίας του μεταλλείου, της μεθόδου εκμετάλλευσης (π.χ. λιθογόμωση ή κατακρήμνιση οροφής), της φύσης της στείρας παραγένεσης και των περιβαλλόντων πετρωμάτων, της γεωχημείας της ευρύτερης περιοχής, των κλιματικών συνθηκών που επικρατούν στην περιοχή του μεταλλείου (π.χ. ύψος βροχόπτωσης) κλπ.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η **ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης των νερών που αποστραγγίζουν από υπόγεια μεταλλεία μικτών θειούχων** για την διασφάλιση αποτελεσματικής, ασφαλούς και βιώσιμης διαχείρισης και την προστασία των υδάτινων πόρων εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων αλλά και στην ευρύτερη περιοχή.

Όταν σε ένα μεταλλείο παράγεται ΟΑΜ, για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του φαινομένου απαιτείται συλλογή και κατεργασία και γενικότερα διαχείριση των νερών σε κατάλληλες εγκαταστάσεις. Το σύστημα διαχείρισης είναι ανάλογο του σταδίου στο οποίο βρίσκεται το μεταλλείο (βλ. **Σχήμα Ι**). Συγκεκριμένα, εάν το μεταλλείο βρίσκεται σε φάση λειτουργίας, προτείνεται να περιλαμβάνει κατεργασία των νερών με ενεργητικές μεθόδους, δηλαδή μεθόδων αποτελεσματικών και απόλυτα ελέγξιμων αλλά υψηλού κόστους λειτουργίας και συντήρησης. Το σύστημα προτείνεται να περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα στάδιο πρωτογενούς κατεργασίας για την επίτευξη των θεσμοθετημένων ορίων ποιότητας των προς διάθεση υγρών αποβλήτων. Στην

περίπτωση που ο στόχος είναι η επίτευξη ακόμα καλύτερης ποιότητας των προς διάθεση νερών μεταλλείου, π.χ. προκειμένου να μην επιφέρει επιπτώσεις στον φυσικό αποδέκτη ακόμα και υπό συνθήκες εκτεταμένης ξηρασίας των ρεμάτων λόγω της κλιματικής αλλαγής, προτείνεται το σύστημα να περιλαμβάνει μετά την πρωτογενή κατεργασία και ένα στάδιο δευτερογενούς κατεργασίας ή ακόμα και ένα στάδιο τριτογενούς κατεργασίας.

Αντίθετα, εάν το μεταλλείο βρίσκεται σε φάση κλεισίματος και αποκατάστασης, το σύστημα προτείνεται να περιλαμβάνει παθητικές μεθόδους κατεργασίας, δηλαδή μεθόδους χαμηλού κόστους και περιορισμένων απαιτήσεων συντήρησης και παρακολούθησης. Ανάλογα με την ποιότητα του προς κατεργασία νερού δύναται να εφαρμοστεί οιαδήποτε από τις εναλλακτικές παθητικές μεθόδους των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων, αερόβιων υδροβιότοπων ή αναερόβιων υδροβιότων.



**Σχήμα I:** Ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης νερών μεταλλείου

Ως περίπτωση εφαρμογής επιλέχθηκαν τα Μεταλλεία Κασσάνδρας στην ΒΑ Χαλκιδική και συγκεκριμένα τα τρία (3) υπόγεια μεταλλεία μικτών θειούχων, Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου. Τα νερά που αποστραγγίζουν και από τα τρία (3) αυτά μεταλλεία είναι επιβαρυνμένα και απαιτούν κατεργασία πριν τη διάθεσή τους στους φυσικούς αποδέκτες. Όπως αποτυπώνεται στον **Πίνακα I** που ακολουθεί, τα ως άνω μεταλλεία επιλέχθηκαν να διερευνηθούν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής επειδή η ποιότητα των νερών που αποστραγγίζουν από αυτά είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών τους και αντιπροσωπεύουν όλο το πιθανό εύρος τόσο της κατάστασης λειτουργίας ενός μεταλλείου (από εξοφλημένο έως πλήρως λειτουργικό μεταλλείο) όσο και της σύστασης της όξινης απορροής του μεταλλείου (από αλκαλικό με χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων έως πολύ όξινο με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων).

**Πίνακας Ι:** Σύνοψη των χαρακτηριστικών των υπό μελέτη μεταλλείων

α/α	Παράμετρος	Μεταλλείο Μικτών Θειούχων		
		Ολυμπιάδας	Μαύρων Πετρών	Μαντέμ Λάκκου
1	Σύσταση κοιτάσματος	Pb – Zn – Au - Ag (Pb=4,3%; Zn=5,4%; As=4,4%; S=20% & Fe=15%)	Pb – Zn – Ag (Pb=5,4%; Zn=7,8%; S=22-30% & Fe=14- 22%)	Pb – Zn – Ag  Όπως Μαύρων Πετρών
2	Στάδιο λειτουργίας του μεταλλείου	Πλήρη ανάπτυξη & λειτουργία	Καθεστώς εποπτείας και συντήρησης από Δεκ. 2021	Εξοφλημένο από 20ετίας
3	Μέθοδος εκμετάλλευσης	Κυρίως λιθογόμωση	Αρχικά κατακρήμιση οροφής και στην συνέχεια λιθογόμωση	Κυρίως κατακρήμιση οροφής
4	Περιβάλλον πέτρωμα	Μάρμαρα / Χαλαζιακός Βιοτιτικός Γνεύσιος	Αμφιβολίτης / Αμφιβολιτικός Γνεύσιος	Αμφιβολίτης / Αμφιβολιτικός Γνεύσιος
5	Βροχόπτωση	660 mm	840 mm	700 mm
6	Ποιότητα νερών μεταλλείου	Αλκαλικά (pH=8) & χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	Αλκαλικά (pH=8) & μέσες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	Όξινα (pH = 3 έως 4) & υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έγινε αρχικά αποτύπωση του θεσμικού πλαισίου που διέπει τη διαχείριση των υδάτων όχι μόνο αυτών που αποστραγγίζουν από το μεταλλείο και διατίθενται στους φυσικούς αποδέκτες αλλά και των υδάτινων πόρων (επιφανειακών, υπόγειων, θαλάσσιων και πόσιμων) που δύναται να επηρεάζονται από την διάθεση των νερών μεταλλείου [**Κεφάλαιο 1**].

Ακολούθησε μια λεπτομερής βιβλιογραφική ανασκόπηση για τη διερεύνηση του φαινομένου δημιουργίας ΟΑΜ και ειδικότερα των μηχανισμών γένεσης και των επιπτώσεων που δύναται να επιφέρει στο φυσικό και κοινωνικοοικονομικό περιβάλλον [**Κεφάλαιο 2**].

Στη συνέχεια έγινε βιβλιογραφική διερεύνηση των συνθηκών, των μηχανισμών, του σχεδιασμού, της λειτουργίας και των εφαρμογών διαφόρων μεθόδων κατεργασίας νερών με στόχο την αναγνώριση των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών για την αποτελεσματική και ασφαλή κατεργασία της ΟΑΜ τόσο κατά τη διάρκεια λειτουργίας του μεταλλείου (ενεργητικές μέθοδοι κατεργασίας) όσο και μετά την εξόφληση του κοιτάσματος και κλείσιμο του μεταλλείου (παθητικές μέθοδοι κατεργασίας) [**Κεφάλαιο 3**].

Ακολούθως, για την περίπτωση εφαρμογής των Μεταλλείων Κασσάνδρας στην ΒΑ Χαλκιδική, συλλέχθηκαν και παρουσιάζονται όλα τα διαθέσιμα υφιστάμενα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μεταλλείων όπως αυτά αποστραγγίζουν (πριν από οιαδήποτε κατεργασία) από τα τρία (3) μεταλλεία μεικτών θειούχων που αντιπροσωπεύουν διαφορετικά στάδια λειτουργίας: του μεταλλείου Ολυμπιάδας (φάση πλήρους λειτουργίας), του μεταλλείου Μαύρων Πετρών (φάση εποπτείας και συντήρησης) και του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (εξοφλημένο από το 2002) [**Κεφάλαιο 4**]. Επιπροσθέτως, αποτυπώνονται τα υφιστάμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτινων πόρων της ευρύτερης περιοχής (επιφανειακά, υπόγεια, πόσιμα,

θαλάσσια) που δεν χρησιμοποιούνται από τα Μεταλλεία Κασσάνδρας αλλά δύναται να επηρεάζονται από τη λειτουργία τους π.χ. από τη διάθεση των νερών μεταλλείου.

Για την κατεργασία των νερών στα Μεταλλεία Κασσάνδρας εφαρμόζεται μέχρι και σήμερα το πρωτογενές σύστημα κατεργασίας με προσθήκη υδρασβέστου (κλασική μέθοδος εξουδετέρωσης), που αποτελεί και την πλέον διαδεδομένη ενεργητική μέθοδο κατεργασίας διεθνώς σε ενεργά μεταλλεία. Για κάθε ένα από τα παραπάνω τρία (3) μεταλλεία, συλλέχθηκαν και παρουσιάζονται όλα τα διαθέσιμα στοιχεία για την υφιστάμενη μονάδα εξουδετέρωσης περιλαμβανομένου του εξοπλισμού, τα μέτρα ελέγχου του συστήματος, τη θέση των εγκαταστάσεων, τη θέση και του τρόπου διάθεσης των επεξεργασμένων νερών μεταλλείου, την απόδοση του συστήματος και τέλος την προσομοίωση των ροών και του ισοζυγίου μαζών [**Κεφάλαιο 5**]. Η αξιολόγηση της απόδοσης του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας έγινε με κριτήριο «Τα χαρακτηριστικά των κατεργασμένων υγρών αποβλήτων στο σημείο διάθεσης να ικανοποιούν τα όρια των πινάκων της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής ΝΑΧ 96400/1985 (ΦΕΚ 573/Β/24.9.1985) «Περί των όρων διάθεσης λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικά υδάτινα σώματα του Νομού Χαλκιδικής», παράγραφος ΠΑ, όπως τροποποιήθηκε και ισχύει». Με την μέθοδο αυτή αποδεικνύεται ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική απόδοση, καθώς οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων μετά την κατεργασία ικανοποιούν τα όρια ποιότητας της ΝΑΧ για διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες.

Παρά την ικανοποιητική απόδοση των υφιστάμενων μονάδων κλασικής κατεργασίας των νερών μεταλλείου με υδράσβεστο και την συμμόρφωση της εκροής με τα θεσμοθετημένα όρια διάθεσης της ΝΑΧ, αναζητήθηκαν τεχνολογικές ευκαιρίες για περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης κατεργασίας και την επίτευξη ακόμα πιο αυστηρών προτύπων και τιμών στην εκροή. Σκοπός ήταν η προστασία της φυσικοχημικής και οικολογικής κατάστασης των επιφανειακών αποδεκτών από τη διάθεση των κατεργασμένων νερών μεταλλείου ακόμα και σε περιπτώσεις παρατεταμένης ξηρασίας λόγω κλιματικής αλλαγής και κατ' επέκταση έλλειψης παροχής και ανάμιξης και αραιώσης από τα νερά του αποδέκτη. Για την υλοποίηση αυτής της προσέγγισης αναζητήθηκαν μεθοδολογίες για να επιτευχθούν στην εκροή των υγρών αποβλήτων κατά το δυνατόν οι Τιμές Στόχοι των επιφανειακών υδάτινων αποδεκτών που θέτουν οι πίνακες της Κοινής Υπουργικής Απόφασης Αρ. 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β/8.12.2010), όπως τροποποιήθηκε και ισχύει (Υπουργική απόφαση αρ. 170766/2016, ΦΕΚ 69/Β/22.1.2016).

Ειδικότερα, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής διερευνήθηκε η εφαρμογή στην απορροή της υφιστάμενης μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου δύο πρόσθετων σταδίων / ενεργητικών διεργασιών που μέχρι σήμερα βρίσκουν εφαρμογή μόνο στο πόσιμο νερό. Πιο αναλυτικά μελετήθηκε, με πιλοτικές μονάδες που εγκαταστάθηκαν επί τόπου του έργου, η ανάπτυξη και εφαρμογή (α) ενός δευτερογενούς συστήματος ενεργητικής κατεργασίας με καταλυτική πολυστρωματική διήθηση το οποίο ακολουθείται από (β) ένα τριτογενές ενεργητικό σύστημα κατεργασίας με αντίστροφη ώσμωση [**Κεφάλαιο 6**].

Τέλος, επειδή η απαίτηση για κατεργασία ΟΑΜ μπορεί να συνεχίζεται για δεκάδες χρόνια μετά το κλείσιμο του μεταλλείου, είναι ζωτικής σημασίας η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων κατεργασίας των νερών μεταλλείου με περιορισμένες απαιτήσεις παρακολούθησης και συντήρησης και χαμηλού κόστους. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε ως κύριο συστατικό ενός ολοκληρωμένου σχεδίου διαχείρισης των νερών μεταλλείων μικτών θειούχων και η εφαρμογή παθητικών συστημάτων κατεργασίας όξινων νερών μεταλλείου. Ειδικότερα, μελετήθηκε με δοκιμές εργαστηριακές και πιλοτικής κλίμακας η εφαρμοσιμότητα των Ανοξικών Ασβεστολιθικών Τάφρων (Anoxic Limestone Drains) ως ενός από τα τρία (3) κύρια παθητικά συστήματα κατεργασίας ΟΑΜ για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας μετά το κλείσιμο [**Κεφάλαιο 7**]. Η εφαρμοσιμότητα των αναερόβιων υδροβιότοπων για την κατεργασία αυτών των νερών μελετήθηκε στο πλαίσιο της διατριβής του Δρ. Α. Κούρτη «Κατεργασία Υγρών Αποβλήτων από Μεταλλεία Μικτών Θειούχων», Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, Αθήνα, Ιούνιος 2007.

## ΣΥΝΟΨΗ

### Όξινη Απορροή Μεταλλείων

Το φαινόμενο της Όξινης Απορροής Μεταλλείων (ΟΑΜ) συνιστά κατά κοινή ομολογία το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει η μεταλλευτική βιομηχανία διεθνώς. Οφείλεται στην παρουσία του σιδηροπυρίτη και άλλων θειούχων μεταλλικών ορυκτών, τα οποία όταν εκτεθούν στη συνεργιστική δράση ύδατος και ατμοσφαιρικού οξυγόνου, παρουσία οξειδωτικών βακτηρίων, όπως το *Thiobacillus ferrooxidans*, οξειδώνονται και παράγουν οξύτητα, διαλυμένα μέταλλα και θειικά άλατα.

Η ΟΑΜ παρατηρείται σε πολλά ενεργά και εγκαταλελειμμένα ανθρακωρυχεία και μεταλλεία μικτών θειούχων και χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και θειικών ιόντων, μεγαλύτερες των θεσμοθετημένων ποιοτικών ορίων για την περιβαλλοντικά ασφαλή λειτουργία. Η διάθεση ανεπεξέργαστης ΟΑΜ στους υδάτινους αποδέκτες μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των επιφανειακών αποδεκτών, με σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στο σύνολο των υδάτινων πόρων, περιλαμβανομένων του υδροφόρου ορίζοντα και του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Στις χειρότερες περιπτώσεις, μπορεί να επιφέρει σχεδόν πλήρη αφανισμό του υδάτινου οικοσυστήματος, χρωματισμό του πυθμένα του ρέματος με οξειδία και υδροξείδια μετάλλων και μείωση του pH.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την κατεργασία της ΟΑΜ, οι οποίες εξαρτώνται από τον όγκο της απορροής αλλά και τον τύπο και τη συγκέντρωση των περιεχόμενων ρύπων. Μία μέθοδος επεξεργασίας κρίνεται αποτελεσματική όταν παράγει νερό με ουδέτερο pH και χαμηλή οξύτητα, και μειώνει τις συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων, του σιδήρου και των άλλων περιεχόμενων μετάλλων σε τιμές χαμηλότερες των περιβαλλοντικών ορίων. Για να είναι αυτή η μέθοδος επεξεργασίας και ελκυστική, πρέπει να είναι χαμηλού πάγιου και λειτουργικού κόστους, με περιορισμένες απαιτήσεις συντήρησης, και να παράγει περιορισμένες ποσότητες στερεών αποβλήτων (ιλύος κατεργασίας).

### Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ

Η επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση ενεργητικών συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συνεχή χημική επεξεργασία, είτε με χρήση παθητικών συστημάτων (π.χ. τεχνητοί υδροβιότοποι).

Τα συμβατικά **ενεργητικά συστήματα επεξεργασίας ΟΑΜ** περιλαμβάνουν εξουδετέρωση με προσθήκη αλκαλικών χημικών αντιδραστηρίων όπως υδράσβεστο, ασβεστόλιθο, υδροξείδιο νατρίου, ανθρακικό νάτριο ή μαγνήσιο. Το αποτέλεσμα είναι η αύξηση του pH και η επακόλουθη καταβύθιση των μετάλλων. Ωστόσο, αυτά τα συστήματα είναι πολύ δαπανηρά καθώς απαιτούν συνήθως την εγκατάσταση μιας μονάδας με αναδεδόμενους αντιδραστήρες, πυκνωτές και διαυγαστές, χημικά αντιδραστήρια, λειτουργία, συντήρηση και διάθεση της παραγόμενης ιλύος που περιέχει όλα τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεδομένου ότι η ΟΑΜ μπορεί να συνεχίζεται να παράγεται για δεκαετίες μετά το κλείσιμο του μεταλλείου, είναι ζωτικής σημασίας η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας οι οποίες να είναι χαμηλού κόστους και συντήρησης, όπως είναι τα παθητικά συστήματα.

Τα **παθητικά συστήματα επεξεργασίας ΟΑΜ** έχουν πολύ μικρότερες απαιτήσεις σε ενέργεια, χημικά αντιδραστήρια και προσωπικό και παρουσιάζουν χαμηλότερα κόστη επένδυσης, λειτουργίας και συντήρησης και μικρότερο όγκο παραγόμενων στερεών αποβλήτων από τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας. Εκμεταλλεύονται τη φυσική ικανότητα του οικοσυστήματος να καθαρίζει την ΟΑΜ και επιτυγχάνουν ρύθμιση της οξύτητας και απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων με τη συνεργιστική δράση φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Είναι ιδιαίτερα ευέλικτα όσον αφορά τη σύσταση και τον όγκο της προς κατεργασία απορροής και

μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μεταλλείου, αλλά και κατά την περίοδο μετά το κλείσιμό του.

Έχουν αναπτυχθεί τρεις (3) κύριες κατηγορίες παθητικών συστημάτων για την επεξεργασία της OAM:

- Αερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (aerobic wetlands), όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις οξειδωσης και υδρόλυσης με αποτέλεσμα τα μέταλλα να καταβυθίζονται ως υδροξείδια, οξυυδροξείδια και οξείδια.
- Αναερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (anaerobic wetlands), όπου πραγματοποιείται αναγωγή των θειικών ιόντων παρουσία των αναγωγικών βακτηρίων που απαντώνται στο οργανικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την επακόλουθη καταβύθιση των μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων.
- Ανοξικοί ασβεστολιθικοί τάφροι (anoxic limestone drains), οι οποίοι παράγουν αλκαλικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προκατεργασία της OAM.

Η εφαρμοσιμότητα κάθε μιας από τις παραπάνω τρεις κύριες παθητικές τεχνολογίες εξαρτάται κυρίως από την σύσταση της προς κατεργασία OAM. Συνήθως, έχουν καλύτερα αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται σε συνδυασμό, ειδικά στην περίπτωση που η προς κατεργασία OAM έχει όξινο pH και υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων. Με βάση τη βιβλιογραφία, προτείνεται να χρησιμοποιείται πρώτα μία ανοξική ασβεστολιθική τάφρος σαν στάδιο προκατεργασίας για την προσθήκη αλκαλικότητας στην απορροή, η οποία να συνοδεύεται από έναν τεχνητό αερόβιο υδροβιότοπο για την απομάκρυνση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας του περιεχόμενου σιδήρου μέσω αντιδράσεων οξειδωσης. Ως τελευταίο στάδιο προτείνεται ένας τεχνητός αναερόβιος υδροβιότοπος με οργανικό υπόστρωμα για την προσθήκη αλκαλικότητας, αύξηση του pH σε ουδέτερες τιμές και μείωση της συγκέντρωσης των υπολοίπων περιεχομένων μετάλλων σε τιμές μικρότερες των θεσμοθετημένων περιβαλλοντικών ορίων.

## Ολοκληρωμένο Σύστημα Διαχείρισης OAM

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής **αναπτύχθηκε ένα ολοκληρωμένο σύστημα για την αποτελεσματική διαχείριση των νερών που αποστραγγίζουν από μεταλλεία μικτών θειούχων**. Πρόκειται για ένα σύστημα που διασφαλίζει όχι μόνο την προστασία και διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτινων πόρων τόσο εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων όσο και στην ευρύτερη περιοχή τους αλλά και την πλήρη συμμόρφωση με την περιβαλλοντική εθνική και ευρωπαϊκή νομοθεσία που διέπει την ποιότητα των υγρών αποβλήτων και των επιφανειακών αποδεκτών.

Το εν λόγω σύστημα συλλογής και κατεργασίας αφορά απορροές με χαρακτηριστικά που αντιπροσωπεύουν όλο το πιθανό εύρος τόσο της κατάστασης λειτουργίας ενός μεταλλείου (από εξοφλημένο έως πλήρως λειτουργικό μεταλλείο) όσο και της σύστασης της όξινης απορροής του (από αλκαλικό με χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων έως πολύ όξινο με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων).

**Όταν το μεταλλείο βρίσκεται σε φάση πλήρους λειτουργίας**, το προτεινόμενο σύστημα περιλαμβάνει κατεργασία των νερών με ενεργητικές μεθόδους, δηλαδή μεθόδων αποτελεσματικών και απόλυτα ελέγξιμων αλλά υψηλού κόστους λειτουργίας και συντήρησης.

Συγκεκριμένα, όταν ο στόχος είναι η συμμόρφωση με τα θεσμοθετημένα ποιοτικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων, προτείνεται κατά προτεραιότητα το στάδιο της πρωτογενούς κατεργασίας με την κλασική μέθοδο της εξουδετέρωσης με γαλάκτωμα υδρασβέστου το οποίο μελετήθηκε με την μακρόχρονη παρακολούθηση και αξιολόγηση της απόδοσης της υφιστάμενης κατεργασίας των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας.



Όταν όμως ο στόχος είναι η επίτευξη ακόμα πιο χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και λοιπών ρυπαντών στα προς διάθεση νερά μεταλλείου (π.χ. επίτευξη στην εκροή των υγρών αποβλήτων των Τιμών Στόχων – ΠΠΠ [Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος] που έχουν θεσπισθεί για τους επιφανειακούς αποδέκτες), προτείνεται το σύστημα να περιλαμβάνει μετά την πρωτογενή κατεργασία και ένα στάδιο δευτερογενούς κατεργασίας ή ακόμα και ένα στάδιο τριτογενούς κατεργασίας τα οποία μελετήθηκαν με **δοκιμές πιλοτικής κλίμακας** επί τόπου του έργου. Με τη μεθοδολογία αυτή διασφαλίζεται η ποιότητα των επιφανειακών αποδεκτών ακόμα και υπό συνθήκες εκτεταμένης ξηρασίας λόγω κλιματικής αλλαγής.

Αντίθετα, **όταν το μεταλλείο βρίσκεται σε φάση κλεισίματος και αποκατάστασης**, το σύστημα προτείνει την εφαρμογή παθητικών μεθόδων κατεργασίας, δηλαδή μεθόδων χαμηλού κόστους και περιορισμένων απαιτήσεων συντήρησης και παρακολούθησης. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε με **εργαστηριακές δοκιμές** η εφαρμοσιμότητα των Ανοξικών Ασβεστολιθικών Τάφρων (Anoxic Limestone Drains) που συνιστούν ένα από τα τρία (3) κύρια παθητικά συστήματα κατεργασίας OAM μετά το κλείσιμο.

### Περίπτωση εφαρμογής τα Μεταλλεία Κασσάνδρας

Στις παραγράφους που ακολουθούν συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση και αξιολόγηση των εναλλακτικών μεθόδων για την ανάπτυξη ενός **ολοκληρωμένου συστήματος κατεργασίας νερών μεταλλείων μικτών θειούχων**. Ως περίπτωση εφαρμογής μελετήθηκαν τα νερά που αποστραγγίζουν από τα υπόγεια έργα των Μεταλλείων Κασσάνδρας. Λόγω της φύσης της μεταλλοφορίας (μικτά θειούχα μεταλλεύματα σιδήρου – μολύβδου – ψευδαργύρου) και της πρότερης μακρόχρονης εκμετάλλευσης των μεταλλείων με τη μέθοδο της κατακρήμνισης οροφής (μέχρι και το 1987 που η μέθοδος εκμετάλλευσης άλλαξε σε λιθογόμωση) σχηματίζεται όξινη απορροή με αποτέλεσμα τα νερά που αποστραγγίζουν από τα εν λόγω μεταλλεία να περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

### Ποιότητα OAM πριν την κατεργασία

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα νερά από τα μεταλλεία Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου, τα οποία αντιπροσωπεύουν διαφορετικό στάδιο λειτουργίας του μεταλλείου (πλήρης λειτουργία, καθεστώς φροντίδας και συντήρησης και εξοφλημένο προ δεκαετιών, αντίστοιχα) και διαφορετικές συγκεντρώσεις ρυπαντών (αλκαλικά με χαμηλές συγκεντρώσεις, αλκαλικά με μέτριες συγκεντρώσεις και όξινα με υψηλές συγκεντρώσεις, αντίστοιχα). Πιο αναλυτικά:

- Τα νερά που αποστραγγίζουν από τα υπόγεια έργα του Μεταλλείου Ολυμπιάδας (το οποίο βρίσκεται σε στάδιο πλήρους λειτουργίας) ανέρχονται κατά μέσο όρο στα 420 m<sup>3</sup>/h και η παροχή τους είναι σχετικά σταθερή. Πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, έχουν αλκαλικό pH και σημαντικό φορτίο αιωρούμενων στερεών. Ακόμα και κατά τις υγρές περιόδους και μετά από παρατεταμένες βροχοπτώσεις, το pH παραμένει εντός των θερμοθετημένων ορίων για τη διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής. Οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων όπως Zn, Mn και Cd εμφανίζονται περιστασιακά αυξημένες σε σχέση με τα θερμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης και ως εκ τούτου απαιτείται κατεργασία πριν τη διάθεσή τους στους φυσικούς αποδέκτες.
- Η παροχή των νερών που συλλέγονται από τα υπόγεια έργα του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών (το οποίο βρίσκεται σε στάδιο εποπτείας και συντήρησης) κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε 320 m<sup>3</sup>/h, σε περιόδους όμως έντονων βροχοπτώσεων, αυτή μπορεί να αυξηθεί σημαντικά. Πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, είναι ως επί το πλείστον αλκαλικά, αλλά σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων γίνονται και όξινα λόγω της σημαντικής αύξησης της παροχής και του ρυπαντικού φορτίου των ρευμάτων που αποστραγγίζουν από τις παλαιές εκμεταλλεύσεις των Μαύρων Πετρών όπου είχε εφαρμοστεί η μέθοδος της κατακρήμνισης οροφής (προ του 1987). Οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων όπως Fe,

Mn, Zn, Cd καθώς και των αιωρούμενων στερεών είναι μεγαλύτερες των περιβαλλοντικών ορίων για διάθεση υγρών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής.

- Τα νερά που αποστραγγίζουν από το μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου (το οποίο βρίσκεται σε στάδιο εξόφλησης από το 2002) ανέρχονται κατά μέσο όρο σε 200 m<sup>3</sup>/h. Ωστόσο, και σε αυτή την περίπτωση, σε περιόδους υψηλών βροχοπτώσεων τα επιφανειακά νερά κατεισδύουν μέσα από τις ζώνες των καθιζήσεων και αυξάνουν παροδικά την παροχή (υπερδιπλασιάζονται). Πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, είναι όξινα (pH: 3,4 median ενώ σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων έχουν καταγραφεί και τιμές pH: 1,5) με ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις σε διαλελυμένα μέταλλα όπως Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, As, Cu και αιωρούμενα στερεά οι οποίες υπερβαίνουν τα θεσμοθετημένα όρια για διάθεση στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής. Η ποιότητα των νερών υποδεικνύει ότι στις παλιές στοές του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της όξινης απορροής.

### **Ποιότητα ΟΑΜ μετά την ενεργητική πρωτογενή κατεργασία**

Για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας εφαρμόζεται η μέθοδος της εξουδετέρωσης με υδράσβεστο, η οποία αποτελεί την πλέον διαδεδομένη ενεργητική μέθοδο πρωτογενούς κατεργασίας στη μεταλλευτική βιομηχανία διεθνώς. Η μέθοδος περιλαμβάνει χημική επεξεργασία με προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου για την εξουδετέρωση της οξύτητας και αύξηση της αλκαλικότητας των νερών του μεταλλείου, καταβύθιση των περιεχομένων μεταλλοκατιόντων με τη μορφή υδροξειδίων και ακολούθως απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και των παραγομένων στερεών εξουδετέρωσης με σύστημα πυκνωτών ή/και λιμνών διαύγασης και φιλτρόπρεσσας.

Για την μελέτη της απόδοσης του ενεργητικού συστήματος πρωτογενούς κατεργασίας των νερών των μεταλλείων μικτών θειούχων, αξιολογήθηκαν τα διαχρονικά αποτελέσματα του προγράμματος συστηματικής παρακολούθησης των υφιστάμενων μονάδων εξουδετέρωσης των Μεταλλείων Κασσάνδρας (δεδομένα 25ετίας).

**Η ποιότητα των νερών του Μεταλλείου Ολυμπιάδας, μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, ικανοποιεί συστηματικά τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια για διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής.** Από το μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας της μονάδας κατεργασίας προκύπτει ότι τα στοιχεία ποιότητας τόσο της τροφοδοσίας όσο και της τελικής απορροής της μονάδας κατεργασίας είναι αξιόπιστα καθώς το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων παρουσιάζει πολύ μικρή διαφορά (<8%), η υπολογιζόμενη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ετήσια κατανάλωση υδρασβέστου είναι επίσης κοντά στην πραγματική (περίπου 630 t/χρόνο) ενώ τα παραγόμενα στερεά εξουδετέρωσης υπολογίζονται σε περίπου 430 t/χρόνο (επί ξηρού).

Ομοίως, **η ποιότητα των νερών του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών, μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, ικανοποιεί συστηματικά τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια για διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής.** Από το μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας της μονάδας κατεργασίας προκύπτει ότι τα στοιχεία ποιότητας τόσο της τροφοδοσίας όσο και της τελικής απορροής της μονάδας κατεργασίας είναι πάρα πολύ αξιόπιστα καθώς το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων παρουσιάζει πάρα πολύ μικρή διαφορά (<1%) και η υπολογιζόμενη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ετήσια κατανάλωση υδρασβέστου είναι ταυτόσημη με την πραγματική (περίπου 730 t/χρόνο). Τα παραγόμενα στερεά εξουδετέρωσης υπολογίζονται σε περίπου 1860 t/χρόνο (επί ξηρού) ενώ τα πραγματικά παραγόμενα που καταγράφονται από το πρόγραμμα παρακολούθησης είναι πολύ περισσότερα (τετραπλάσια) κυρίως λόγω της υγρασίας του πλακούντα της φιλτρόπρεσσας της μονάδας εξουδετέρωσης.

**Τέλος, και η ποιότητα των νερών του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου, μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, ικανοποιεί συστηματικά τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια για**

**διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής.** Από το μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας της μονάδας κατεργασίας προκύπτει ότι τα στοιχεία ποιότητας τόσο της τροφοδοσίας όσο και της τελικής απορροής της μονάδας κατεργασίας είναι πολύ αξιόπιστα καθώς το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων παρουσιάζει πολύ μικρή διαφορά (<3%). Από την σύγκριση της υπολογιζόμενης στοιχειομετρικά απαιτούμενης ετήσιας κατανάλωσης υδρασβέστου με την πραγματική προκύπτει ότι η απόδοση στην αντιδραστικότητα της υδρασβέστου είναι σχεδόν ποσοτική (περίπου 2000 t/χρόνο). Τα παραγόμενα στερεά εξουδετέρωσης υπολογίζονται σε περίπου 8880 t/χρόνο (επί ξηρού) ενώ και πάλι τα πραγματικά παραγόμενα είναι πολύ περισσότερα (πενταπλάσια) για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν και στην περίπτωση του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών.

### **Ποιότητα των αποδεκτών των κατεργασμένων νερών μεταλλείου**

Από τα αποτελέσματα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης που υλοποιείται στα Μεταλλεία Κασσάνδρας τεκμηριώνεται ότι **η διάθεση των κατεργασμένων (με την κλασική μέθοδο της εξουδετέρωσης) νερών του Μεταλλείου Ολυμπιάδας στο παρακείμενο ρέμα του Μαυρόλακκα δεν επηρεάζει δυσμενώς την ποιότητα του επιφανειακού αποδέκτη.** Το ρέμα πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση και για κολύμβηση της Ν.Α.Χ. 96400/85 καθώς και τις Τιμές Στόχους για τις Μέγιστες Επιτρεπτές Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της Υ.Α. 51354/2010 όπως τροποποιήθηκε με την Υ.Α. οικ. 170766/2016.

Ομοίως, όσον αφορά τη **διάθεση των κατεργασμένων νερών του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών στο παρακείμενο ρέμα του Κοκκινόλακκα δεν επιβαρύνει την ποιότητα του επιφανειακού αποδέκτη.** Το ρέμα πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση της Ν.Α.Χ. 96400/85 ενώ οι όποιες αυξημένες τιμές As, Zn και Cd σε σύγκριση με τις Τιμές Στόχους για τις ΜΕΣ και τις ΕΜΣ της Υ.Α. 51354/2010 και της Υ.Α. οικ. 170766/2016 συνδέονται αποκλειστικά με τις παλαιές αποθέσεις που υπάρχουν στην περιοχή από την μακρόχρονη προγενέστερη μεταλλευτική δραστηριότητα. Σε κάθε περίπτωση, οι συγκεντρώσεις των ως άνω μετάλλων στα νερά του ρέματος βαίνουν μειούμενες με την πάροδο των ετών, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην κατασκευή του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα και των έργων αποκατάστασης στην περιοχή.

Τέλος, και **η διάθεση των κατεργασμένων νερών του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στον κόλπο του Στρατωνίου δεν επιβαρύνει την ποιότητα του θαλασσινού νερού** η οποία χαρακτηρίζεται συστηματικά ως κατάλληλη για κολύμβηση καθώς οι τιμές όλων των φυσικοχημικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού ήταν σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας χαμηλότερες από τα αντίστοιχα όρια ποιότητας νερών για κολύμβηση στον Ν. Χαλκιδικής.

### **Ανάπτυξη εναλλακτικών ενεργητικών μεθόδων κατεργασίας ΟΑΜ**

Για τη μελέτη των εναλλακτικών μεθόδων κατεργασίας των νερών πραγματοποιήθηκαν πιλοτικές δοκιμές που διεξήχθησαν επί τόπου για την ανάπτυξη δευτερογενούς και τριτογενούς ενεργητικού συστήματος κατεργασίας. Η επιλογή των πρόσθετων συστημάτων στηρίχθηκε στα βιβλιογραφικά δεδομένα της αποτελεσματικότητας που παρουσιάζουν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό και την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού προς παραγωγή πόσιμου νερού.

Η προτεινόμενη **μέθοδος δευτερογενούς κατεργασίας της πολυστρωματικής διήθησης** βασίζεται στην οξείδωση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με φίλτρα άμμου και φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα. Η διεργασία είναι πολύ αποδοτική με την κατάλληλη ρύθμιση του pH και της οξειδοαναγωγής. Αποδείχθηκε ότι μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τη συγκέντρωση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων όπως Fe, Mn, Zn, κλπ. κάτω των ζητούμενων επιπέδων.

Ωστόσο, για την αποτελεσματική απομάκρυνση κάποιων άλλων ρύπων, όπως Pb, As και Ni απαιτείται να εφαρμοστεί ακόμα ένα στάδιο κατεργασίας, ήτοι ένα στάδιο **τριτογενούς κατεργασίας, με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης**. Ειδικότερα:

Για τα **Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας**, η πρόσθετη κατεργασία της εκροής της 4ης λίμνης διαύγασης των υφιστάμενων εγκαταστάσεων πρωτογενούς κατεργασίας με **συνδυασμό καταλυτικού συστήματος πολυστρωματικής διήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης επεξεργασίας**. Με την εν λόγω διεργασία, η ποιότητα των επεξεργασμένων νερών μεταλλείου όχι μόνο υπερκαλύπτει τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων στους επιφανειακούς αποδέκτες της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής 96400, ΦΕΚ 573/Β/24.9.1985, αλλά ταυτόχρονα καλύπτει και τις πολύ πιο αυστηρότερες τιμές στόχους των προτύπων ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) που περιγράφονται από την ΚΥΑ 51354/2010 & ΚΥΑ 170766/2016 για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών. Οι μέσες τιμές για τα μέταλλα ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn) και κάδμιο (Cd), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο της δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Με το επακόλουθο στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με αντίστροφη ώσμωση, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb), του αρσενικού (As), του νικελίου (Ni) και του χαλκού (Cu) φαίνεται να επιτυγχάνουν την επιδιωκόμενη τιμή στόχο. Τέλος, η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Mn, Cd, As και Cu ήταν >90%, των Fe και Pb ήταν 80 – 90 % ενώ του Ni ήταν <<80%.

Ομοίως, για τα **Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών**, η πρόσθετη κατεργασία της εκροής της πρωτογενούς επεξεργασίας με υδράσβεστο (νερό δεξαμενής T12) με συνδυασμό καταλυτικού συστήματος πολυστρωματικής διήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, αποτελεί επίσης τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης κατεργασίας. Και σε αυτήν την περίπτωση, η ποιότητα των επεξεργασμένων νερών υπερκαλύπτει και τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ, αλλά και τις τιμές στόχους των προτύπων ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών. Εξαιρέση αποτελεί το στοιχείο του μολύβδου (Pb), η συγκέντρωση του οποίου στην τελική εκροή του συνδυασμένου συστήματος παραμένει ελαφρά πάνω από τις τιμές στόχους. Οι μέσες τιμές για την πλειοψηφία των μετάλλων όπως ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), αρσενικό (As), νικέλιο (Ni), χρώμιο (Cr) και χαλκό (Cu) είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο της δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Για το στοιχείο του καδμίου (Cd), φαίνεται ότι απαιτείται να ακολουθήσει και το στάδιο της τριτογενούς κατεργασίας με αντίστροφη ώσμωση προκειμένου να επιτευχθούν συγκεντρώσεις μικρότερες της τιμής στόχου. Η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Fe, Mn, Cd και As ήταν >90%, ενώ του Pb ήταν <<80%.

Τέλος, για τα **Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου**, η πρόσθετη κατεργασία της εκροής της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο (υπερροή των παχυντών 3 και 4) με συνδυασμό καταλυτικού συστήματος πολυστρωματικής διήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, αποτελεί και σε αυτή την περίπτωση τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης επεξεργασίας. Οι μέσες τιμές για όλα τα μέταλλα με εξαίρεση τον μόλυβδο (Pb), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο της δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Η πρόσθετη κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση φαίνεται ότι είναι απαραίτητη για την επίτευξη της επιδιωκόμενης τιμής στόχου και για τον μόλυβδο (Pb). Η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων Pb, Zn, Fe και Mn ήταν >90%, των Cd και As ήταν 80 – 90 %, ενώ του Cu ήταν <<80%. Για τα στοιχεία Ni και Cr δεν δύναται να υπολογιστεί απόδοση απομάκρυνσης λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων σε όλα τα επιμέρους στάδια κατεργασίας.

Επισημαίνεται ότι το προτεινόμενο στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με τη χρήση της αντίστροφης ώσμωσης είναι μία εξαιρετικά εξελιγμένη τεχνολογία επεξεργασίας **αλλά** ενδείκνυται για την απομάκρυνση ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και συνεπώς σε κάθε περίπτωση πρέπει να προηγηθεί και η κατεργασία με υδράσβεστο και η πολυστρωματική διήθηση. Συνεπώς είναι ένα στάδιο τελειοποίησης (Final Polishing) και δεν δύναται να είναι το βασικό στάδιο επεξεργασίας. Η χρησιμότητα αλλά και η αναγκαιότητα ύπαρξής του εξαρτάται αποκλειστικά από

τον τύπο των μετάλλων και τη δυνατότητα του πρώτου σταδίου να επιτύχει της απαιτούμενες συγκεντρώσεις σχεδιασμού.

### **Ανάπτυξη εναλλακτικών παθητικών μεθόδων κατεργασίας OAM**

Για την ανάπτυξη εναλλακτικών παθητικών μεθόδων κατεργασίας των νερών μεταλλείων μικτών θειούχων διεξήχθησαν εργαστηριακές στατικές και κινητικές δοκιμές με Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφρους (Anoxic Limestone Drains, ALDs).

Η διεργασία που λαμβάνει χώρα στις ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους είναι αύξηση του pH των όξινων νερών και προσθήκη αλκαλικότητας λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου. Η απορροή τους είναι ουδέτερου pH, το οποίο επιταχύνει την υδρόλυση και καταβύθιση των μετάλλων ενώ ταυτόχρονα η αλκαλικότητα που έχει προστεθεί στο νερό είναι ικανή να εξουδετερώσει την οξύτητα που θα παραχθεί από την υδρόλυση των μετάλλων που λαμβάνει χώρα στο επόμενο στάδιο παθητικής κατεργασίας (π.χ. των αερόβιων υδροβιότοπων). Ωστόσο, και παρά το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν λόγω του χαμηλού κόστους κατασκευής και λειτουργίας, στη βιβλιογραφία υπάρχουν δεδομένα εφαρμοσιμότητας των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων μόνο για τη κατεργασία όξινης απορροής ανθρακωρυχείων, όπου ο κυριότερος ρύπος είναι ο σίδηρος.

Για τους λόγους αυτούς, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η **εφαρμοσιμότητα των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων στην κατεργασία όξινων νερών μεταλλείων που απορρέουν από μεταλλεία μικτών θειούχων**, όπου επιπλέον του σιδήρου  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , εντοπίζονται διάφορες συγκεντρώσεις και άλλων μεταλλικών ρύπων με κυριότερους τα μεταλλικά ιόντα Mn, Zn, Al, As και Cu. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της χημικής σύστασης της απορροής μεταλλείων μικτών θειούχων στο δυναμικό γένεσης αλκαλικότητας των ALDs καθώς και η κινητική της διεργασίας. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον προσδιορισμό της επίδρασης της παρουσίας δισθενούς /τριθενούς σιδήρου και αλουμινίου, καθώς και στην αλληλεπίδραση των μετάλλων στην συνολική απόδοση των ALDs. Επίσης, διερευνήθηκαν οι μηχανισμοί παραγωγής αλκαλικότητας και εξουδετέρωσης της οξύτητας καθώς και οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα αυτά. Συνοπτικά:

Όσον αφορά την **παραγωγή αλκαλικότητας**, οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι μπορούν να εφαρμοστούν αποδοτικά για την προκατεργασία όξινων νερών μεταλλείων που περιέχουν  $Fe^{2+}$  ή/και  $Mn^{2+}$  ή/και  $Zn^{2+}$ . Όταν η προς κατεργασία OAM περιέχει τα ως άνω μεταλλικά ιόντα σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από 50 έως και 500 mg/l, το νερό μετά την κατεργασία του έχει pH μεταξύ 6,5 και 7,5, και ολική αλκαλικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 50 και 220 mg/l, η οποία βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή δισανθρακικής αλκαλικότητας. Όταν οι τελικές συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα παραμένουν σε επίπεδα μεγαλύτερα των 200 mg/l, τότε η ολική αλκαλικότητα του διαλύματος μετά την κατεργασία παραμένει αρνητική λόγω της περιεχόμενης ορυκτής οξύτητας.

Η απόδοση των ALDs περιορίζεται σημαντικά όταν το προς κατεργασία νερό μεταλλείου περιέχει  $Fe^{3+}$  ή/και  $Al^{3+}$ , ή  $Fe^{2+}$  με ταυτόχρονη παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Διαλελυμένου Οξυγόνου. Λόγω του πολύ χαμηλού pH υδρόλυσης τόσο του  $Fe^{3+}$  όσο και του  $Al^{3+}$ , λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα επικάλυψη του ασβεστολίθου από ιζήματα υδροξειδίων των μετάλλων αυτών με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου και στην ουσία να σταματάει η παραγωγή αλκαλικότητας.

Ως βέλτιστος χρόνος παραμονής για την κατεργασία διαλυμάτων που περιέχουν  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$  προσδιορίζεται ο χρόνος των 4 ωρών επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο στις στατικές δοκιμές και των 8 ωρών στις κινητικές. Τέλος, οι ταχύτητες παραγωγής ολικής αλκαλικότητας κυμαίνονται από 60 έως 180 mg  $CaCO_3/l/h$  στις στατικές δοκιμές και περίπου 80 mg  $CaCO_3/l/h$  στις κινητικές δοκιμές.

Όσον αφορά την **καταβύθιση των μετάλλων**, όταν οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι λειτουργούν υπό δυναμικές συνθήκες, με χρόνο παραμονής μερικές μόνο ώρες, τα ιόντα  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  παραμένουν εν διαλύσει. Αντίθετα, όταν λειτουργούν υπό στατικές συνθήκες, λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής (5 ημέρες) και της μεγαλύτερης παραγόμενης αλκαλικότητας, καταγράφεται μερική απομάκρυνση των περιεχόμενων μετάλλων από το διάλυμα, τα οποία καταβυθίζονται υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων [δηλ. σιδερίτης ( $FeCO_3$ ), ροδοχρωσίτης ( $MnCO_3$ ) και σμισθονίτης ( $ZnCO_3$ )]. Ο χαλκός καταβυθίζεται ποσοτικά εντός της τάφρου, με τη μορφή  $Cu(OH)_2$  μέσα σε 8 ώρες επαφής με τον ασβεστόλιθο. Παρουσία δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα, το  $As^{5+}$  απομακρύνεται επίσης ποσοτικά από το διάλυμα, υπό τη μορφή αρσενικού δισθενούς σιδήρου (ferrous arsenate). Τέλος, κατά την κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείων που περιέχει  $Fe^{3+}$ : 500 mg/l, σχηματίζεται και γύψος.

Αναφορικά με το **είδος των εργαστηριακών δοκιμών** προσομοίωσης των συνθηκών που επικρατούν στις εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, οι στατικές δοκιμές συνιστούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη του δυναμικού γένεσης αλκαλικότητας. Οι ταχύτητες παραγωγής αλκαλικότητας που προσδιορίζονται με τις στατικές δοκιμές σε διαλύματα που περιέχουν  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  και  $Zn^{2+}$  είναι παρόμοιες με αυτές των κινητικών δοκιμών. Ωστόσο, στην περίπτωση που η προς κατεργασία όξινη απορροή μεταλλείων περιέχει μεταλλικά ιόντα όπως  $Fe^{3+}$  and  $Al^{3+}$ , οι στατικές δοκιμές δεν αποτελούν αξιόπιστο εργαλείο για την πρόβλεψη της απόδοσης των ALDs λόγω της καταβύθισης αυτών των μετάλλων στα pH που επιτυγχάνονται μέσα στο κελί. Για την μελέτη της επίδρασης των μετάλλων αυτών στην αδρανοποίηση του ασβεστόλιθου και στην μακροχρόνια διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων απαιτείται διεξαγωγή κινητικών δοκιμών.

Από τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των συστημάτων ALDs για την κατεργασία νερών μεταλλείων μικτών θειούχων διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα του τριθενούς σιδήρου δεν είναι η μόνη δυνητική αιτία της αδρανοποίησης του ασβεστόλιθου. Και άλλα δισθενή μέταλλα τα οποία σχηματίζουν ανθρακικά καταβυθιζόμενα υλικά μπορεί επίσης να επικαλύπτουν τις επιφάνειες του ασβεστόλιθου και να εμποδίζουν την πρόοδο των αντιδράσεων εξουδετέρωσης. Κατά το σχεδιασμό των συστημάτων ALDs πλήρους κλίμακας θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την αποφυγή δημιουργίας στάσιμων περιοχών, έτσι ώστε τα ιζήματα να απομακρύνονται και να ελαχιστοποιούνται οι φραγμοί της διάχυσης επί των επιφανειών του ασβεστόλιθου.

Τα συστήματα ALDs αποδείχθηκε ότι είναι αποτελεσματικά για την κατεργασία των νερών μεταλλείων που αποστραγγίζουν από τα Μεταλλεία Κασσάνδρας. Ωστόσο, το απαιτούμενο μέγεθος και στα 3 μεταλλεία (Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου) υπερβαίνει τις προδιαγραφές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (π.χ. για βάθος 1 m και πλάτος 2 m που είναι γενικά αποδεκτά στη βιβλιογραφία, υπολογίζεται ότι το μήκος θα πρέπει να κυμαίνεται από 1400 έως και 2000 m, έναντι των 15-150 m της βιβλιογραφίας) και επομένως, για να είναι αποτελεσματικά, θα πρέπει να κατασκευαστούν με μεγαλύτερο πλάτος ή βάθος. Τέλος, το κόστος για την κατασκευή ALDs δεκαετούς λειτουργίας για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας υπολογίστηκε ότι κυμαίνεται από 160.000 έως 230.000€.

# 1 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ

## 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Κάθε μεταλλευτικό έργο θα πρέπει να είναι σχεδιασμένο έτσι ώστε να συμμορφώνεται με τον ισχύοντα εθνικό νόμο και να συντηρείται και να λειτουργεί σύμφωνα με τους εθνικούς νόμους και τις κανονιστικές απαιτήσεις. Σε περίπτωση που οι κανονισμοί της χώρας διαφέρουν από τα επίπεδα και τα μέτρα που παρουσιάζονται στις απαιτήσεις της ΕΕ ή σε άλλα προσδιορισμένα κατάλληλα περιβαλλοντικά πρότυπα, επιβάλλεται το έργο να πληροί το αυστηρότερο μέτρο από αυτά. Στόχος είναι η πρόληψη, έλεγχος και αποφυγή της ρύπανσης και γενικότερα η προστασία και διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτινων πόρων τόσο εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων όσο και στην ευρύτερη περιοχή τους.

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται το θεσμικό πλαίσιο που διέπει τη διαχείριση του νερού σε ένα μεταλλευτικό έργο, από το σημείο που το νερό εισέρχεται στο έργο (εισροή / αποστράγγιση του μεταλλείου) μέχρι το σημείο που εξέρχεται από αυτό (διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες). Επίσης, περιγράφεται το θεσμικό πλαίσιο που διέπει τα ύδατα (επιφανειακά, υπόγεια, πόσιμα, θαλάσσια) που δεν χρησιμοποιούνται από τις εργασίες κατασκευής ή λειτουργίας ενός μεταλλευτικού έργου αλλά δύναται να επηρεάζονται από τις δραστηριότητές του (π.χ. από τη διάθεση των υγρών αποβλήτων).

Στον **Πίνακα 1-1** που ακολουθεί παρουσιάζεται η βασική νομοθεσία που διέπει την αποδοτική και αποτελεσματική διαχείριση των υδάτινων πόρων στην ευρύτερη περιοχή ανάπτυξης και λειτουργίας ενός μεταλλευτικού έργου. Αναλυτικοί πίνακες με την κωδικοποίηση των βασικών οριακών και κατευθυντήριων τιμών ποιότητας υδάτων και υγρών αποβλήτων δίνονται στις ενότητες που ακολουθούν. Η κωδικοποίηση επικεντρώνεται σε χημικά στοιχεία και ενώσεις που δύναται να σχετίζονται με τη μεταλλευτική δραστηριότητα και με το «φυσικό υπόβαθρο» - γηγενή μεταλλοφορία της ευρύτερης περιοχής. Τέλος, ο πλήρης κατάλογος με τα ισχύοντα εθνικά και ευρωπαϊκά πρότυπα και κατευθυντήριες οδηγίες δίνεται στο **Παράρτημα Ι**.

**Πίνακας 1-1:** Θεσμικό πλαίσιο για τη προστασία των υδάτινων πόρων –  
Οριακές τιμές εκπομπών υγρών αποβλήτων και ποιοτικά χαρακτηριστικά υδάτων

α/α	Κατηγορία υδάτινου πόρου	Ισχύουσα νομοθεσία
1	Διάθεση υγρών αποβλήτων	<ul style="list-style-type: none"><li>• Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (ΦΕΚ 573/Β'/24.9.1985), Πίνακας ΠΑ: Ειδικό όροι διάθεσης λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων</li></ul>
2	Επιφανειακά ύδατα	<ul style="list-style-type: none"><li>• Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (ΦΕΚ 573/Β'/24.9.1985), Πίνακας Β: Πρότυπα ποιότητας νερών για κολύμβηση - Χείμαρροι και Πίνακας Γ: Πρότυπα ποιότητας νερών χειμάρρων για άρδευση</li><li>• Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (Κ.Υ.Α. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010 [ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010]) όπως έχουν τροποποιηθεί και ισχύουν (Κ.Υ.Α. 170766/2016 [ΦΕΚ 69/Β'/22.1.2016])</li></ul>
3	Υπόγεια ύδατα	<ul style="list-style-type: none"><li>• Υ.Α. οικ. 1811/2011 (ΦΕΚ 3322/Β'/30.11.2011)</li></ul>
4	Πόσιμα ύδατα	<ul style="list-style-type: none"><li>• ΚΥΑ Γ1(δ)/Γ.Π. οικ. 67322 (ΦΕΚ 3282/Β'/17)</li></ul>
5	Θαλάσσια ύδατα	<ul style="list-style-type: none"><li>• Νομαρχιακή Απόφασης Χαλκιδικής 96400/1985 (ΦΕΚ 573/Β'/24.9.1985), Πίνακας Ι(Β): Πρότυπα ποιότητας νερών κολύμβησης</li></ul>

## 1.2 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΘΕΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι επιχειρήσεις οφείλουν να συμμορφώνονται με τους όρους διάθεσης των υγρών αποβλήτων και να επεξεργάζονται τα υγρά τους απόβλητα πριν αυτά απορριφθούν στους διάφορους υδάτινους αποδέκτες, με απώτερο στόχο την προστασία των υδάτινων αποδεκτών και την επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων σε αυτά.

Στην Ελλάδα, οι πρώτοι ουσιαστικοί Νόμοι, Προεδρικά Διατάγματα και Υπουργικές Αποφάσεις που προέβλεπαν όρους για τη διάθεση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε διάφορους υδάτινους αποδέκτες και καθόριζαν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια διαφόρων ρύπων, θεσπίστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '70. Μετά την ένταξη της χώρας μας στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η σχετική Νομοθεσία εμπλουτίστηκε και εναρμονίστηκε με τις σχετικές Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Έτσι, θεσπίστηκαν αυστηρότερα μέτρα και όροι για τη διάθεση των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον και καθορίστηκαν χαμηλότερες τιμές για τα ανώτερα επιτρεπτά όρια επικίνδυνων ουσιών στα απόβλητα (Ν. 1650/86, ΚΥΑ 19396/1546/97, ΚΥΑ 55648/2210/91, ΚΥΑ 15519/83, Π.Δ. 179182/656/79, κλπ.).

Οι Διευθύνσεις Υδάτων των Αποκεντρωμένων Διοικήσεων οφείλουν να μεριμνήσουν για την προοδευτική μείωση της ρύπανσης από τις ουσίες προτεραιότητας και άλλους ρύπους του Παραρτήματος Ι της ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'/2010), όπως ισχύει. Στο πλαίσιο εφαρμογής μέτρων για τον έλεγχο της ρύπανσης στην πηγή, σύμφωνα με το άρθρο 5 του Ν. 3199/2003 (ΦΕΚ 280/Α'/2003), καθορίζουν, σε συνεργασία με τις αρμόδιες Υπηρεσίες Υγείας της Περιφέρειας, σε επίπεδο λεκάνης απορροής ή τμημάτων αυτής, τις οριακές τιμές εκπομπής των υγρών αποβλήτων για τις ουσίες προτεραιότητας και τους άλλους ρύπους της ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010, όπως ισχύει, καθώς και για τις φυσικοχημικές παραμέτρους, σε σχέση με τους ποιοτικούς στόχους που καθορίζονται στα εκάστοτε Σχέδια Διαχείρισης Λεκανών Απορροής Ποταμών.

Ειδικά για την Π.Ε. Χαλκιδικής όπου βρίσκονται τα Μεταλλεία Κασσάνδρας, στην παρούσα φάση έχει εκδοθεί το Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών (ΛΑΠ) του Υδατικού Διαμερίσματος (ΥΔ) Κεντρικής Μακεδονίας (Απόφαση ΕΓ οικ. 106/29-01-2014 ΦΕΚ 182 Β731-01-2014), όπως ορίζεται από την Οδηγία-Πλαίσιο 2000/60 και επιπλέον έχει εγκριθεί και η 1<sup>η</sup> αναθεώρηση του και η αντίστοιχη Στρατηγική Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (Απόφαση Εθνικής Επιτροπής Υδάτων οικ. 905/2017 ΦΕΚ 4675/Β'/29.12.2017). Ωστόσο, δεν έχει ακόμα υλοποιηθεί το Μέτρο **M10B1102** «Θεσμοθέτηση/καθορισμός ορίων εκπομπής ρύπων σε επίπεδο ΛΑΠ για τις ουσίες προτεραιότητας και τους άλλους ρύπους της ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 όπως ισχύει, καθώς επίσης και για τις φυσικοχημικές παραμέτρους σε σχέση με τους ποιοτικούς στόχους που καθορίζονται στα Σχέδια Διαχείρισης» όπως προβλέπεται από το Αναλυτικό Κείμενο Τεκμηρίωσης «Προγράμματα βασικών και συμπληρωματικών μέτρων, συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης του κόστους τους σε σχέση με την αποδοτικότητά τους», σελ. 144 από 301 [EL10\\_1REV\\_P12\\_Metra.pdf \(ypeka.gr\)](#). Μέχρι την εκπόνηση του Μέτρου **M10B1102**, η ποιότητα των προς διάθεση υγρών αποβλήτων των Μεταλλείων Κασσάνδρας ρυθμίζεται από τις οριακές τιμές του Πίνακα ΠΑ της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής 96400/1985 (ΦΕΚ 573/Β/24.9.1985) που συνοψίζονται στον **Πίνακα 1-2**.

Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή της παρούσας διατριβής, ο στόχος είναι (α) η αξιολόγηση της απόδοσης της υφιστάμενης μεθόδου κατεργασίας των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας με βάση τα θεσμοθετημένα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ και (β) η ανάπτυξη μεθοδολογίας για τη βελτίωση της απόδοσης κατεργασίας και την κατά το δυνατόν επίτευξη στην εκροή των υγρών αποβλήτων των Τιμών Στόχων – ΠΠΠ (Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος) που έχουν θεσπισθεί για τους επιφανειακούς αποδέκτες με σκοπό τη διασφάλιση της ποιότητας ακόμη και των υδατορεμάτων μη μόνιμης ροής όπου δεν προκύπτει αραίωση καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Στο πλαίσιο αυτό, στον **Πίνακα 1-2** δίνονται και οι Τιμές Στόχοι – ΠΠΠ των επιφανειακών υδάτινων αποδεκτών που ορίζονται από την ΚΥΑ 51354/2641/Ε103 (ΦΕΚ /1909/Β'/08.12.2010) όπως τροποποιήθηκε και ισχύει με την ΚΥΑ 170766/2016 (ΦΕΚ 69/Β'/22.1.2016).



**Πίνακας 1-2:** Οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων των Μεταλλείων Κασσάνδρας και Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) – Τιμές Στόχοι των επιφανειακών αποδεκτών

Παράμετροι	Διάθεση υγρών αποβλήτων	Ποιότητα επιφανειακών υδάτων (φυσικός αποδέκτης κατόντη της διάθεσης υγρών αποβλήτων)	
	Νομαρχιακή απόφαση 96400, ΦΕΚ 573, Τόμ. Β, 24-9-85, Πίνακας Η(Α)	Κοινή Υπουργική Απόφαση 51354/2641/Ε103 (ΦΕΚ/1909/Β'/08.12.2010) όπως τροποποιήθηκε και είναι σε ισχύ με την ΚΥΑ 170766/2016 (ΦΕΚ 69/Β'/22.1.2016)	
	Περιβαλλοντικό Όριο - Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση	Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος – Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση (Τιμή Στόχος ΜΕΣ)	Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος - Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (Τιμή Στόχος ΕΜΣ)
	μg/l	μg/l	μg/l
ρΗ	6,0 – 8,5		
Θερμοκρασία	35°C στην είσοδο του αποδέκτη		
Χρώμα	50 το μέγιστο και σε κάθε περίπτωση όχι ορατό σε διάλυμα 1:20 σε στρώμα πάχους 10cm		
Επιπλέοντα υλικά	Απουσία		
Αιωρούμενα στερεά	40000		
BOD <sub>5</sub>	40000		
COD (μέθοδος 120 min)	150000		
Ζωικά και φυτικά λίπη και έλαια	10000		
Ορυκτά έλαια υδρογονάνθρακες	10000		
Al total			
Al dis	5000		
As total			30
As dis	500		
Ba total			
Ba dis	10000		

B total			
B dis	1000		
Cd total			
Cd dis	20	1,5	0,25
Cr <sup>+3</sup> total			
Cr <sup>+3</sup> dis	2000		
Cr <sup>+6</sup> total			3
Cr <sup>+6</sup> dis	200		
Cr total			50
Cr dis			
Fe total	15000		
Fe dis			
Mn total			
Mn dis	2000		
Hg total			
Hg dis	5	0,07	0,05
Ni total			
Ni dis	2000	34	20
Ni bioavailable			4
Pb total			
Pb dis	100	14	7,2
Pb bioavailable			1,2
Cu total			26
Cu dis	500		
Se total			5
Se dis	100		
Sn total			2,2
Sn dis	2000		
Zn total			125

Zn dis	2000		
CN	250		10
Cl free	1000		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2000		
S	2000		
F	6000		
P	10000		
NO <sub>2</sub>	5000		
NH <sub>4</sub> (total)	20000		
NO <sub>3</sub>	100000		
Ολικές φαινόλες	50		50
C <sub>n</sub> H <sub>n+10</sub> (aldehydes)	800		
Αρωματικοί διαλύτες	200		
N-solvents	500		
Cl -solvents	1500		
Ag total			
Ag dis	300		
Σύνολο τοξικών ουσιών, για διαλυμένο As, Cd, Cr <sup>+6</sup> , Hg, Ni, Pb, Cu, Se, Zn, CN, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Y <sub>1</sub> /S <sub>1</sub> +Y <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> +...+Y <sub>n</sub> /S <sub>n</sub> =3 όπου, Y <sub>1</sub> , Y <sub>2</sub> ,...Y <sub>n</sub> η υφιστάμενη συγκέντρωση ενός αντίστοιχου μετάλλου ή χημικής ένωσης και S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> ,...S <sub>n</sub> η επιτρεπόμενη συγκέντρωση ενός αντίστοιχου μετάλλου ή χημικής ένωσης		
Coliforms total / 100 ml	1000 Coliforms total/100ml max		
Faecal coliforms / 100 ml	200 Faecal coliforms/100ml max		
Co total			20
Co dis			
Mo total			
Mo dis			4,4

### 1.3 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΝΕΡΩΝ

Για την αξιολόγηση της ποιότητας των επιφανειακών υδάτων, γίνονται μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων και πλήρεις χημικές αναλύσεις οι οποίες συγκρίνονται με:

- Τα όρια της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής (NAX) 96400/1985 (ΦΕΚ 573/B'/24.9.1985), Πίνακες ΠΑ και Β
- Τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος - ΠΠΠ (ΚΥΑ Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010 [ΦΕΚ 1909/B'/8.12.2010]) όπως αυτά έχουν τροποποιηθεί και ισχύουν (ΚΥΑ 170766/2016 [ΦΕΚ 69/B'/22.1.2016]).

Τα όρια της NAX (Πίνακας ΠΑ της NAX) χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ρεμάτων της Π.Ε. Χαλκιδικής από το 1985 μέχρι και το 2010 που εκδόθηκε η ΚΥΑ των ΠΠΠ. Ειδικά για το ρέμα του Μαυρόλακκα, η αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του με βάση την NAX γίνεται με χρήση και των ορίων ποιότητας νερών χειμάρρων Χαλκιδικής που προορίζονται για άρδευση (Πίνακας ΠΑ της NAX) αλλά και των ορίων των νερών των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX). Τα πρότυπα ποιότητας νερών χειμάρρων της NAX αναφέρονται σε μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις.

Τον Δεκέμβριο του 2010, με την Κ.Υ.Α. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/B/8.12.2010), η οποία τροποποιήθηκε στη συνέχεια από την Κ.Υ.Α. 170766/2016 (ΦΕΚ 69/B/22.1.2016), μεταφέρθηκαν στο ελληνικό δίκαιο οι προβλέψεις της Οδηγίας 2008/105/ΕΚ (Οδηγία Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος, ΠΠΠ). Η εν λόγω Οδηγία υιοθέτησε μια νέα περιβαλλοντική προσέγγιση της προστασίας των υδάτων από τη ρύπανση, η οποία διαφοροποιήθηκε σαφώς σε σχέση με τους προϋφιστάμενους κανόνες του παράγωγου ενωσιακού δικαίου.

Η Οδηγία ΠΠΠ θέτει τιμές-στόχους που εφαρμόζονται από τα κράτη μέλη στους **τελικούς αποδέκτες**, ήτοι στα **συστήματα επιφανειακών υδάτων**, κατά τη σαφή πρόβλεψη του άρθρου 3 παρ. 1 της Οδηγίας ΠΠΠ. Όπως παρατηρεί συναφώς η διεθνής βιβλιογραφία, η Οδηγία ΠΠΠ θέτει ποιοτικούς στόχους τελικών τιμών και δεν καθορίζει μέσα επίτευξης των στόχων αυτών με προβλέψεις ως προς τις εκπομπές (Kahl and Gärditz, 2019). Την Οδηγία ΠΠΠ μετέφερε στο ελληνικό δίκαιο η ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010, η οποία αντίστοιχα, κατά το σαφές γράμμα της, προβλέπει στο άρθρο 3 παρ. 1 ότι τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος εφαρμόζονται «στα συστήματα επιφανειακών υδάτων», ήτοι στον τελικό αποδέκτη. Αντίστοιχα, οι τιμές των πινάκων του Παραρτήματος Ι της ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 αναφέρονται αποκλειστικά σε εσωτερικά και λοιπά επιφανειακά ύδατα και όχι σε υγρά απόβλητα ή οποιουδήποτε άλλου τύπου απορροές ή εκροές.

Με βάση τα παραπάνω, στον **Πίνακα 1-3** που ακολουθεί δίνεται η κωδικοποίηση των βασικών ορίων και τιμών στόχων ελέγχου της ποιότητας των επιφανειακών νερών. Ιδιαίτερη βαρύτητα έχει δοθεί στα βαρέα μέταλλα, αφού αυτά κυρίως σχετίζονται τόσο με τη φυσική μεταλλοφορία της περιοχής όσο και με τις μεταλλευτικές εγκαταστάσεις και λειτουργίες που έχουν λάβει χώρα στην περιοχή κατά τη διάρκεια των τελευταίων 2000 ετών και συνεχίζονται μέχρι σήμερα. Οι υπόλοιπες παράμετροι διερευνώνται είτε επικουρικά είτε επηρεάζονται δευτερογενώς από τη μεταλλοφορία και τις μεταλλευτικές δραστηριότητες.

**Πίνακας 1-3:** Όρια ποιότητας επιφανειακών νερών ύστερα από διάθεση υγρών αποβλήτων

Παράμετρος	Μονάδες	Νομαρχιακή απόφαση 96400, ΦΕΚ 573, Τόμ. Β, 24-9-85		Κοινή Υπουργική Απόφαση 51354/2641/Ε103 (ΦΕΚ/1909/Β'/08.12.2010) όπως τροποποιήθηκε και είναι σε ισχύ με την ΚΥΑ 170766/2016 (ΦΕΚ 69/Β'/22.1.2016)	
		Πίνακας IIA	Πίνακας Β (Ρέμα Μαυρόλακκα)	Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος – Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση (Τιμή Στόχος ΜΕΣ)	Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος - Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (Τιμή Στόχος ΕΜΣ)
pH		6,0-8,5	6,0-8,5		
TSS	mg/L	40			
COD	mg/L	150	20		
BOD	mg/L	40	4		
Pb tot	μg/L				
Pb dis	μg/L	100	50	14	7,2
Pb bioavailable	μg/L				1,2
Cd tot	μg/L				
Cd dis	μg/L	20	10	1,5	0,25
As tot	μg/L				30
As dis	μg/L	500	50		
Zn tot	μg/L				125
Zn dis	μg/L	2000	50		
Cu tot	μg/L				26
Cu dis	μg/L	500	50		
Fe tot	μg/L	15000	500		
Fe dis	μg/L				
Mn tot	μg/L				
Mn dis	μg/L	2000	200		
Ni tot	μg/L				
Ni dis	μg/L	2000	50	34	20
Ni bioavailable	μg/L				4
Cr <sup>3+</sup> tot	μg/L				
Cr <sup>3+</sup> dis	μg/L	2000	100		
Cr <sup>6+</sup> tot	μg/L				3
Cr <sup>6+</sup> dis	μg/L	200	50		
Cr tot	μg/L				50

Cr dis	μg/L				
CN <sup>-</sup>	μg/L	250	10		10
Hg tot	μg/L				
Hg dis	μg/L	5	0,1	0,07	0,05
Ag	μg/L	300	10		
Ba tot	μg/L				
Ba dis	μg/L	10000	100		
Se tot	μg/L				5
Se dis	μg/L	100	50		
B tot	μg/L				
B dis	μg/L	1000	500		
Al tot	μg/L				
Al dis	μg/L	5000	100		
Sn tot	μg/L				2,2
Sn dis	μg/L	2000			
Cl <sub>2</sub>	mg/L	1			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	2			
S <sup>2-</sup>	mg/L	2			
F <sup>-</sup>	mg/L	6			
P	mg/L	10			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	5			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	20	0,5		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	100	10		
Φαινόλες ολικές	μg/L	50	50		50
Αλδεΐδες	mg/L	0,8			
Αρωματικοί διαλύτες	mg/L	0,2			
Αζωτούχοι διαλύτες	mg/L	0,5			
Χλωριωμένοι διαλύτες	mg/L	1,5			
Co tot	μg/L				20
Co dis	μg/L				
Mo tot	μg/L				
Mo dis	μg/L				4,4

#### 1.4 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Στον Πίνακα 1-4 δίνονται οι ανώτερες αποδεκτές τιμές για τους ρύπους των υπογείων υδάτων όπως ορίζονται στην Υ.Α. 1811/2011 (ΦΕΚ 3322/Β/30.12.2011) και ισχύουν σήμερα. Επισημαίνεται ότι οι οριακές τιμές αναφέρονται στη μέτρηση της εν διαλύσει συγκέντρωσης των μετάλλων σε συμμόρφωση με την «Οδηγία εργασίας για τη δειγματοληψία των υπογείων νερών για τον προσδιορισμό ανόργανων παραμέτρων, οργανικών διαλυτών και φυτοφαρμάκων, Δίκτυο Παρακολούθησης Υπογείων Νερών, Εφαρμογή Οδηγίας 2000/60/ΕΚ, Αθήνα, Νοέμβριος 2015», σελίδα 26 ([http://nmwn.ypeka.gr/sites/all/themes/bootstrap/pdfs/PROTOCOLS\\_GROUNDWATER.pdf](http://nmwn.ypeka.gr/sites/all/themes/bootstrap/pdfs/PROTOCOLS_GROUNDWATER.pdf)).

**Πίνακας 1-4:** Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση ορισμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης στα υπόγεια ύδατα (Υ.Α. 1811/2011 [ΦΕΚ 3322/Β/2011])

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο
pH		6,5-9,5
Αγωγιμότητα	μS/cm	2500
As	μg/L	10
Cd	μg/L	5
Pb	μg/L	25
Hg	μg/L	1
Ni	μg/L	20
Cr	μg/L	50
Al	μg/L	200
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	0,5
NO <sub>2</sub>	mg/L	0,5
Cl <sup>-</sup>	mg/L	250
SO <sub>4</sub>	mg/L	250

## 1.5 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

Για την παρακολούθηση και αξιολόγηση της ποιότητας του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης χρησιμοποιούνται οι παραμετρικές τιμές της ΚΥΑ Γ1(δ)/Γ.Π. οικ. 67322 (ΦΕΚ 3282/Β'/17), οι οποίες αφορούν οριακές ή ενδεικτικές τιμές και η σύγκριση των τιμών σύμφωνα με την εν λόγω απόφαση πρέπει να γίνεται σε νερό τελικής κατανάλωσης από βρύση και όχι από γεώτρηση ή πηγή. Οι παραμετρικές οριακές τιμές αναφέρονται σε στιγμιαίες συγκεντρώσεις και ειδικά για τα μέταλλα στην εν διαλύσει συγκέντρωσή τους.

**Πίνακας 1-5:** Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας 98/83/ΕΚ όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία (ΕΕ) 2015/1787 - ΚΥΑ Γ1(δ)/Γ.Π. οικ. 67322 (ΦΕΚ 3282/Β'/17)

Παράμετρος		Μονάδες	Παραμετρική τιμή	
Θερμοκρασία		°C	-	
pH			6,50-9,50	
Δυναμικό οξειδοαναγωγής		mV	-	
Αγωγιμότητα		μS/cm	2500,00	
Κατιόντα	Na +	mg/l	200,00	
	K +		12,00	
	Ca <sup>++</sup>		-	
	Mg <sup>++</sup>		-	
Ανιόντα	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>		250,00	
	Cl <sup>-</sup>		250,00	
	CN <sup>-</sup>		0,05	
Βαρέα μέταλλα & τοξικά στοιχεία	Fe		μg/l	200,00
	Cu			2000,00
	Zn			-
	Cd	5,00		
	Al	200,00		
	Ni	20,00		
	Mn	50,00		
	Pb	10,00		
	As	10,00		
	Cr	50,00		
	B	1000,00		
	Be	-		
	Bi	-		
	Co	-		
	Li	-		
Mo	-			



Παράμετρος		Μονάδες	Παραμετρική τιμή
	Tl		-
	Ti		-
	V		-
	Ba		-
	Se		10
	Sr		-
	Sb		5
	Hg		1
T.D.S		mg/l	-
T.S.S			-

## 1.6 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Τα όρια ποιότητας θαλασσιών υδάτων καθορίζονται από την Απόφαση Νομάρχη Χαλκιδικής υπ' αριθμ. 96400/85 (ΦΕΚ 573B/24-09-85) περί «όρων διάθεσης λυμάτων και υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής» (πρότυπα ποιότητας νερών κολύμβησης) όπως τροποποιήθηκε και ισχύει με την 01α/434/09 απόφαση (ΦΕΚ 719B/16-04-09). Επισημαίνεται ότι οι οριακές τιμές αναφέρονται και εδώ στη μέτρηση της εν διαλύσει συγκέντρωσης των μετάλλων.

**Πίνακας 1-6:** Όρια ποιότητας θαλάσσιων υδάτων στην Π.Ε. Χαλκιδικής μετά τη διάθεση υγρών αποβλήτων που προορίζονται για κολύμβηση

Παράμετροι	Μονάδα Μέτρησης	Ανώτατα Επιτρεπτά όρια
Αγωγιμότητα	μS/cm	
pH		6-8,5
BOD <sub>5</sub>	mg/L	7
COD	mg/L	35
Αμμωνιακά (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	2
Αργίλιο (Al)	μg/l	500
Άργυρος (Ag)	μg/l	50
Αρσενικό (As)	μg/l	500
Βάριο (Ba)	μg/l	500
Βόριο (B)	mg/L	5
Κάδμιο (Cd)	μg/l	200
Κυανιόντα (CN <sup>-</sup> )	μg/l	200
Μαγγάνιο (Mn)	μg/l	500
Μαγνήσιο (Mg)	mg/L	75
Μόλυβδος	μg/l	500
Νικέλιο	μg/l	100
Νιτρικά (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	20
Σελήνιο (Se)	μg/l	100
Σίδηρος	μg/l	1500
Υδράργυρος (Hg)	μg/l	5
Χαλκός	μg/l	100
Χρώμιο	μg/l	100
Ψευδάργυρος	μg/l	500
Χλωροφύλλη-α	μg/l	100
Ολικά Κολοβακτηριοειδή	/100mL	250
E.Coli	/100 mL	50

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

«Οδηγία εργασίας για τη δειγματοληψία των υπογείων νερών για τον προσδιορισμό ανόργανων παραμέτρων, οργανικών διαλυτών και φυτοφάρμακων, Δίκτυο Παρακολούθησης Υπογείων Νερών, Εφαρμογή Οδηγίας 2000/60/EK, Αθήνα, Νοέμβριος 2015», σελίδα 26 ([http://nmwn.ypeka.gr/sites/all/themes/bootstrap/pdfs/PROTOCOLS\\_GROUNDWATER.pdf](http://nmwn.ypeka.gr/sites/all/themes/bootstrap/pdfs/PROTOCOLS_GROUNDWATER.pdf))

W. Kahl and Kl.-F. Gärditz, Umweltrecht, 11. Aufl., München 2019, σελ. 330

## 2 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος **Όξινη Απορροή Μεταλλείων (ΟΑΜ)** είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την απορροή που παράγεται κατά τη διεργασία της φυσικής οξείδωσης θειούχων ορυκτών όταν εκτεθούν στην συνεργιστική δράση ύδατος και ατμοσφαιρικού οξυγόνου.

Η ΟΑΜ απαντάται συνήθως στα πολυμεταλλικά θειούχα μεταλλεία και στα ανθρακωρυχεία και λιγνιτωρυχεία. Η ΟΑΜ από πολυμεταλλικά θειούχα μεταλλεία περιέχει κυρίως θειϊκό οξύ και βαρέα μέταλλα. Αντίστοιχα, η ΟΑΜ από λιγνιτωρυχεία και ανθρακωρυχεία περιέχει οξύτητα και διαλυμένο σίδηρο και αργίλιο, αλλά χαρακτηρίζεται από χαμηλές περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα.

Οι κύριες πηγές παραγωγής ΟΑΜ είναι (βλ. **Παράρτημα II** με ενδεικτικές φωτογραφίες):

- Τα υπόγεια και επιφανειακά μεταλλευτικά έργα
- Τα εξορυκτικά απόβλητα, ήτοι τα απόβλητα που προκύπτουν από την εξόρυξη, κατεργασία και αποθήκευση θειούχων ορυκτών

Η μη ορθή περιβαλλοντική διαχείριση των εξορυκτικών αποβλήτων και των νερών που αποστραγγίζουν από τα μεταλλευτικά έργα και το μη ορθολογικό κλείσιμο και αποκατάσταση αυτών δύναται να οδηγήσει σε ανεξέλεγκτη γένεση ΟΑΜ με σοβαρές περιβαλλοντικές και κοινωνικοοικονομικές συνέπειες. Οι μηχανισμοί γένεσης της ΟΑΜ και οι επιπτώσεις που δύναται να επιφέρει στο φυσικό και κοινωνικοοικονομικό περιβάλλον παρουσιάζονται στην συνέχεια.

### 2.2 ΓΕΝΕΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

Στις πηγές γένεσης της ΟΑΜ περιλαμβάνονται αφ' ενός μεν τα θειούχα ορυκτά που έχουν τη δυνατότητα να παράγουν οξύτητα, αφ' ετέρου δε κάποια άλλα ορυκτά, μερικά από τα οποία έχουν τη δυνατότητα να καταναλώνουν την οξύτητα. Η γένεση της ΟΑΜ είναι το συνολικό αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν (Αδάμ και Γαζέα, 1994; Gazea et al., 1996; Kontopoulos et al., 1996; Κομνίτσας και Ξενίδης, 2001):

- **Παραγωγή θειικού οξέος** από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών η οποία λαμβάνει χώρα υπό την συνδυασμένη δράση του νερού και του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Οι εν λόγω αντιδράσεις είναι αυτοκαταλυόμενες, η δε ταχύτητά τους επιταχύνεται από τη δράση των θειο- και των σιδηρο- οξειδωτικών βακτηριδίων.
- **Εξουδετέρωση του παραχθέντος θειικού οξέος** από τα περιεχόμενα αλκαλικά ορυκτά τα οποία καταναλώνουν οξύτητα. Οι εν λόγω αντιδράσεις οδηγούν στην παραγωγή γύψου και υδροξειδίων των βαρέων μετάλλων, καθώς και οξυ-υδροξειδίων και άλλων ενώσεων.

Αν τα συστατικά που παράγουν οξύτητα (τα θειούχα) πλεονάζουν στοιχειομετρικά εκείνων που δύναται να καταναλώνουν οξύτητα (τα αλκαλικά), τότε η παραγόμενη απορροή θα είναι όξινη (ΟΑΜ).

Τα διαλύματα της ΟΑΜ έχουν χαρακτηριστικό καστανοκόκκινο χρώμα που οφείλεται στον τρισθενή σίδηρο. Αν περιέχουν δισθενή σίδηρο, μπορεί να έχουν γαλαζοπράσινο χρώμα, το οποίο με την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα και την οξείδωση του δισθενούς σε τρισθενή σίδηρο θα μετατραπεί σταδιακά σε καστανοκόκκινο. Επί πλέον, η ΟΑΜ δύναται να περιέχει εν αιωρήσει προϊόντα των αντιδράσεων καταβύθισης που να της προσδίδουν το χρώμα τους, όπως κόκκινο (οξυ-υδροξείδια τρισθενούς σιδήρου), λευκό (υδροξείδιο αργιλίου) κλπ. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στη γένεση της ΟΑΜ.

## 2.2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΞΕΟΣ

Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών επέρχεται μέσω μιας σειράς πολύπλοκων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με άμεσους ή έμμεσους, χημικούς ή βακτηριακούς μηχανισμούς. Ορισμένες αντιδράσεις παράγουν θειικό οξύ ενώ ορισμένες άλλες έχουν σαν αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση και κινητοποίηση βαρέων μετάλλων. Το κύριο ορυκτό που είναι υπεύθυνο για την παραγωγή οξύτητας είναι ο σιδηροπυρίτης  $\text{FeS}_2$  (Blowes et al., 2014).

### 2.2.1.1 Οξείδωση σιδηροπυρίτη

Ο σιδηροπυρίτης, όταν δεν βρίσκεται σε επαφή με νερό και οξυγόνο, είναι ένα σταθερό και αδιάλυτο ορυκτό (Evangelou, 1995). Όμως, όταν ο σιδηροπυρίτης εκτίθεται στην ταυτόχρονη επίδραση του νερού και του οξυγόνου, π.χ. στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα εξορυκτική δραστηριότητα, οξειδώνεται και διαλυτοποιείται (Blowes et al., 2003; Rimstidt and Vaughan, 2003; Keith and Vaughan, 2000; Lottermoser, 2007; Nordstrom, 2011; Singer and Stumm, 1970; Stumm and Morgan, 1996; Younger et al, 2002). Η αντίδραση περιλαμβάνει την ανοδική οξείδωση του ιόντος  $\text{S}_2^{2-}$ , όπου το θείο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα  $-1$ , σε θειική ρίζα,  $\text{SO}_4^{2-}$ , στην οποία το θείο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα  $+6$ :



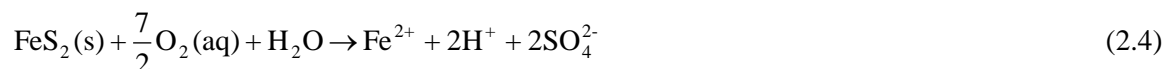
Η αντίδραση συνοδεύεται από καθοδική αναγωγή του διαλυμένου  $\text{O}_2$ :



Αθροίζοντας τις αντιδράσεις (2.1) και (2.2), προκύπτει η συνολική οξειδοαναγωγική (redox) αντίδραση:



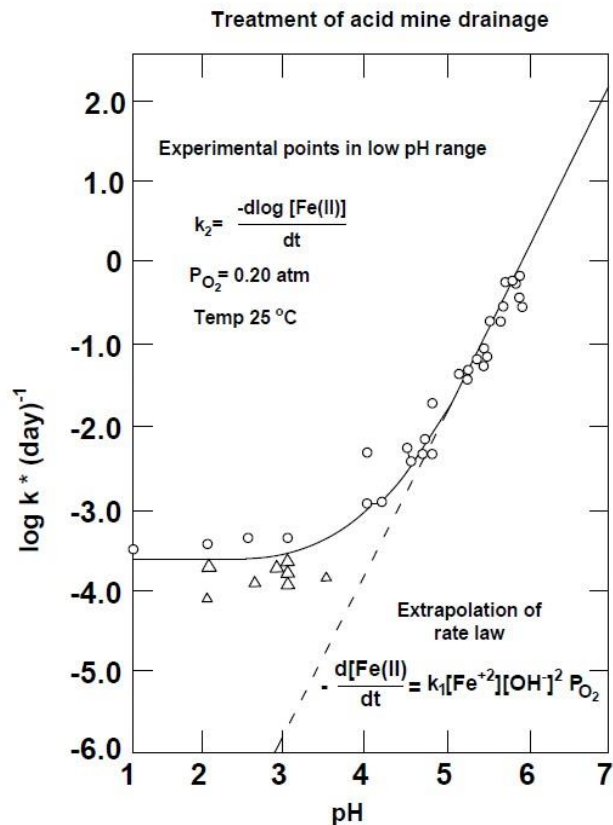
Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη γράφεται σαν:



Αυτή η αντίδραση παράγει δισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}^{2+}$ ) και οξύτητα πρωτονίων ( $\text{H}^+$ ). Αν διατηρηθεί το οξειδωτικό δυναμικό, θα επέλθει οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$  με κατανάλωση μέρους της οξύτητας που παρήχθη:



Η ταχύτητα της οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου συναρτήσει του pH δίδεται στο **Σχήμα 2-1** (Stumm and Lee, 1961; Singer and Stumm, 1970).



**Σχήμα 2-1:** Ταχύτητα οξειδωσης δισθενούς σιδήρου συναρτήσει του pH (Singer and Stumm, 1970)

Σε  $pH > 4,5$ , η ταχύτητα της αντίδρασης (2.5) εκφράζεται από την εξίσωση:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}][OH^-]^2 \cdot P_{O_2} \quad (pH > 4,5) \quad (2.6)$$

όπου  $k = 8,0 \times 10^{13} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  σε  $25^\circ\text{C}$ .

Στην περιοχή αυτή, η οξειδωση είναι δευτέρας τάξεως ως προς την ενεργότητα  $OH^-$ . Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι η χημική οξειδωση του  $Fe^{2+}$  σε  $Fe^{3+}$  είναι πολύ ταχύτερη σε ουδέτερο παρά σε όξινο pH υπό αβιοτικές συνθήκες, ήτοι απουσία βακτηριακής κατάλυσης.

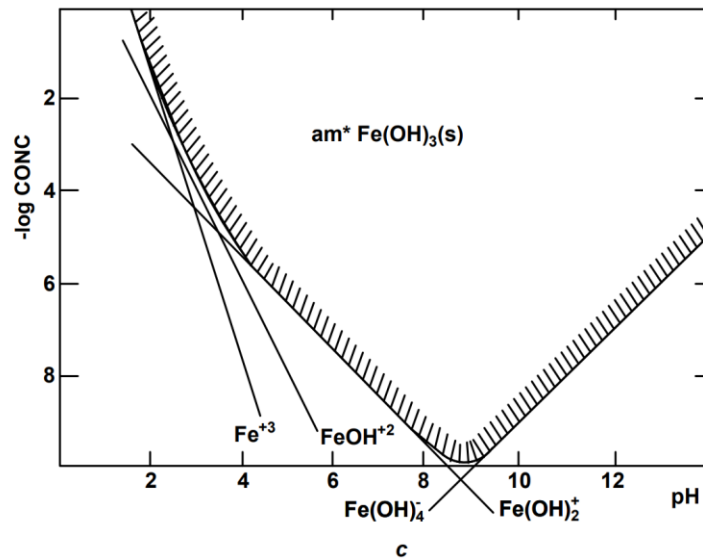
Σε  $pH < 3,5$  η αντίδραση (2.5) προχωρεί με (χημική) ταχύτητα ανεξάρτητη του pH:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k'[Fe^{2+}]P_{O_2} \quad (pH < 3,5) \quad (2.7)$$

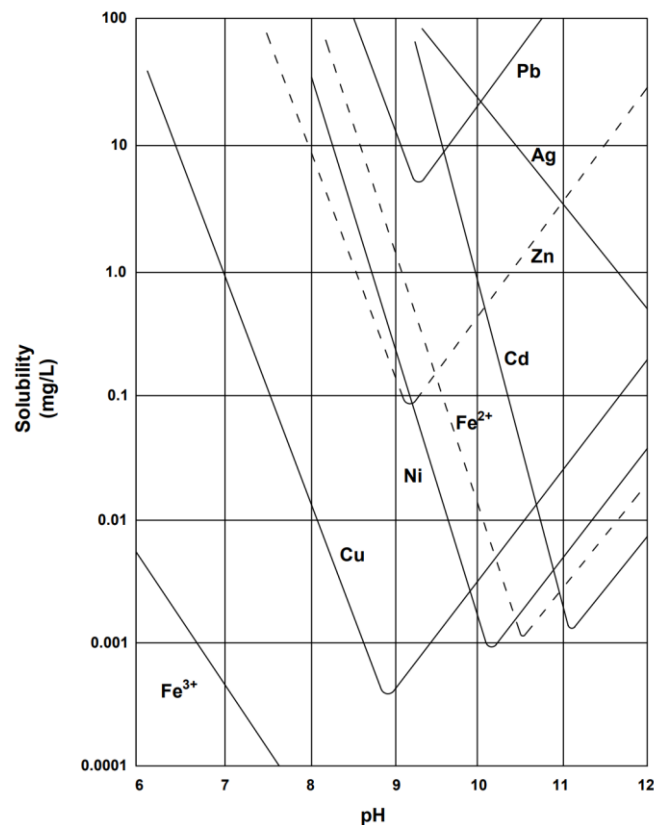
όπου  $k' = 1,0 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  σε  $25^\circ\text{C}$ .

Επομένως, στην όξινη περιοχή η ταχύτητα οξειδωσης του  $Fe^{2+}$  προς  $Fe^{3+}$  είναι εξαιρετικά αργή (χρόνος ημίσεως της τάξεως των 100 ημερών) και κατ' επέκταση εξαιρετικά αργή αναμένεται να είναι και η οξειδωση του σιδηροπυρίτη. Ωστόσο, στην όξινη περιοχή η ταχύτητα οξειδωσης του  $Fe^{2+}$  σε  $Fe^{3+}$  μπορεί να επιταχυνθεί κατά τάξεις μεγέθους από τη δράση των βακτηριδίων *Thiobacillus*.

Όσον αφορά τον τρισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}^{3+}$ ), αν το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι μεγαλύτερο του 3 (το οποίο ισχύει για τα αρχικά στάδια της αντίδρασης), ο  $\text{Fe}^{3+}$  θα υδρολυθεί και θα καταβυθισθεί σαν υδροξείδιο (μία αδιάλυτη ένωση σε  $\text{pH} > 3,5$ ) με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας (Σχήματα 2-2 και 2-3):

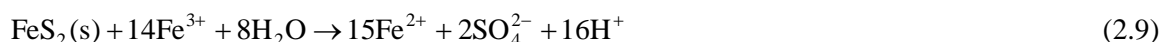


Σχήμα 2-2: Διάγραμμα διαλυτότητας  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Singer and Stumm, 1970)



Σχήμα 2-3: Διάγραμμα διαλυτότητας των υδροξειδίων των  $\text{Fe}^{3+}$ , Cu, Zn, Ni,  $\text{Fe}^{2+}$ , Pb, Cd και Ag συναρτήσει του pH (Conner, 1990)

Επίσης ο  $\text{Fe}^{3+}$  που παράγεται από την αντίδραση (2.5) θα οξειδώσει επί πλέον ποσότητα σιδηροπυρίτη κατά την έμμεση αντίδραση:



Ο παραγόμενος  $\text{Fe}^{2+}$  θα οξειδωθεί σε  $\text{Fe}^{3+}$  σύμφωνα με την αντίδραση (2.5) και θα καταστεί διαθέσιμος για περαιτέρω οξείδωση του σιδηροπυρίτη (αυτοκατάλυση).

Το οξειδωτικό μέσο για τις αντιδράσεις (2.4) και (2.5) είναι το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο,  $\text{O}_2(\text{aq})$ . Κατά την αντίδραση, κάθε ένα από τα δύο άτομα οξυγόνου ανάγεται από τη μηδενική στη  $-2$  οξειδωτική βαθμίδα, δίδοντας  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{OH}^-$  σε όξινα ή βασικά διαλύματα, αντίστοιχα. Η ημιαντίδραση που συμβαίνει σε όξινα διαλύματα είναι η (2.2), ενώ σε βασικά είναι η:



Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό είναι μικρή και ελέγχεται από την ισορροπία:



για την οποία η σταθερά ισορροπίας είναι η σταθερά του νόμου του Henry:

$$K_{\text{H},298} = \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{P_{\text{O}_2}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ atm}^{-1} \quad (2.12)$$

Αφού η μερική πίεση οξυγόνου στον ξηρό αέρα είναι 0,21 atm, έπεται ότι η διαλυτότητα  $\text{O}_2$  στο νερό σε  $25^\circ\text{C}$  είναι  $0,27 \text{ mmol l}^{-1}$  ή ισοδύναμα  $8,7 \text{ mg l}^{-1}$ . Επειδή η διαλυτότητα των αερίων στο νερό αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας, η διαλυτότητα  $\text{O}_2$  σε  $0^\circ\text{C}$  είναι 14,7 και σε  $35^\circ\text{C}$  είναι  $7,0 \text{ mg l}^{-1}$ . Γενικά η συγκέντρωση οξυγόνου σε φυσικά, μη ρυπασμένα επιφανειακά νερά είναι  $10 \text{ mg l}^{-1}$ .

### 2.2.1.2 Οξείδωση άλλων θειούχων ορυκτών

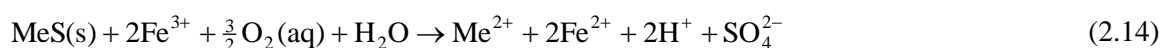
Συνήθως ο σιδηροπυρίτης είναι το θειούχο ορυκτό που απαντάται κατά κύριο λόγο, και ευθύνεται για τον κύριο όγκο του παραγόμενου οξέος. Ωστόσο, στη γένεση οξύτητας ή στον εμπλουτισμό της OAM με κατιόντα βαρέων μετάλλων συνεισφέρουν και άλλα θειούχα ορυκτά. Τα κυριότερα θειούχα ορυκτά που υπεισέρχονται κατά τον ένα ή τον άλλο τρόπο στην παραγωγή OAM δίνονται στον **Πίνακα 2-1**.



**Πίνακας 2-1:** Συνήθη θειούχα ορυκτά που συμβάλλουν στην γένεση OAM (Draft ARD Technical Guide 1989; INAP, 2014; Plumlee, 1999; Younger et al., 2002)

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Σιδηροπυρίτης	FeS <sub>2</sub>
Μαρκασίτης	FeS <sub>2</sub>
Πυρροτίτης	Fe <sub>1-x</sub> S
Σμυθίτης, Γρεϊγίτης	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Μακιναβίτης	FeS
Χαλκοπυρίτης	CuFeS <sub>2</sub>
Χαλκοσίνης	Cu <sub>2</sub> S
Βορνίτης	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>
Αρσеноπυρίτης	FeAsS
Ερυθρά σανδαράχη (Realgar)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Κίτρινη σανδαράχη (Orpiment)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Τετραεδρίτης	Cu <sub>12</sub> (Sb,As) <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Τεννενίτης	Cu <sub>12</sub> (Sb,As) <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Μολυβδαινίτης	MoS <sub>2</sub>
Σφαλερίτης	ZnS
Γαληνίτης	PbS
Κιννάβαρη	HgS
Κοβαλτίτης	CoAsS
Νικκολίτης	NiAs
Πεντλανδίτης	(Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>

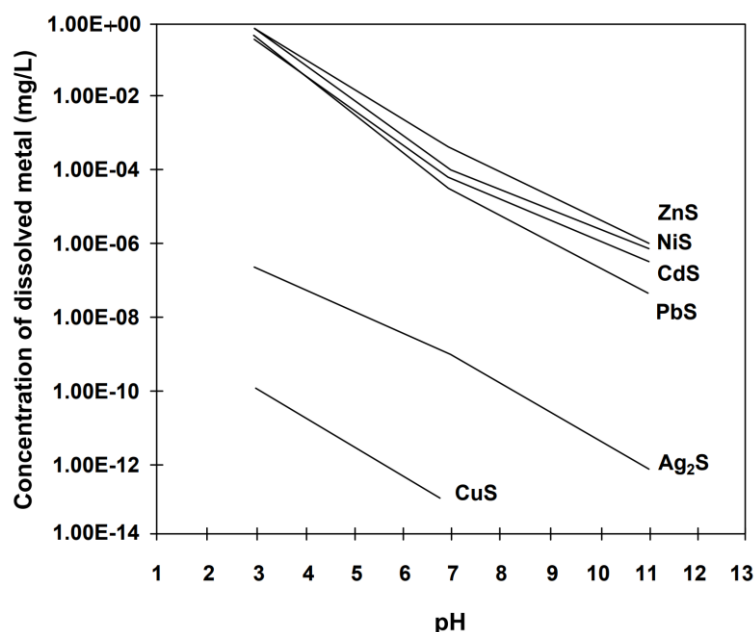
Θειούχα ορυκτά δισθενών μετάλλων, MeS, όπου Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, κ.α., οξειδώνονται άμεσα (από το O<sub>2</sub>) ή έμμεσα (από το Fe<sup>3+</sup>), δίδοντας τις αντίστοιχες θεικές ενώσεις (Kontopoulos, 1998; INAP, 2014):



Οι αντιδράσεις αυτές δεν παράγουν οξύτητα πρωτονίων (το H<sup>+</sup> που παράγεται από την αντίδραση (2.14) θα καταναλωθεί κατά την αντίδραση (2.5) για να αναγεννήσει Fe<sup>3+</sup>), εκτός αν το ιόν Me<sup>2+</sup> υδρολυθεί:

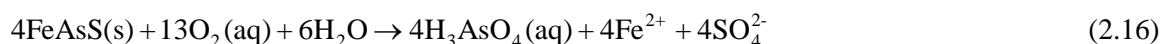


Όσον αφορά τα ιόντα των Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> και Ni<sup>2+</sup>, η διαλυτότητά τους είναι σχετικά υψηλή στην περιοχή pH μεταξύ 4,5 και 7,5 (βλ. **Σχήμα 2-4**), και δεν αναμένεται να υδρολυθούν σε σημαντικό βαθμό και κατά συνέπεια δεν θα παραχθεί οξύτητα. Ωστόσο, θα συνεισφέρουν στη φόρτιση του διαλύματος με βαρέα μέταλλα. Όσον αφορά τον Cu<sup>2+</sup>, θα καταβυθιστεί σαν Cu(OH)<sub>2</sub> σε pH 5–6, παράγοντας οξύτητα. Όσον αφορά τον Pb, θα σχηματίσει αδιάλυτο PbSO<sub>4</sub>.

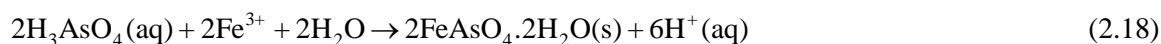


**Σχήμα 2-4:** Διαλυτότητα θειούχων ενώσεων των μετάλλων συναρτήσει του pH (US EPA, 1985).

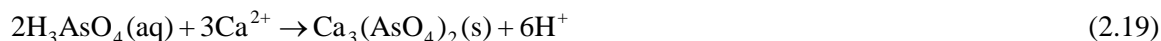
Όσον αφορά τον αρσеноυριτή (FeAsS), θα οξειδωθεί άμεσα ή έμμεσα (Komnitsas et al., 1995; McGuire et al., 2001):



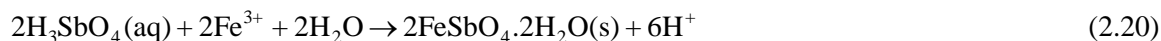
Στις παραπάνω αντιδράσεις, το διαλυμένο As παρίσταται σαν πεντασθενές σε μη διασπώμενη μορφή, ως  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ . Στην πράξη απαντά σαν μερικώς ιονισμένο  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-(\text{aq})$ . Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι η έμμεση ή άμεση οξείδωση του αρσеноυριτή μπορεί αντί για πεντασθενές να δώσει τρισθενές αρσενικό, ως  $\text{HAsO}_2(\text{aq})$  ή  $\text{AsO}_2^-(\text{aq})$ . Σε  $\text{pH} > 3$  θα καταβυθιστεί αρσενικός σίδηρος,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ή βασικός αρσενικός σίδηρος,  $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Επίσης είναι δυνατή η καταβύθιση του αρσενικού με ασβέστη:



Με αντίστοιχες αντιδράσεις καταβυθίζονται και τα ιόντα αντιμονίου:



### 2.2.2 ΑΝΤΙΑΡΑΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Συνήθως μαζί με τα θειούχα ορυκτά, συνυπάρχουν και ορυκτά που καταναλώνουν οξύτητα (βασικά ορυκτά), όπως ανθρακικά, αργιλοπυριτικά, κλπ. Στον **Πίνακα 2-2** δίδονται τα συνήθη βασικά ορυκτά. Τα ορυκτά αυτά αντιδρούν και εξουδετερώνουν το παραγόμενο από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών οξύ.

**Πίνακας 2-2:** Συνήθη ορυκτά που καταναλώνουν οξύτητα και τα χαρακτηριστικά εξουδετέρωσής τους

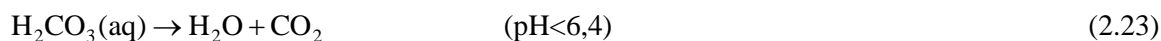
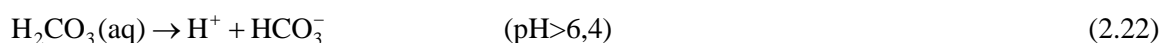
Ορυκτό	Χημικός τύπος	Δυναμικό κατανάλωσης οξέος <sup>1</sup>	ρυθμιστικό pH
Ασβεστίτης	CaCO <sub>3</sub>	100	5,5 – 6,9
Αραγωνίτης	CaCO <sub>3</sub>	100	5,5 – 6,9
Σιδερίτης	FeCO <sub>3</sub>	116	5,1 – 6,0
Μαγνησίτης	MgCO <sub>3</sub>	84	
Ροδοχρωσίτης	MnCO <sub>3</sub>	115	
Βιδερίτης	BaCO <sub>3</sub>	196	
Ανκερίτης	CaCO <sub>3</sub> . FeCO <sub>3</sub>	108	
Δολομίτης	CaCO <sub>3</sub> . MgCO <sub>3</sub>	92	
Μαλαχίτης	CuCO <sub>3</sub> . Cu(OH) <sub>2</sub>	74	5,1 – 6,0
Γιββσίτης	Al(OH) <sub>3</sub>	26	4,3 – 3,7
Λειμωνίτης	FeOOH	89	3,0 – 3,7
Γκαϊτίτης	FeOOH	89	3,0 – 3,7
Μαγγανίτης	MnOOH	88	
Βρουκίτης	Mg(OH) <sub>3</sub>	29	

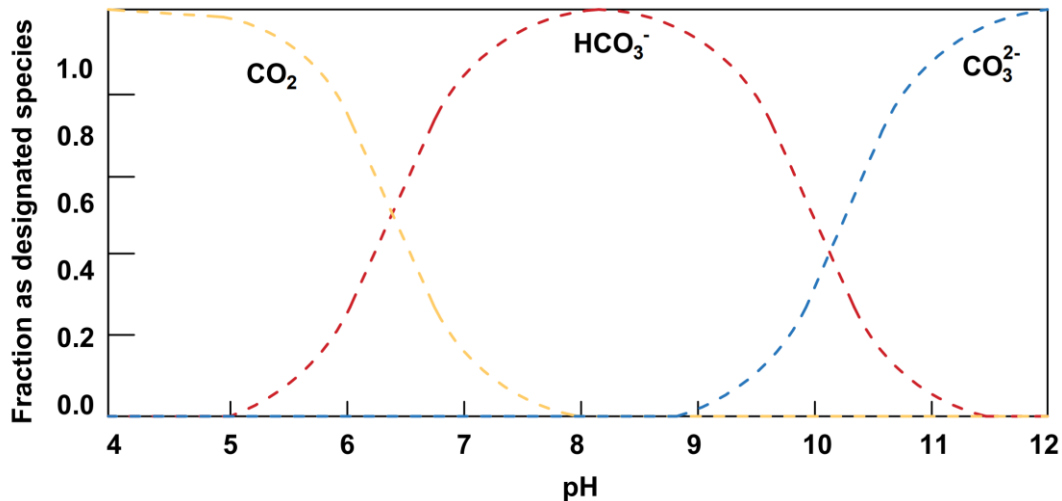
<sup>1</sup> Το δυναμικό κατανάλωσης οξέος εκφράζεται σαν το βάρος (g) του ορυκτού που απαιτείται για να επιτευχθεί αποτέλεσμα ισοδύναμο με 100g ασβεστίτη

Το πλέον σύνηθες βασικό ορυκτό είναι ο ασβεστίτης (CaCO<sub>3</sub>), ο οποίος αντιδρά με τα υδρογονοϊόντα σύμφωνα με την ακόλουθη τυπική αντίδραση:



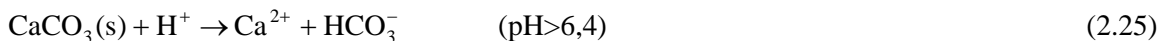
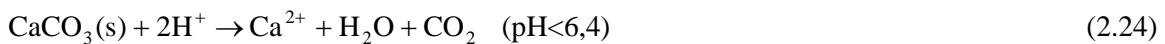
Στην παραπάνω αντίδραση (2.21) ο τύπος H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει οποιαδήποτε μορφή ανθρακικού στο διάλυμα, ήτοι CO<sub>2</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Η κατανομή των μορφών αυτών στο διάλυμα είναι συνάρτηση του pH και όπως φαίνεται από το **Σχήμα 2-5**, το CO<sub>2</sub>(aq) είναι η σταθερή μορφή για pH < 5 και το HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> για pH μεταξύ 7,5 και 9. Επομένως το H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) δίσταται συναρτήσει του pH σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





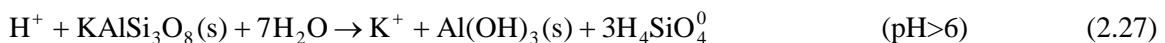
**Σχήμα 2-5:** Διάγραμμα κατανομής μορφών H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH (Manahan, 2000).

Συνδυάζοντας τις αντιδράσεις (2.21), (2.22) και (2.23), η ολική αντίδραση εξουδετέρωσης οξέος με ασβεστίτη γράφεται:

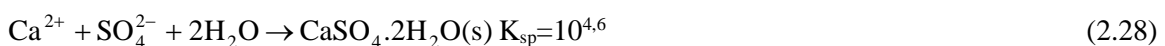


Από τις αντιδράσεις αυτές προκύπτει ότι απαιτείται διπλάσια ποσότητα ασβεστίτη για να εξουδετερώσει μία συγκεκριμένη ποσότητα οξέος σε ουδέτερο (pH > 6,4) παρά σε ελαφρά όξινο (pH < 6,4) επίπεδο.

Ομοίως, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως π.χ. ο K-άστριος, θα καταναλώσουν οξύ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



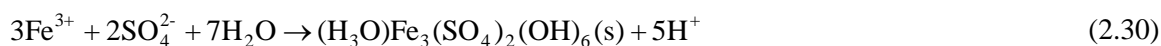
Κατά την εξέλιξη των αντιδράσεων εξουδετέρωσης, και καθώς το pH αυξάνει, τα βαρέα μέταλλα θα καταβυθιστούν σαν υδροξείδια (π.χ. αντιδράσεις 2.8, 2.15), παράγοντας οξύτητα. Επίσης θα καταβυθιστεί γύψος όταν σημειωθεί υπέρβαση του γινομένου διαλυτότητάς της:



Με βάση το γινόμενο διαλυτότητας, η διαλυτότητα της γύψου υπολογίζεται σε 0,86 g/l<sup>-1</sup>. Όμως, αν ληφθούν υπ' όψη τα διαλυμένα σύμπλοκα και γίνει διόρθωση για την ενεργότητα, η διαλυτότητα του CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O υπολογίζεται σε 3,15 g/l στους 25°C (Appelo and Postma, 1996).

### 2.2.3 ΑΛΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

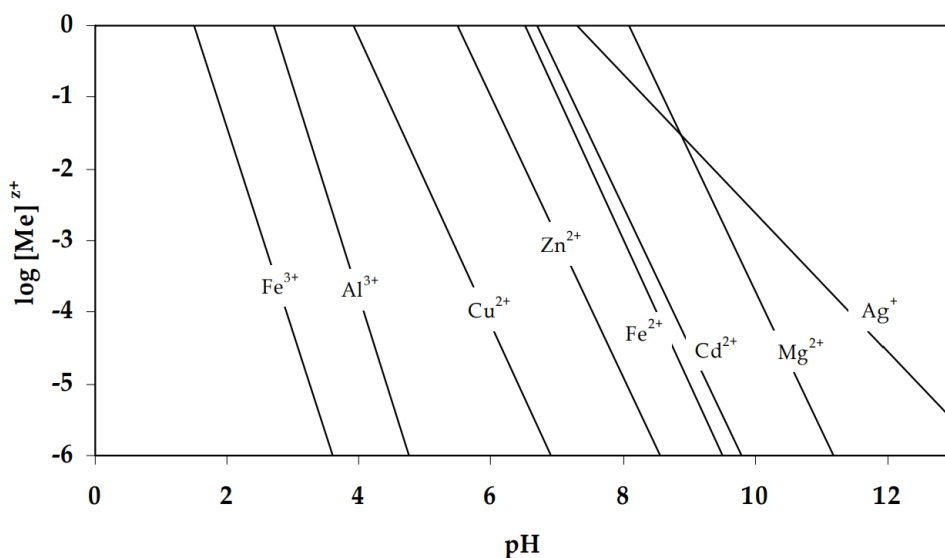
Σε χαμηλό pH, μπορεί να λάβουν χώρα και άλλες αντιδράσεις καταβύθισης, με κυρίαρχες αυτές που περιλαμβάνουν τον τρισθενή σίδηρο. Αυτές οι αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό βασικών θειικών αλάτων ή ζαροσίτη:



Τέλος, έχουν αναφερθεί και άλλα προϊόντα καταβύθισης, όπως άλατα της μορφής  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (όπως ροζενίτης,  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , μελαντερίτης,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , κλπ.)

## 2.2.4 ΟΞΥΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΟΑΜ

Ως *οξύτητα* ορίζεται η στοιχειομετρική ικανότητα του ύδατος να εξουδετερώνει υδροξυλιόντα ( $\text{OH}^-$ ). Στην ΟΑΜ απαντώνται δύο είδη οξύτητας: *Η οξύτητα πρωτονίων*, που συνδέεται με την περιεκτικότητα της ΟΑΜ σε  $\text{H}^+$ , και η *οξύτητα μεταλλικών ιόντων* (ή *μεταλλική ή ορυκτή οξύτητα*), που συνδέεται με τα διαλυμένα ιόντα μετάλλων. Τα ιόντα μετάλλων θεωρούνται όξινα γιατί μπορεί να υδρολυθούν (αντιδράσεις 2.8, 2.15) παράγοντας  $\text{H}^+$ . Η ολική οξύτητα προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με βάση μέχρι το σημείο φαινολοφθαλεΐνης (pH 8,2). Η μεταλλική οξύτητα συνήθως προσδιορίζεται με τιτλοδότηση μέχρι το σημείο πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (pH 4,3). Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η τιτλοδότηση μέχρι pH 4,3 προσμετρά μόνο την μεταλλική οξύτητα που συνδέεται με το  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Al}^{3+}$ , καθώς τα λοιπά μεταλλικά ιόντα παραμένουν εν διαλύσει (βλ. **Σχήμα 2-2 και 2-6**). Απαιτείται τιτλοδότηση σε υψηλότερο pH για να προσδιορισθεί η μεταλλική οξύτητα που συνδέεται και με τα λοιπά ιόντα.



**Σχήμα 2-6:** Διαλυτότητα υδροξειδίων των μετάλλων συναρτήσει του pH (Conner, 1990).

*Αλκαλικότητα* ορίζεται η στοιχειομετρική ικανότητα του ύδατος να εξουδετερώνει πρωτόνια ( $\text{H}^+$ ). Η κύρια πηγή αλκαλικότητας στα νερά των μεταλλείων είναι το  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ , που μπορεί να υπάρχει σαν  $\text{CO}_2(\text{aq})$  ή  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  ή  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ , βλέπε **Σχήμα 2-5**. Η αλκαλικότητα συνήθως εκφράζεται σαν *αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης*, που αντιστοιχεί σε εξουδετέρωση με οξύ μέχρι το σημείο φαινολοφθαλεΐνης (pH 8,2), όπου το  $\text{HCO}_3^-$  είναι το επικρατούν είδος, και *ολική αλκαλικότητα*, που προσδιορίζεται με εξουδετέρωση με οξύ μέχρι το σημείο πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (pH 4,3), όπου τόσο το  $\text{HCO}_3^-$  όσο και το  $\text{CO}_3^{2-}$  έχουν μετατραπεί σε  $\text{CO}_2$ .

Η αλκαλικότητα και η οξύτητα δεν είναι όροι που αποκλείουν ο ένας τον άλλον. Όξινα νερά μεταλλείων με  $\text{pH} > 4,5$  μπορεί να περιέχουν και οξύτητα και αλκαλικότητα.

Η οξύτητα και η αλκαλικότητα συνήθως εκφράζονται σε ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

## 2.2.5 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ

Οι βακτηριακοί μηχανισμοί οξείδωσης του σιδηροπυρίτη είναι πολύ σημαντικοί, ιδιαίτερα σε τιμές  $\text{pH} < 4$ . Τα βακτηρίδια που είναι σημαντικά στην οξείδωση του σιδηροπυρίτη ανήκουν στα γένη *Thiobacillus* και *Leptospirillum* (Blowes et al., 2003; Johnson and Hallberg, 2005; Ταξιάρχου, 1991; Nordstrom and Southan, 1997; Singer and Stumm, 1970).

Το γένος *Thiobacillus* περιλαμβάνει τα είδη *Thiobacillus ferrooxidans* (*Th. f.*), που είναι ο συνηθέστερος μικροοργανισμός που συμμετέχει στην οξείδωση των θειούχων ενώσεων και είναι ικανός να οξειδώσει  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^0$  και θειούχες ενώσεις, καθώς και άλλες ανηγμένες ανόργανες ενώσεις του S σε θειικά. Το είδος *Thiobacillus thiooxidans* (*Th. th.*) ανευρίσκεται επίσης συχνά. Μπορεί να οξειδώσει το  $\text{S}^0$  και θειούχο θείο σε θειικά, αλλά, σε αντίθεση με το *Th. f.*, δεν μπορεί να οξειδώσει το  $\text{Fe}^{2+}$ .

Το γένος *Leptospirillum* περιλαμβάνει το είδος *Leptospirillum ferrooxidans* (*L. f.*) το οποίο συμμετέχει συνήθως σε κοινές αποικίες με το *Th. f.*

Τα παραπάνω γένη είναι αυτότροφα οξύφιλα βακτηρίδια ενεργά σε  $\text{pH}$  1,4–4 και θερμοκρασίες 5–35 °C, με βέλτιστες συνθήκες  $\text{pH}=2$  και θερμοκρασία 30–35°C.

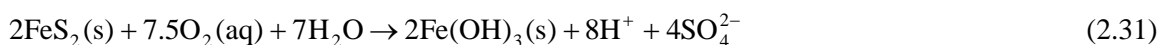
Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη από τα βακτηρίδια αυτά μπορεί να γίνει με άμεσο ή έμμεσο μηχανισμό (Sand et al., 2001; Tributsch, 2001). Ο άμεσος μηχανισμός προϋποθέτει φυσική επαφή μεταξύ των βακτηριδίων και του σιδηροπυρίτη. Ο έμμεσος μηχανισμός δεν προϋποθέτει άμεση επαφή. Επομένως ο έμμεσος μηχανισμός ευθύνεται μόνο για την οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$ , στην υδατική φάση. Το παραγόμενο  $\text{Fe}^{3+}$  στη συνέχεια οξειδώνει τον σιδηροπυρίτη έμμεσα κατά την αντίδραση (2.9). Οι Nyavor, Egiebor and Fedorak (1996) μελέτησαν τους εν λόγω μηχανισμούς και συμπεράναν ότι ο κυρίαρχος και πιθανώς ο μόνος ενεργός μηχανισμός είναι η έμμεση βακτηριακή οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$ , το οποίο στη συνέχεια οξειδώνει τον σιδηροπυρίτη παράγοντας  $\text{Fe}^{2+}$  και οξύτητα σε μία επαναλαμβανόμενη κυκλική διεργασία.

## 2.2.6 ΣΤΑΔΙΑ ΓΕΝΕΣΗΣ OAM

Από τα ανωτέρω προκύπτει σαφώς ότι η γένεση της OAM περιγράφεται μέσω μιας σειράς πολύπλοκων και αλληλεξαρτώμενων χημικών αντιδράσεων που γίνονται μέσω χημικών και βακτηριακών μηχανισμών και εξαρτώνται από την ενεργότητα των βακτηριδίων, το  $\text{pH}$  και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) του διαλύματος (Kleinmann et al., 1981).

Η γένεση της OAM μπορεί να διακριθεί σε τρία στάδια (INAP, 2014; Rimstidt and Vaughan, 2014; Salomons, 1995; Singer and Stumm, 1970; Κορνίτσας και Ξενίδης, 2001):

Το *πρώτο στάδιο* αρχίζει σε ουδέτερο  $\text{pH}$  και τελειώνει σε  $\text{pH}$  περίπου 4,5. Στο στάδιο αυτό η οξείδωση του σιδηροπυρίτη, αντίδραση (2.4), καθώς και η οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$ , αντίδραση (2.5), συμβαίνουν με χημικούς μηχανισμούς. Σε αυτή την περιοχή  $\text{pH}$  η διαλυτότητα του  $\text{Fe}^{3+}$  είναι περιορισμένη, γι' αυτό καταβυθίζεται  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (αντίδραση 2.8). Επομένως στο στάδιο αυτό, η συνολική αντίδραση οξείδωσης σιδηροπυρίτη – γένεσης οξύτητας γράφεται ως:



Εξ αιτίας της περιορισμένης διαθεσιμότητας  $\text{Fe}^{3+}$ , η έμμεση αντίδραση (2.9) δεν είναι σημαντική στο στάδιο αυτό. Το παραγόμενο οξύ θα καταναλωθεί με τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης όσο υπάρχουν διαθέσιμα βασικά ορυκτά. Μόλις αυτά καταναλωθούν (ή καταστούν ανενεργά π.χ. λόγω επικαθήσεων από προϊόντα εξουδετέρωσης) το  $\text{pH}$  θα ελαττωθεί, αλλά η ταχύτητα μείωσής του είναι μέτρια λόγω της μεγάλης μείωσης της ταχύτητας της αντίδρασης (2.5).

Το *δεύτερο στάδιο* αρχίζει σε τιμές pH γύρω στο 4,5 και σταματά στο 2,5. Καθώς η ταχύτητα της χημικής οξειδωσης του  $Fe^{2+}$  μειώνεται δραστικά κατά το τέλος του σταδίου 1, η βακτηριακή οξειδωση μέσω του *Thiobacillus ferrooxidans* επικρατεί, επιτρέποντας τις αντιδράσεις (2.5) και (2.9) να εξελιχθούν με ταχείς ρυθμούς. Η οξειδωση του σιδηροπυρίτη γίνεται τόσο χημικά όσο και μέσω βακτηριακών μηχανισμών. Σε τιμές  $pH < 3$ , η διαλυτότητα του  $Fe^{3+}$  αυξάνει σημαντικά και παύει η καταβύθισή του σαν  $Fe(OH)_3$  (αντίδραση 2.8). Επομένως η ενεργότητα του  $Fe^{3+}$  στο διάλυμα αυξάνει σημαντικά και αυτό έχει σαν συνέπεια την επιτάχυνση του ρυθμού των έμμεσων αντιδράσεων οξειδωσης (π.χ. αντίδραση 2.9).

Το *τρίτο στάδιο* της διεργασίας αρχίζει όταν η ενεργότητα του  $Fe^{3+}$  αποκτήσει υψηλές τιμές, σε pH περίπου 2,5, οπότε η καταβύθιση του  $Fe(OH)_3$  ουσιαστικά σταματά. Το  $Fe^{3+}$  είναι τώρα το κύριο οξειδωτικό που προωθεί την οξειδωση του σιδηροπυρίτη κατά την αντίδραση (2.9). Η αντίδραση προχωρεί με ρυθμό που προσδιορίζεται ολοκληρωτικά από την ενεργότητα του *Thiobacillus ferrooxidans* και αυτή η αντίδραση καθίσταται τώρα το βραδύτερο στάδιο της όλης διεργασίας. Επί πλέον, το  $Fe^{3+}$  προωθεί την οξειδωση και των άλλων θειούχων ορυκτών, όπως του γαληνίτη, χαλκοπυρίτη, χαλκοσίτη και σφαλερίτη κατά την αντίδραση (2.14). Αν και η οξειδωση των ορυκτών αυτών δεν παράγει οξύ, ωστόσο συμβάλλει στον εμπλουτισμό του διαλύματος με βαρέα μέταλλα, επιβαρύνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της OAM. Το συνολικό αποτέλεσμα του σταδίου 3 είναι η παραγωγή πολύ όξινων υδάτων με  $pH < 2,5$ , και με σημαντικά φορτία θειικών ιόντων και ιόντων βαρέων μετάλλων.

Οι βακτηριακοί μηχανισμοί οξειδωσης είναι πολύ σημαντικοί κατά τα στάδια 2 και 3. Έχει αναφερθεί ότι ο *Thiobacillus ferrooxidans* μπορεί να επιταχύνει την ταχύτητα της αντίδρασης (2.5) κατά  $10^6$  φορές (Singer and Stumm, 1970; Nordstrom and Southam, 1997; Younger et al, 2002), αν και στα πραγματικά συστήματα, έχει παρατηρηθεί επιτάχυνση μέχρι 5 φορές. Οι μικροβιακοί μηχανισμοί στην OAM κάνουν τη συνολική κινητική εξαιρετικά πολύπλοκη και δύσκολα αναπαραγωγίσιμη σε εργαστηριακές συνθήκες.

Κατά το τρίτο στάδιο, οι χημικές και βακτηριακές δράσεις που ευθύνονται για την οξειδωση των θειούχων ορυκτών γίνονται αυτοκαταλυόμενες. Γι' αυτό, όταν αναπτυχθεί η OAM, το πρόβλημα τείνει να επιδεινωθεί και είναι εξαιρετικά δύσκολο να ανασταλεί.

### 2.2.7 ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΗΣ OAM

Μετά τη γένεση στο μικροπεριβάλλον των πηγών, η OAM τείνει να μεταναστεύσει από τις πηγές προς το περιβάλλον. Ουσιαστικά ο όρος OAM αναφέρεται στην κυριολεξία σε όξινα νερά που μεταναστεύουν από τις πηγές προς τους αποδέκτες. Κατά την πορεία της, η OAM θα έλθει σε επαφή με το περιβάλλον οικοσύστημα και θα συμμετάσχει σε μία σειρά χημικών και φυσικοχημικών αντιδράσεων.

Το σημαντικότερο φαινόμενο που θα λάβει χώρα κατά την μετανάστευση της OAM είναι η *αύξηση του pH*, που επέρχεται είτε λόγω αραίωσης από την ανάμιξη με επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα, ή μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης όταν θα έρθει σε επαφή με βασικά πετρώματα. Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης θα παράγουν γύψο (αντίδραση 2.28). Η αύξηση του pH έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση υδροξειδίων βαρέων μετάλλων, όπως  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Cu(OH)_2$ , και πιθανώς, αν το pH φθάσει σε υψηλές τιμές,  $Zn(OH)_2$  και  $Cd(OH)_2$ . Μπορεί επίσης να καταβυθιστούν οξυ-υδροξείδια, όπως  $FeOOH$ , βασικά θειικά άλατα (αντίδραση 2.29) και άλλα σύνθετα άλατα, όπως ζαροσίτης (αντίδραση 2.30) και αρσενικά άλατα (αντίδραση 2.18). Καταβύθιση των μεταλλικών ιόντων υπό μορφή ανθρακικών αλάτων είναι επίσης δυνατή, αν το σύστημα περιέχει υψηλή αλκαλικότητα στη μορφή  $HCO_3^-$  (βλ. αντίδραση 2.22). Ένα μέρος των ιζημάτων αποτίθεται κατά μήκος της ροής και το υπόλοιπο παραμένει εν αιωρήσει στο ρεύμα. Έτσι προκαλείται χρωματισμός της κοίτης και του ρεύματος ανάλογος με το χρώμα των ιζημάτων.

Άλλα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την μετανάστευση της OAM περιλαμβάνουν:

- Προσρόφιση των ιόντων των βαρέων μετάλλων στις επιφάνειες ορυκτών, στην άργιλο των εδαφών καθώς και στις επιφάνειες του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  και του ζαροσίτη που σχηματίζονται κατά την εξουδετέρωση της ΟΑΜ.
- Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής.
- Συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων από τα χουμικά συστατικά του εδάφους.
- Καταβύθιση μεταλλικών ιόντων υπό μορφή αδιάλυτων θειούχων ενώσεων όταν έλθουν σε επαφή με ιόντα  $\text{S}^{2-}$  που παράγονται από τη δράση θεικοαναγωγικών βακτηριδίων επί των ριζών  $\text{SO}_4^{2-}$  κάτω από αναγωγικές συνθήκες.

Μια άλλη οδός μετανάστευσης της ΟΑΜ, που ισχύει μόνο στις περιπτώσεις που αυτή περικλείεται στους πόρους λεπτομερών αποβλήτων εμπλουτισμού, είναι η αναρρίχηση στην επιφάνεια μέσω του τριχοειδούς φαινομένου (Ritcey, 1989). Στην περίπτωση αυτή, εξάτμιση του νερού στην επιφάνεια προκαλεί καταβύθιση των διαλυμένων αλάτων, τα οποία έτσι σχηματίζουν εξανθήματα. Δημιουργείται με τον τρόπο αυτό στην επιφάνεια των σωρών αποβλήτων ποικιλία αλάτων, όπως υδροξείδιο του  $\text{Fe}^{3+}$ , ζαροσίτες, αλουνίτες, γύψος κλπ, ανάλογα με τη σύσταση του όξινου νερού.

### 2.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΟΑΜ. ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

Η ΟΑΜ που μεταναστεύει από τις πηγές μέσω των οδών μετανάστευσης καταλήγει στον τελικό αποδέκτη, που μπορεί να είναι είτε ένα φυσικό σώμα ύδατος (ρυάκι, ποταμός, λίμνη, υπόγεια νερά, θάλασσα) είτε το έδαφος. Αυτό προκαλεί ρύπανση των υδάτων με υψηλά φορτία θεικών, οξύτητας πρωτονίων, και μεταλλικών ιόντων. Σε εδάφη που δέχονται ΟΑΜ προκαλείται αύξηση της οξύτητας και της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, ενίοτε σε εξαιρετικά υψηλά επίπεδα.

Επισημαίνεται ότι οι πηγές της ΟΑΜ δύναται να παραμείνουν ενεργές για δεκάδες ή και εκατοντάδες χρόνια μετά την παύση της εξορυκτικής δραστηριότητας εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για το κλείσιμο και την αποκατάσταση των μεταλλευτικών έργων και των χώρων απόθεσης των εξορυκτικών αποβλήτων. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι ο ρυθμός οξειδωσης ενός θειούχου σωρού απορριμμάτων στο μεταλλείο Rum Jungle Mine της Αυστραλίας ελέγχεται από το ρυθμό παροχής οξυγόνου στις θέσεις οξειδωσης μέσα στο σωρό, και ότι ο ρυθμός οξειδωσης, άρα και ο ρυθμός γένεσης οξέος ελαττώνεται βαθμιαία συναρτήσει του χρόνου, αλλά η ελάττωση μετά τα πρώτα 20 έτη είναι μικρή και ο σωρός θα παραμείνει ενεργή πηγή ΟΑΜ για μερικές εκατοντάδες χρόνια (Harries and Ritchie, 1990).

Από τις πηγές αλλά και τους τελικούς αποδέκτες της ρύπανσης (ύδατα, εδάφη), τα τοξικά στοιχεία θα οδεύσουν προς τα ζώα και τον άνθρωπο μέσω μιας σειράς οδών έκθεσης, που περιλαμβάνουν κατάποση, εισπνοή και δερματική επαφή με επιβαρυνμένα σωματίδια καθώς και πρόσληψη τοξικών στοιχείων μέσω κατανάλωσης ύδατος, γεωργικών προϊόντων ή κρέατος που έχει επιβαρυνθεί.

Εξ' αιτίας των παραπάνω σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, οι οποίες έχουν περιγραφεί ήδη από τον 16<sup>ο</sup> αιώνα από τον Agricola (1556), πρέπει η σύγχρονη μεταλλευτική να διενεργείται με βάση τις αρχές της «αειφόρου ανάπτυξης». Αυτή ορίζεται ως η πολιτική ή η στρατηγική που προσανατολίζεται προς μια θετική οικονομική ανάπτυξη και κοινωνική πρόοδο χωρίς βλάβη προς το οικοσύστημα και τους φυσικούς πόρους. Η αειφόρος ανάπτυξη επομένως καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να θέτει σε κίνδυνο τη δυνατότητα των επομένων γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες.

Στις «Οδηγίες για τη Μεταλλευτική και Περιβάλλον» της διάσκεψης του Βερολίνου (Steinhage, 1997) γίνεται μνεία των παρακάτω:



- Η Παγκόσμια και μακροπρόθεσμη οικονομική ανάπτυξη μπορεί να επιτευχθεί μέσω της πολιτικής της αειφόρου ανάπτυξης.
- Η Αειφόρος ανάπτυξη περιλαμβάνει μέτρα οικονομικά, κοινωνικά, πολιτιστικά και προστασίας περιβάλλοντος.
- Τα κοιτάσματα μεταλλευμάτων σχηματίστηκαν σε συγκεκριμένες θέσεις του φλοιού της γης και εκεί μόνο μπορούν να εκμεταλλευτούν.
- Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων είναι σημαντική για την κάλυψη υλικών, οικονομικών και κοινωνικών αναγκών της κοινωνίας, ιδιαίτερα δε των αναπτυσσόμενων χωρών.
- Η αειφόρος εκμετάλλευση απαιτεί προσεκτικό περιβαλλοντικό σχεδιασμό και εφαρμογή σε όλα τα στάδια, από την μεταλλευτική έρευνα, εκμετάλλευση, κατεργασία μέχρι και την περιβαλλοντικά αποδεκτή διαχείριση των απορριμμάτων και αποβλήτων και την τελική ανάπλαση.

Από τα παραπάνω είναι σαφές ότι η ορθή περιβαλλοντική διαχείριση σε πολυμεταλλικά θειούχα μεταλλεία, λιγνιτωρυχεία και ανθρακωρυχεία απαιτεί τα κατάλληλα εργαλεία για την πρόβλεψη του δυναμικού γένεσης ΟΑΜ καθώς και τις κατάλληλες τεχνολογίες - μεθόδους για τον έλεγχο και την αντιμετώπιση της ΟΑΜ, τόσο προληπτική όσο και κατασταλτική.

## 2.4 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΟΑΜ

Η ΟΑΜ αποτελεί ίσως το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο αντιμετωπίζει η μεταλλευτική βιομηχανία σήμερα.

Οι μέθοδοι αντιμετώπισης του φαινομένου της ΟΑΜ κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

1. *Πρωτογενείς ή προληπτικές*, που στοχεύουν στην αποφυγή γένεσης οξύτητας,
2. *Δευτερογενείς ή μέθοδοι απομόνωσης*, που στοχεύουν στην παρεμπόδιση της μετανάστευσης της ΟΑΜ από τις πηγές προς το οικοσύστημα.
3. *Τριτογενείς ή κατασταλτικές* μέθοδοι, που στοχεύουν στη συλλογή και κατεργασία της ΟΑΜ.

Όπως προαναφέρθηκε, η γένεση της ΟΑΜ περιλαμβάνει τρία στάδια. Όταν η γένεση φθάσει στο τρίτο στάδιο, ήτοι έχουν δημιουργηθεί πηγές οι οποίες βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο παραγωγής οξύτητας και δεν μπορούν να καταστούν ανενεργές, το μόνο που μπορεί να γίνει είναι η συλλογή και η κατεργασία της ΟΑΜ σε κατάλληλες εγκαταστάσεις.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agricola, Georgius, 1556: De Re Metallica, Book I, transl.: H.C. Hoover and L.H. Hoover, Dover Publications, New York 1950, p. 8.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 1996: Geochemistry and groundwater pollution. Balkema, Rotterdam etc., 536 p.
- 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 (Ed.), Treatise on Geochemistry, Elsevier, pp. 131-190. doi: [10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0).
- Conner R.J., 1990: Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Norstrand Reinhold, ISBN 0-442-20511-2, New York, 691 pp.
- Draft Acid Rock Drainage Technical Guide, 1989. Vol.1. BiTech Publishers Ltd, Vancouver.
- Evangelou, V.P., 1995: Pyrite oxidation and its control. CRC Press, Boca Raton, 293 p.
- Harries, J.R., Ritchie, A.I.M., 1990: Measurement and control of oxidation rates in pyritic mine wastes. In: G.I. Karavaiko, G. Rossi, Z.A. Avakyan, eds: *International seminar on dump and underground bacterial leaching of metals from ores*. USSR State Committee for Environmental Protection, Moscow, pp. 335–356.
- INAP, 2014. The Global Acid Rock Drainage Guide [WWW Document]. URL <http://www.gardguide.com>
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B., 2005: Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338, pp. 3-14. doi: [10.1016/j.scitotenv.2004.09.002](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002).
- Keith, C.N. and 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.
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A., Pacelli, R.R., 1981: Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Eng.*, vol. 33, pp. 300–305.
- 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
- Kontopoulos, A., 1998: Acid Mine Drainage Control, in: Sanchez, M.A., Vegara, F., Castro, S.H. (Eds.), *Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology*. University of Concepcion-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.
- Lottermoser, B., 2007: *Mine Wastes*, 2<sup>nd</sup> ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, Berlin, Heidelberg, New York.

Manahan, S.E., 2000: Environmental chemistry, Guide Book, Lewis Publisher, CRC Press LLC, 876 pp..

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

Nordstrom, D.K., 2011: Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements* 7, pp. 393-398. doi: 10.2113/gselements.7.6.393.

Nordstrom, D.K. and Southam, G., 1997: Geomicrobiology of sulphide 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. and Fedorak, P.M., 1996: Bacteria oxidation of sulfides during acid mine drainage formation: a mechanistic study. In: G.W. Warren, ed.: *EPD Congress 1996*. TMS, Warrendale, Pa., pp.269–287.

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.

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.M., 1989: Tailings management. Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo.

Salomons, W., 1995: Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochemical Explor.* 52, pp. 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.

Singer, P.C and W. Stumm, 1970: Acidic mine drainage, the rate–determining step. *Science*, vol. 167, pp. 1121–1123

Steinhage, M., 1997: The European environment policy and its impacts on the mining industry. In: G. Katalagarianakis and A. Kontopoulos, eds, *Proceedings of the EC–CANMET Workshop on Mining*. Laboratory of Metallurgy, NTUA, Athens, pp. 5–13.

Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry*, Third Edit. Ed. John Wiley & Sons, New York.

Stumm, W. and Lee, G.F., (1961): Oxygenation of ferrous iron. In: *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.53, page 143.

Tributsch, H. (2001): Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 177-185. doi: 10.1016/S0304-386X(00)00181-X.

United States Environmental Protection Agency Handbook: Remedial action at waste disposal sites. *EPA 625/6-85/006 (1985)*.

Younger, P.L., Banwart, S.A. and Hedin R.S. (2002): Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation. *Environmental Pollution*, Kluwer Academic Publishers, 442 pp.

Αδάμ, Κ., Γαζέα, Β. (1994): Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα Μεταλλεία Κασσάνδρας, in: ΓΕΩΤ.Ε.Ε. (Ed.), Ορυκτός Πλούτος Ν. Χαλκιδικής – Περιβάλλον. Γερακινή Χαλκιδικής, p. 127–148.

Κομνίτσας, Κ., Ξενίδης, Α. (2001): Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία – Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. Τεχν. Χρον. Επιστημ. Έκδ. ΤΕΕ, V, τεύχ. 1&2, σελ. 19-36.

Ταξιάρχου Μ. (2001): Εφαρμογή της βακτηριακής οξειδωσης στην κατεργασία των χρυσοφόρων πυριτών Ολυμπιάδας. Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ΕΜΠ.

### 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

#### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 2** της παρούσας διατριβής, οι μέθοδοι κατεργασίας της Όξινης Απορροής Μεταλλείων (ΟΑΜ) συνιστούν το τρίτο επίπεδο ελέγχου. Στοχεύουν στη συλλογή και κατεργασία της ΟΑΜ σε κατάλληλες εγκαταστάσεις. Διακρίνονται σε ενεργητικές και παθητικές.

Οι ενεργητικές μέθοδοι εφαρμόζονται σε εργοστασιακές μονάδες που λειτουργούν με βάση μια σειρά από χημικές και φυσικές μεθόδους. Έχουν κόστος λειτουργίας και συντήρησης, όπως κάθε εργοστασιακή μονάδα. Αποτελούν αποτελεσματική και ασφαλή λύση για την κατεργασία της ΟΑΜ κατά το χρονικό ορίζοντα λειτουργίας του μεταλλείου, όμως δεν μπορούν να καλύψουν την απαίτηση για κατεργασία ΟΑΜ στο διηνεκές, για δεκάδες χρόνια μετά το κλείσιμο του μεταλλείου.

Οι παθητικές μέθοδοι εκμεταλλεύονται τη φυσική ικανότητα του οικοσυστήματος να καθαρίζει την ΟΑΜ, γι' αυτό και παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως μέθοδοι κατεργασίας ΟΑΜ μακροπρόθεσμα, με χαμηλό κόστος και χωρίς εντατική παρακολούθηση και συντήρηση.

#### 3.2 ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΑΜ

Οι ενεργητικές μέθοδοι στοχεύουν στην απομάκρυνση των τοξικών συστατικών της ΟΑΜ, ώστε να παραχθεί ένα υγρό απόβλητο που ικανοποιεί τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές για ασφαλή διάθεση στο περιβάλλον. Τα τοξικά συστατικά συλλέγονται σε μία στερεή φάση που αποτίθεται σε τεχνητά φράγματα με τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό.

Η μόνη βιομηχανική μέθοδος κατεργασίας σήμερα είναι η εξουδετέρωση της ΟΑΜ με βάση συνήθως τον ασβέστη (Coulton et al., 2003a; Johnson and Hallberg, 2005). Η εξουδετέρωση προκαλεί αύξηση του pH και καταβύθιση των βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροξειδίων. Τα As και Sb σχηματίζουν ιζήματα με το σίδηρο ή το ασβέστιο και απομακρύνονται επίσης. Αν η ποιότητα του τελικού υγρού αποβλήτου δεν εκπληρώνει τις προδιαγραφές απόρριψης, τότε μπορούν να εφαρμοστούν στο πρωτογενώς κατεργασμένο υγρό απόβλητο και δευτερογενής και αν απαιτείται και τριτογενής κατεργασία με κάποια συμπληρωματική μέθοδο, όπως καταβύθιση θειούχων, προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή, διεργασίες με μεμβράνες, κλπ.

##### 3.2.1 ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ – ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ

Η εξουδετέρωση ενός διαλύματος ΟΑΜ που περιέχει  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , κλπ. με βάση θα προκαλέσει καταβύθιση των αντίστοιχων υδροξειδίων. Η εναπομένουσα στο διάλυμα συγκέντρωση βαρέων μετάλλων είναι συνάρτηση του pH. Η γενικευμένη αντίδραση καταβύθισης είναι (Stumm and Morgan, 1981):



από την οποία προκύπτει η γραφική παράσταση της εναπομένουσας συγκέντρωσης μετάλλου,  $\log[Me^{z+}]$  συναρτήσει του pH:

$$\log[Me^{z+}] = \log K_s - z \text{ pH} \quad (3.2)$$

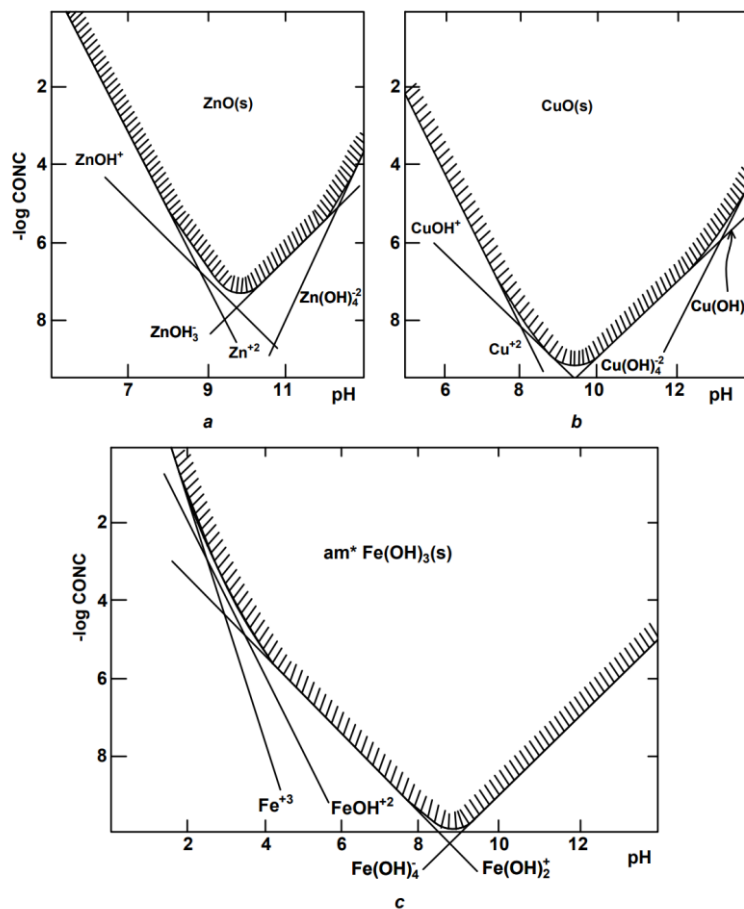
όπου  $K_s$  η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (3.1).

Η παραπάνω εξίσωση για τα συνήθη κατιόντα που συμμετέχουν στην ΟΑΜ παρουσιάζεται γραφικά στο **Σχήμα 2-6** του **Κεφαλαίου 2** της παρούσας.

Πρέπει να τονιστεί ότι το **Σχήμα 2-6** δίδει τη διαλυτότητα μόνο των κατιόντων  $Me^{Z+}$ . Στην πραγματικότητα υπάρχει για κάθε μέταλλο μία σειρά υδροξυ-συμπλόκων της μορφής  $[Me(OH)_n]^{Z-n}$  που συμμετέχουν στην ισορροπία με το στερεό και πρέπει να ληφθούν υπόψη για τον προσδιορισμό της ολικής διαλυτότητας του μετάλλου (Stumm and Morgan, 1981). Επομένως η ολική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων σε ισορροπία με το αντίστοιχο υδροξείδιο εκφράζεται με την ακόλουθη αντίδραση:

$$Me_T(aq) = [Me^{Z+}] + \sum_i [Me(OH)_n^{Z-n}]_i \quad (3.3)$$

Για παράδειγμα, στην περίπτωση του  $Fe^{3+}$  τα σταθερά κατιόντα και υδροξυ-σύμπλοκα είναι τα  $FeOH^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3$ . Η ύπαρξη τους τροποποιεί τη διαλυτότητα του  $Fe(OH)_3$  όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3-1**. Στο ίδιο σχήμα έχει συμπεριληφθεί η τροποποιημένη διαλυτότητα των  $Zn^{2+}$  και  $Cu^{2+}$ . Όπως γίνεται αντιληπτό από το **Σχήμα 3-1**, τα υδροξείδια και οξειδια των μετάλλων έχουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα και μπορούν να αντιδράσουν τόσο με πρωτόνια όσο και με υδροξύλια. Υπάρχει μία συγκεκριμένη για κάθε μέταλλο τιμή του pH στην οποία η διαλυτότητα του μετάλλου λαμβάνει την ελάχιστη τιμή. Με αύξηση ή μείωση του pH από την τιμή αυτή, η διαλυτότητα αυξάνεται.



**Σχήμα 3-1:** Ολικές συγκεντρώσεις κατιόντων (λαμβανομένων υπ' όψη και των υδροξυ-συμπλόκων) σε ισορροπία με  $Fe(OH)_3$ ,  $ZnO$  και  $CuO$  (Stumm and Morgan, 1981).

Τα ιόντα As και Sb που βρίσκονται στην ΟΑΜ καταβυθίζονται σαν αρσενικός ή αντιμονιακός σίδηρος (αντιδράσεις 2.18, 2.20) ή αρσενικό ασβέστιο (αντίδραση 2.19). Στις σπάνιες περιπτώσεις που δεν υπάρχει στο διάλυμα επαρκής συγκέντρωση  $Fe^{3+}$  για να επιτευχθεί πλήρης καταβύθιση σε μορφή αρσενικού ή αντιμονιακού σιδήρου, πρέπει να προστεθεί επί πλέον απαιτούμενη ποσότητα πριν από την εξουδετέρωση.

Τα διαγράμματα διαλυτότητας είναι ένα πολύτιμο βοήθημα για να εκτιμηθεί το επίπεδο καθαρισμού που μπορεί να επιτευχθεί. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι φαινόμενα συγκαταβύθισης και προσρόφησης ελευθέρων ιόντων από το διάλυμα στην επιφάνεια των σχηματιζομένων ιζημάτων μπορεί να οδηγήσουν σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τις υπολογισμένες. Από την άλλη μεριά η κινητική των αντιδράσεων καταβύθισης και ο σχηματισμός κolloειδών ή άμορφων ιζημάτων μπορεί να οδηγήσουν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από τις υπολογισμένες (GARD Guide, 2009).

Το πιο κοινό αντιδραστήριο εξουδετέρωσης είναι η άσβεστος (CaO) ή το υδροξείδιο του ασβεστίου  $[Ca(OH)_2]$ , το οποίο είναι ευρύτερα γνωστό ως «υδράσβεστος» ή «σβησμένη άσβεστος», λόγω της υψηλής απόδοσης (>90%) και της διαθεσιμότητάς της σε χαμηλή σχετικά τιμή (Aubé and Zinck, 2003; Skousen et al., 2019). Εξουδετέρωση με άσβεστο οδηγεί στην καταβύθιση γύψου,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (αντίδραση 2.28). Είναι γνωστό ότι η γύψος υπόκειται σε μακρά περίοδο υστέρησης πριν καταβυθιστεί από διαλύματα, συνήθως δε σχηματίζει υπέρκορα διαλύματα με περιεκτικότητα πολύ ανώτερη από το όριο διαλυτότητας (ονομαστικά 3,15 g/l σε 25°C, Appelo and Postma, 1996). Το φαινόμενο αυτό δημιουργεί προβλήματα στους αντιδραστήρες και τις σωληνώσεις.

Ο λειοτριβημένος ασβεστόλιθος ( $CaCO_3$ ) είναι ένα πολύ φθηνότερο αντιδραστήριο αλλά λόγω της χαμηλής του αντιδραστικότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε στάδιο προκατεργασίας, σε χαμηλές τιμές του pH (<4). Ένα δεύτερο μειονέκτημά του είναι ότι η αντίδραση εξουδετέρωσης συμβαίνει ουσιαστικά στην επιφάνεια του ασβεστόλιθου, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του. Για το λόγο αυτό τα προϊόντα της εξουδετέρωσης, κυρίως γύψος και οξύ-υδροξείδια σιδήρου, τείνουν να επικαλύψουν την επιφάνειά του. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε φυσική παθητικοποίηση του ασβεστόλιθου και έχει σαν συνέπεια τη μείωση της απόδοσης του αντιδραστήριου και αυξημένη κατανάλωση.

Δολομιτικός ασβεστόλιθος ή δολομία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξουδετέρωση αντί του ασβεστόλιθου/ασβέστη. Στην περίπτωση αυτή το τελικό διάλυμα θα είναι εμπλουτισμένο σε  $Mg^{2+}$  αφού το  $MgSO_4$  είναι ευδιάλυτο. Η μαγνησία ( $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ) ως αντιδραστήριο εξουδετέρωσης έχει το πλεονέκτημα ότι δίδει ένα ίζημα μεγάλης φαινόμενης πυκνότητας, που συνίσταται μόνο από υδροξείδια μετάλλων, χωρίς γύψο. Όμως είναι ένα ακριβό αντιδραστήριο και το τελικό υγρό απόβλητο πρέπει να κατεργαστεί συμπληρωματικά με CaO για να απομακρυνθούν τα θειικά υπό μορφή γύψου. Εναλλακτικά, τα θειικά που παραμένουν στο διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιο-υδρόθειου που θα καταβυθίσει τα βαρέα μέταλλα σαν θειούχες ενώσεις (Diaz et al., 1997).

Άλλα αντιδραστήρια εξουδετέρωσης περιλαμβάνουν αλκαλικά απορρίμματα εμπλουτισμού ή στείρα εξόρυξης, καυστική σόδα, ανθρακικό νάτριο κλπ., που χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση σύμφωνα με τη διαθεσιμότητα και το κόστος. Βιομηχανικά αλκαλικά απόβλητα, όπως ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύς, κλπ. έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις.

### 3.2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Η κατεργασία της ΟΑΜ με εξουδετέρωση γίνεται σε εργοστασιακή μονάδα εγκατεστημένη στο μεταλλείο. Περιλαμβάνει μερικές απλές διεργασίες όπως:

- Εξουδετέρωση. Η ΟΑΜ αναμιγνύεται με ποσότητα ασβέστου ώστε το τελικό pH του πολφού να ανέλθει σε τιμές >9,5. Τα περιεχόμενα μέταλλα καταβυθίζονται ως υδροξείδια ενώ τα μεταλλοειδή ως ανιοντικές ενώσεις σιδήρου (III) ή προσροφώνται πάνω στην

επιφάνεια άλλων ενώσεων.

- Αερισμός, στην περίπτωση που η ΟΑΜ περιέχει  $Fe^{2+}$  ώστε να επέλθει οξείδωση σε  $Fe^{3+}$  που έχει χαμηλή διαλυτότητα. Ο αερισμός συνήθως γίνεται με έντονη ανάδευση ή/και με εμφύσηση αέρα στον αντιδραστήρα εξουδετέρωσης.
- Διαχωρισμός στερεών/υγρών.
- Άλλες βοηθητικές διεργασίες (π.χ. επαναρύθμιση του pH σε τιμές 6,0 – 8,5).

Η εξουδετέρωση είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη διεργασία (Kontopoulos, 1998) και είναι γνωστή στη βιβλιογραφία και με την ακροστοιχίδα ODAS, και περιλαμβάνει οξείδωση [O], δοσομετρική προσθήκη αλκαλικού αντιδραστηρίου [DA] και καθίζηση [S] (Younger et al., 2002). Επισημαίνεται ότι τα τρία βήματα (O, DA και S) δεν είναι απαραίτητο να διατάσσονται πάντα ακριβώς με αυτή τη σειρά και ότι η ακολουθία τους ποικίλλει ανάλογα με την κατάσταση.

Τα διαγράμματα ροής μπορεί να είναι πολύ απλά έως αρκετά σύνθετα και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

### 3.2.2.1 Κατεργασία σε τάφρο ή δεξαμενή

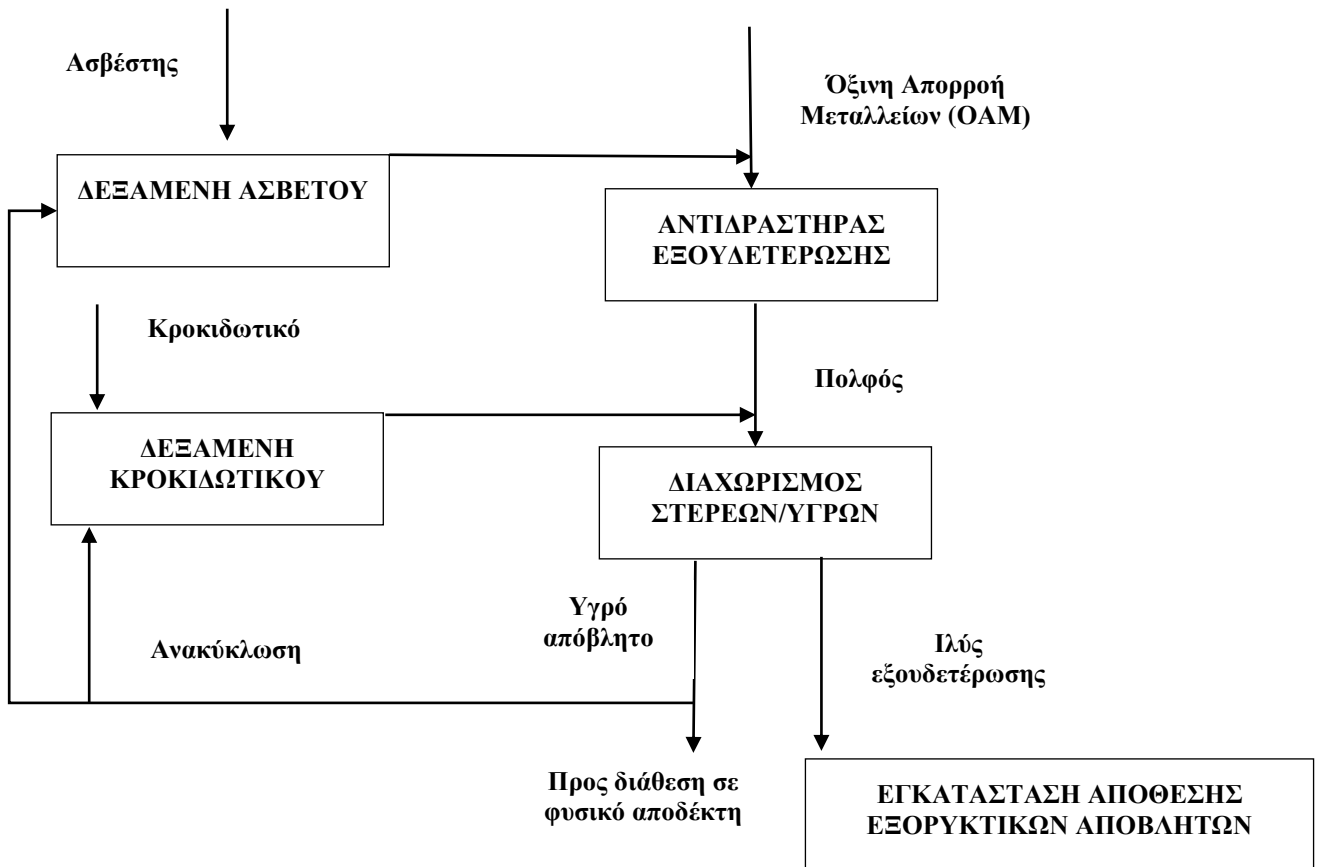
Είναι η απλούστερη περίπτωση, που εφαρμόζεται όταν η απαίτηση κατεργασίας ΟΑΜ είναι εποχιακή. Η ΟΑΜ συλλέγεται σε μία τάφρο ή μία κατάλληλου μεγέθους εκσκαφή, γενικά μεγάλων διαστάσεων, όπου προστίθεται το υλικό εξουδετέρωσης (συνήθως άσβεστος). Το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει χωρίς ανάδευση. Το ίζημα καθιζάνει στον πυθμένα της τάφρου, όπου παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενίοτε καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της μονάδας. Σε άλλες περιπτώσεις γίνεται περιοδική απομάκρυνση του ιζήματος με μηχανικά μέσα. Το καθαρό νερό απομακρύνεται με υπερχειλίση. Αν και η απλή αυτή διάταξη εφαρμόζεται ακόμα σε μερικά μεταλλεία, στα περισσότερα έχει αντικατασταθεί από εργοστασιακές μονάδες που περιγράφονται στη συνέχεια (Aube, 2004).

### 3.2.2.2 Εργοστασιακές μονάδες χαμηλής πυκνότητας ιλύος (Low Density Sludge, LDS)

Τυπικό διάγραμμα κατεργασίας μιας τέτοιας μονάδας δίδεται στο **Σχήμα 3-2** (Orava et al., 1995). Η ΟΑΜ αναμιγνύεται με πολφό υδρασβέστου στους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης. Πρόκειται περί ενός ή δύο σε σειρά αντιδραστήρων πλήρους ανάμιξης συνεχούς ροής. Εάν υπάρχει  $Fe^{2+}$  στην τροφοδοσία, εμφυσάται αέρας στους αντιδραστήρες για να επέλθει οξείδωση σε  $Fe^{3+}$ . Ο πολφός από τους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης, μετά την προσθήκη κατάλληλου κροκιδωτικού, οδηγείται στο στάδιο διαχωρισμού στερεών/υγρών, που συνήθως γίνεται με έναν παχυντή. Η υπορροή του παχυντή οδηγείται σε ελεγχόμενη απόθεση ενώ η υπερροή απορρίπτεται στο περιβάλλον ή ανακυκλώνεται εν μέρει για αξιοποίηση είτε στο εργοστάσιο εξουδετέρωσης π.χ. για την παρασκευή διαλυμάτων ασβέστου και κροκιδωτικών ή στο μεταλλείο και στις συνοδές εγκαταστάσεις του π.χ. για αξιοποίηση ως νερό αναπλήρωσης στο εργοστάσιο εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων.

Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία. Έχει το μειονέκτημα ότι η παραγόμενη ιλύς έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά, τυπικά 2–5%, τείνει δε να είναι κολλοειδής και ζελατινώδης και να καταβυθίζεται πολύ δύσκολα χωρίς την προσθήκη κροκιδωτικών. Αυτό προκαλεί υψηλό κόστος απόθεσης της ιλύος. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκε η επόμενη μέθοδος που παράγει ιλύες με υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά.

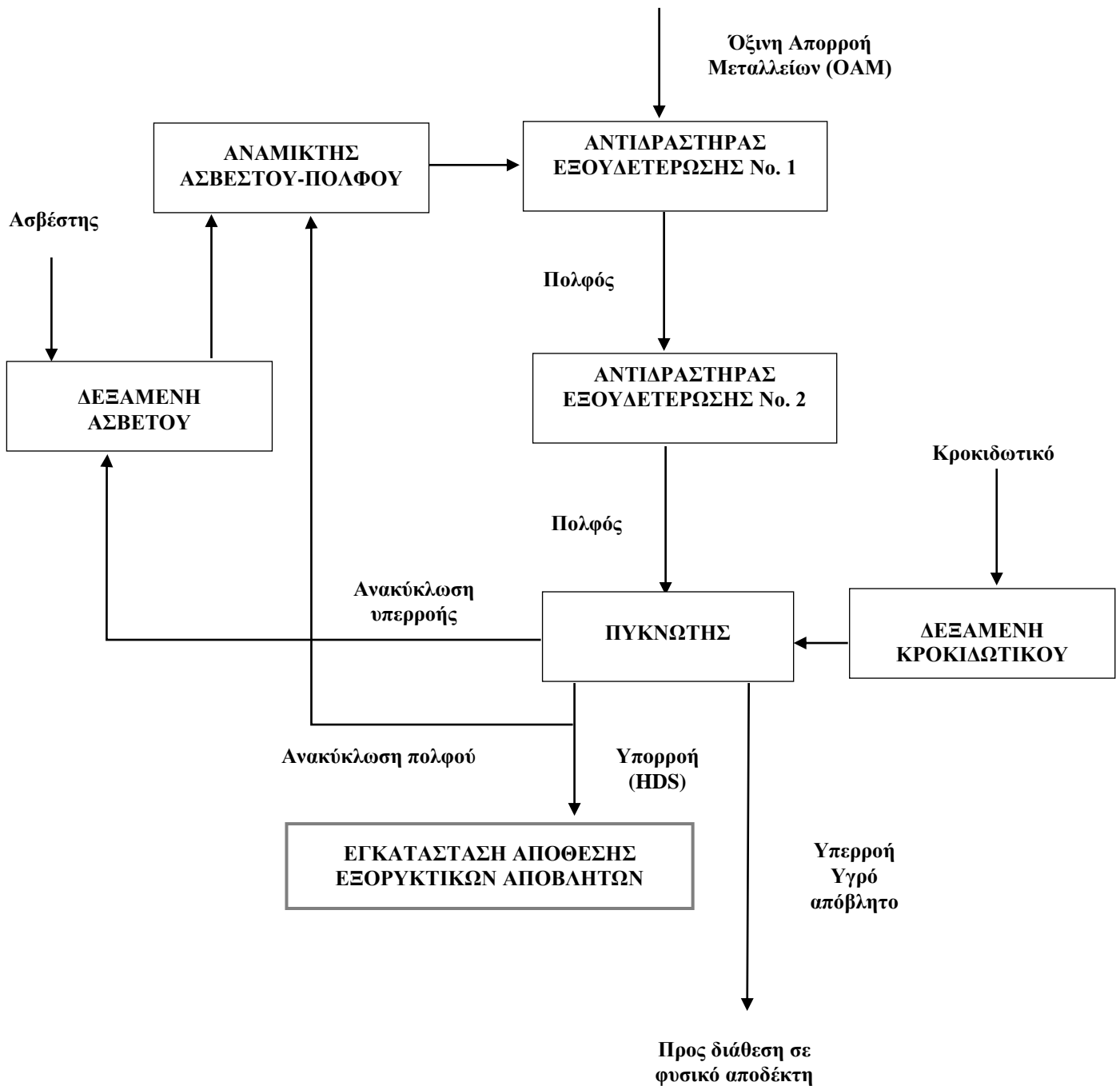




Σχήμα 3-2: Διάγραμμα κατεργασίας ΟΑΜ με τη κλασική μέθοδο εξουδετέρωσης με χαμηλής πυκνότητας ιλύος

### 3.2.2.3 Εργοστασιακές μονάδες υψηλής πυκνότητας ιλύος (High Density Sludge, HDS)

Τυπικό διάγραμμα κατεργασίας με τη μέθοδο αυτή δίδεται στο Σχήμα 3-3 (Bosman, 1983; Orava et al., 1995). Η ΟΑΜ τροφοδοτείται στον 1<sup>ο</sup> αντιδραστήρα εξουδετέρωσης, όπου εισάγεται και ο πολφός υδρασβέστου σε ανάμιξη με ανακυκλούμενη ιλύ από τον παχυντή. Ο πολφός στη συνέχεια τροφοδοτείται στο δεύτερο αντιδραστήρα εξουδετέρωσης για να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις. Και οι δύο αντιδραστήρες εξουδετέρωσης είναι συνήθως πλήρους ανάμιξης και συνεχούς ροής. Αν απαιτείται, εμφυσάται αέρας για την οξείδωση του  $Fe^{2+}$ . Ο πολφός, μετά τον 2<sup>ο</sup> αντιδραστήρα, οδηγείται στον παχυντή διαχωρισμού στερεών/υγρών. Η υπερροή του παχυντή διατίθεται στο περιβάλλον (μικρό μέρος της ανακυκλώνεται για τις ανάγκες της μονάδας). Η υποροή κατά ένα μέρος ανακυκλώνεται στον 1<sup>ο</sup> αντιδραστήρα εξουδετέρωσης και το υπόλοιπο οδηγείται σε εγκατάσταση απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων. Ο λόγος ανακύκλωσης είναι μεγάλος (ανακυκλούμενο: νεοσχηματιζόμενο ίζημα = 10:1 έως 30:1).



**Σχήμα 3-3:** Διάγραμμα κατεργασίας ΟΑΜ με τη μέθοδο υψηλής πυκνότητας ιλύος

Η ανακύκλωση της ιλύος έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων κόκκων ιζήματος που καθιζάνει ευκολότερα σχηματίζοντας ιλύ περιεκτικότητας 10–25% στερεών. Μονάδες κατεργασίας νερών μεταλλείου HDS έχουν αναπτυχθεί από πλήθος οργανισμών και εταιρειών, συμπεριλαμβανομένων των Tetra Corporation, Norando και Unipure Environmental (Zinck and Griffith, 2000).

### 3.2.2.4 Νεότερες μέθοδοι κατεργασίας με εξουδετέρωση

Η ανάγκη να παραχθεί από το κύκλωμα εξουδετέρωσης ιλύς με όσο το δυνατό μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεά έχει προκαλέσει διαχρονικά έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Ο Demopoulos (1996) παρατήρησε ότι στις μεθόδους που αναπτύχθηκαν παραπάνω, η ΟΑΜ αναμιγνύεται με την απαιτούμενη για εξουδετέρωση ποσότητα ασβέστου στο αρχικό στάδιο. Αυτό προκαλεί στο διάλυμα έντονο υπερκορεσμό, που οδηγεί σε συνθήκες καταβύθισης με μηχανισμό

ομογενούς πυρήνωσης. Δημιουργείται έτσι ένας μεγάλος αριθμός πυρήνων κρυστάλλωσης στη μάζα του διαλύματος οι οποίοι στο επακόλουθο στάδιο της μεγέθυνσης μεγαλώνουν πολύ λίγο. Δημιουργούνται επομένως πολυάριθμοι κόκκοι ιζήματος πολύ μικρών διαστάσεων οι οποίοι καθιζάνουν αργά δίδοντας έναν αραιό πολφό άμορφου ιζήματος.

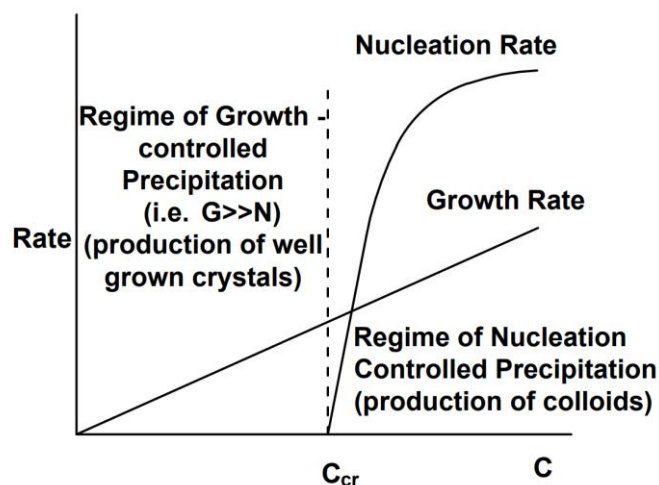
Αν οι συνθήκες στο διάλυμα ευνοούν την ετερογενή πυρήνωση πάνω στην επιφάνεια κρυσταλλιτών, τότε θα παραχθούν πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων κόκκοι ιζήματος οι οποίοι θα καταβυθιστούν ταχέως δίδοντας ένα πυκνό ίζημα. Επίσης, η ετερογενής πυρήνωση θα προωθήσει την παραγωγή κρυσταλλικών μάλλον παρά άμορφων ιζημάτων.

Ο σχηματισμός ενός στερεού ιζήματος από ένα ομογενές διάλυμα γίνεται σύμφωνα με τον μηχανισμό πυρήνωσης και μεγέθυνσης κρυσταλλιτών. Η πυρήνωση μπορεί να είναι είτε ομογενής, που συμβαίνει σε όλη τη μάζα του διαλύματος, είτε ετερογενής, που συμβαίνει πάνω στην επιφάνεια τεμαχιδίων. Η κύρια παράμετρος που ελέγχει τους μηχανισμούς αυτούς είναι ο υπερκορεσμός του διαλύματος  $S$ . Το  $S$  ορίζεται σαν  $S = C/C_{eq}$  όπου  $C$  είναι η πραγματική συγκέντρωση στο διάλυμα της φάσης που καταβυθίζεται και  $C_{eq}$  η συγκέντρωση ισορροπίας. Υπάρχει μία κρίσιμη τιμή του υπερκορεσμού, πάνω από την οποία κυριαρχεί ένας μηχανισμός.

Έτσι έχουμε την κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού για ετερογενή πυρήνωση  $S_{Crit}^{Het}$ , και την αντίστοιχη για ομογενή,  $S_{Crit}^{Hom}$ . Ισχύει δε  $S_{Crit}^{Het} < S_{Crit}^{Hom}$ . Για τιμές υπερκορεσμού μεταξύ  $S_{Crit}^{Het}$  και  $S_{Crit}^{Hom}$ , επικρατεί η ετερογενής πυρήνωση ενώ για τιμές ανώτερες της  $S_{Crit}^{Hom}$  η ομογενής.

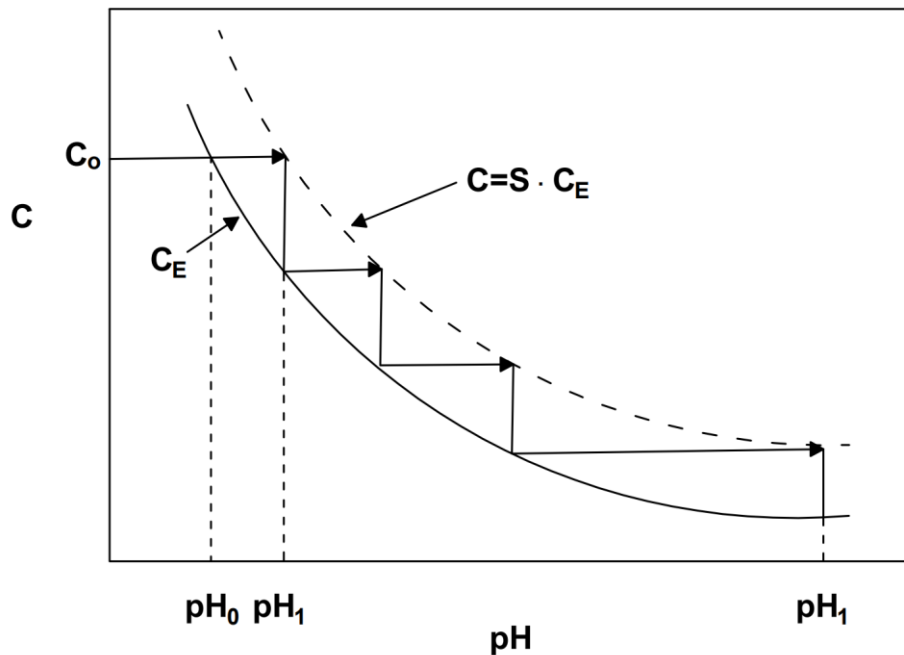
Υψηλές τιμές υπερκορεσμού του διαλύματος ( $> S_{Crit}^{Hom}$ ) οδηγούν σε μη ελεγχόμενη καθίζηση με κυρίαρχο το μηχανισμό της ομογενούς πυρήνωσης. Παράγονται έτσι ιζήματα με πολύ μικρούς έως και κολλοειδών διαστάσεων κόκκους. Αντιθέτως χαμηλές τιμές υπερκορεσμού του διαλύματος ( $S_{Crit}^{Het} < S < S_{Crit}^{Hom}$ ) θα δώσουν ευμεγέθη κρυσταλλικά τεμαχίδια με κυρίαρχο το μηχανισμό ετερογενούς πυρήνωσης, σύμφωνα με τον οποίο η κρυστάλλωση επέρχεται στην επιφάνεια των προϋπαρχόντων τεμαχιδίων ίδιας φάσης.

Επομένως για την παραγωγή ιζήματος κρυσταλλικού και με σχετικά μεγάλο μέγεθος κόκκων απαιτείται (α) έλεγχος του υπερκορεσμού του διαλύματος, ώστε να ισχύει  $S_{Crit}^{Het} < S < S_{Crit}^{Hom}$ , και (β) προσθήκη φύτρων. Η χρήση φύτρων περιλαμβάνεται στη μέθοδο ιλύος υψηλής πυκνότητας, αλλά δεν υπάρχει ο κατάλληλος έλεγχος του υπερκορεσμού. Στο **Σχήμα 3-4** ορίζονται οι περιοχές όπου η καταβύθιση ελέγχεται από (Α) ομογενή πυρήνωση και (Β) ετερογενή πυρήνωση-μεγέθυνση (Demopoulos, 1996)



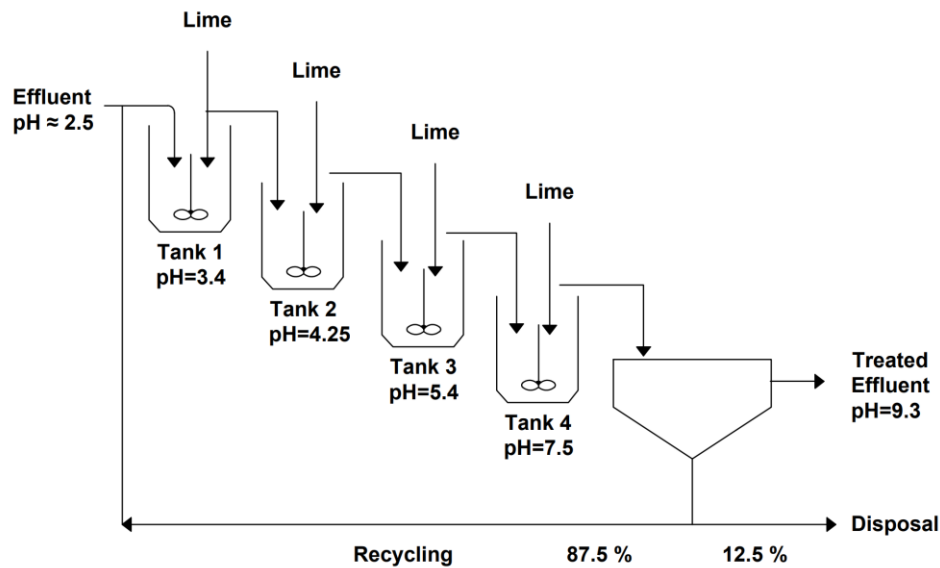
**Σχήμα 3-4:** Προσδιορισμός των περιοχών όπου η καταβύθιση ελέγχεται από (Α) ομογενή πυρήνωση και (Β) ετερογενή πυρήνωση-μεγέθυνση (Demopoulos, 1996)

Το πρόβλημα εστιάζεται στο πώς προσδιορίζεται η  $S_{Crit}^{Hom}$ , και πώς ελέγχεται ο υπερκορεσμός κάτω από την τιμή αυτή. Για συστήματα που περιλαμβάνουν αντιδράσεις καταβύθισης που εξαρτώνται από το pH, η προτεινόμενη μεθοδολογία (Demopoulos 1996) είναι: Κατ' αρχήν υπολογίζεται ή μετράται η διαλυτότητα του συγκεκριμένου ιόντος συναρτήσει του pH και καταστρώνεται το διάγραμμα  $C_{eq}$  συναρτήσει του pH. Κατόπιν καταστρώνεται μία οικογένεια καμπύλων υπερκορεσμού  $C_i = S_i \times C_{eq}$  για διάφορες τιμές υπερκορεσμού  $S_i$ . Μία τυπική τέτοια καμπύλη δίδεται στο **Σχήμα 3-5**.

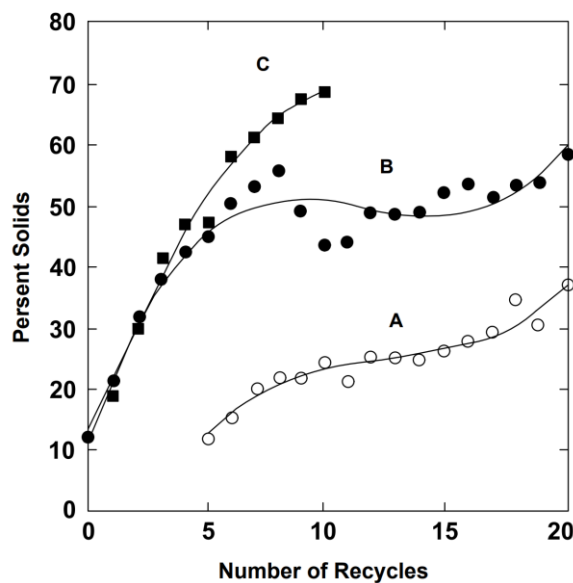


**Σχήμα 3-5:** Στρατηγική ελέγχου υπερκορεσμού για αντιδράσεις καταβύθισης που εξαρτώνται από το pH (Demopoulos, 1993)

Καταβύθιση χωρίς έλεγχο του υπερκορεσμού συμβαίνει κατά την πορεία A-B-C. Προστίθεται δηλαδή αρχικά όλη η απαιτούμενη ποσότητα βάσης για την εξουδετέρωση. Το διάλυμα βρίσκεται κάτω από έντονο υπερκορεσμό και γίνεται η καταβύθιση με μηχανισμό ομογενούς πυρήνωσης. Επέρχεται τελικά η επιθυμητή ισορροπία στο σημείο C, αλλά το ίζημα είναι κολλοειδές. Καταβύθιση με έλεγχο του υπερκορεσμού γίνεται με σταδιακή προσθήκη αντιδραστήριου εξουδετέρωσης κατά την πορεία A-D-E-F-G-H-I-G και επομένως με σταδιακή καταβύθιση στο  $pH_1$ ,  $pH_2$ ,  $pH_3$ ,  $pH_f$ . Το αποτέλεσμα από πλευράς ισορροπίας (τελική συγκέντρωση ελευθέρου ιόντος στο διάλυμα  $C_f$  και τελικό  $pH_f$ ) είναι το ίδιο όπως και πριν αλλά τώρα η καταβύθιση ελέγχεται από το μηχανισμό πυρήνωσης-μεγέθυνσης και παράγονται ευμεγέθεις κόκκοι ιζήματος. Σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας συνεχούς λειτουργίας κατά το διάγραμμα κατεργασίας που δίδεται στο **Σχήμα 3-6** με 4 στάδια εξουδετέρωσης, παρήχθη ιλύς με περιεκτικότητα σε στερεά μέχρι 67% και με πολύ μεγάλη ταχύτητα καταβύθισης (βλ. **Σχήμα 3-7**).



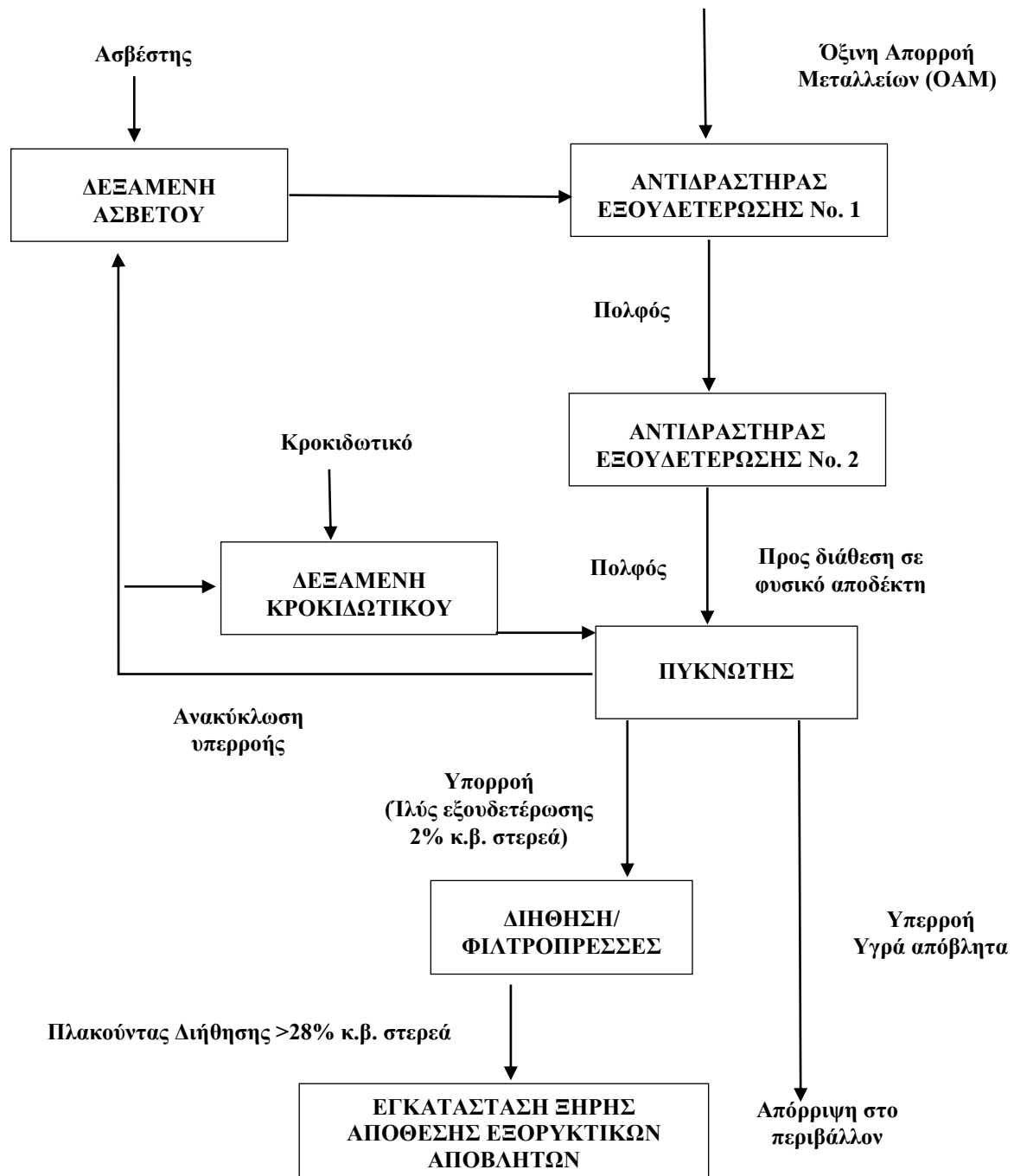
Σχήμα 3-6: Κατεργασία ΟΑΜ σε 4 στάδια για έλεγχο του υπερκορεσμού (Demopoulos, 1996)



Σχήμα 3-7: Η επίδραση της ανακύκλωσης στην πυκνότητα της ιλύος εξουδετέρωσης (Α) απλή εξουδετέρωση με NaOH; (β) εξουδετέρωση με NaOH και έλεγχο υπερκορεσμού; και (C) εξουδετέρωση με υδράσβεστο και έλεγχο υπερκορεσμού (Demopoulos, 1996)

### 3.2.2.5 Νεότερες τεχνολογίες για το διαχωρισμό στερεών - υγρών

Τα τελευταία χρόνια η ξηρή απόθεση (dry stacking) εξορυκτικών αποβλήτων κερδίζει συνεχώς έδαφος στη μεταλλευτική βιομηχανία καθώς συνδέεται με σημαντικά πλεονεκτήματα όπως το μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα για την αποθήκευση των αποβλήτων, η γεωτεχνική ευστάθεια και η μεγαλύτερη ευχέρεια στην ενσωμάτωσή τους στο φυσικό ανάγλυφο, μετά την αποκατάσταση. Η ανάγκη αφύγρανσης της ιλύος εξουδετέρωσης προς παραγωγή ιλύος υπό σχεδόν ξηρή μορφή (δηλαδή με περιεκτικότητα σε στερεά μεγαλύτερη του 25%) οδήγησε στην ανάπτυξη νέας τεχνολογίας διήθησης της υπορροής του πυκνωτή με την χρήση φιλτροπρεσών. Τυπικό διάγραμμα κατεργασίας με τη μέθοδο αυτή δίδεται στο Σχήμα 3-8.



**Σχήμα 3-8:** Διάγραμμα κατεργασίας OAM με τη μέθοδο της εξουδετέρωσης και της διήθησης μετά την πύκνωση για την παραγωγή ιλύος κατεργασίας υπό σχεδόν ξηρή μορφή

### 3.2.3 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΕΣΗ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ

Οι ιλύες που προκύπτουν από την εξουδετέρωση της OAM περιέχουν γύψο, οξύ-υδροξείδια βαρέων μετάλλων, αρσενικά άλατα σιδήρου (III) και ασβεστίου, κλπ. Για τη μακροχρόνια απόθεση υπεισέρχονται δύο παράγοντες προς προβληματισμό: η χημική σταθερότητα και η πυκνότητα. Η χημική σταθερότητα εκφράζει την ικανότητα αναδιάλυσης των βαρέων μετάλλων από την ιλύ όταν αυτή εκτεθεί σε περιβάλλον διαφορετικό από εκείνο στο οποίο παρήχθη.

Τα συστατικά της ιλύος είναι αδιάλυτα υπό τις συνθήκες (pH) που έγινε η καταβύθιση. Όμως μπορεί να διαλυτοποιηθούν αν έλθουν σε επαφή με ύδατα χαμηλότερου pH. Επί πλέον η παρουσία ιόντων ή ενώσεων που σχηματίζουν σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα (όπως  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , μερικά οργανικά ιόντα) μπορεί να επαυξήσουν σημαντικά τη διαλυτότητα ενός μετάλλου. Ιλύες που περιέχουν περίσσεια ασβέστου αναδιαλύονται πολύ δύσκολα επειδή η άσβεστος τείνει να διατηρήσει το pH σε υψηλές τιμές (προστατευτική αλκαλικότητα). Οι ιλύες πρέπει να αποτίθενται με ελεγχόμενο τρόπο σε κατάλληλους χώρους απόθεσης. Με ορθή απόθεση, δεν υπάρχουν προβλήματα επιμόλυνσης λόγω διαλυτοποίησης τοξικών στοιχείων.

Η Zinck (1997) μελέτησε λεπτομερώς τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά ιλύων από πολλά Καναδικά εργοστάσια επεξεργασίας ΟΑΜ. Από τη μελέτη συμπεράνε ότι οι ιλύες τείνουν να συμπυκνωθούν με τη γήρανση, λόγω φυσικής απώλειας υγρασίας. Επίσης ανέφερε ότι η διαλυτότητα βαρέων μετάλλων από φρέσκες ιλύες είναι περιβαλλοντικώς αποδεκτή, από δε γηρασμένες ιλύες είναι ακόμα χαμηλότερη. Επομένως συμπεράνε ότι οι ιλύες δεν αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα, υπό την προϋπόθεση ότι αποτίθενται με ελεγχόμενο τρόπο σε κατάλληλους χώρους απόθεσης.

### 3.2.4 ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από διαλύματα με καταβύθιση υπό μορφή θειούχων ενώσεων αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση έναντι της καταβύθισης ως υδροξειδίων. Η διαλυτότητα των θειούχων ενώσεων των μετάλλων είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη εκείνης των αντίστοιχων υδροξειδίων (Mouhemius, 1977). Επομένως η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει τελικό υγρό απόβλητο με εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

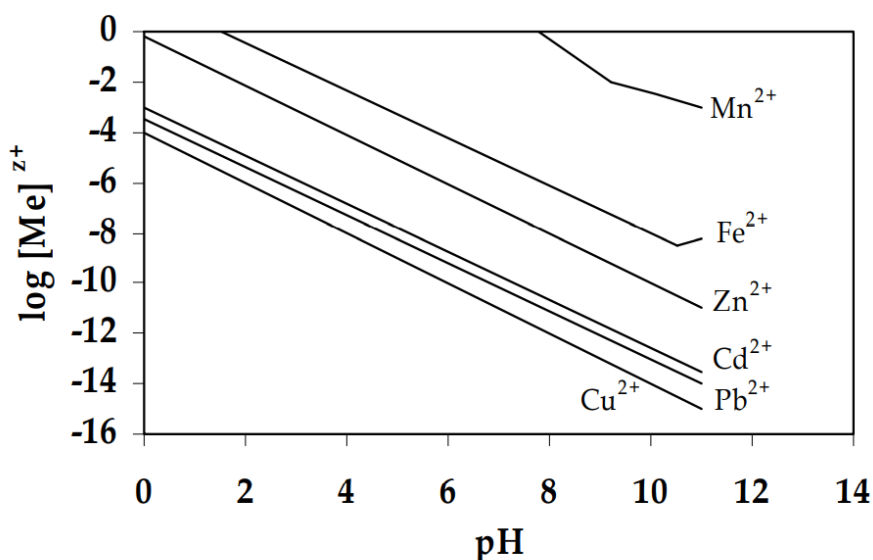
Η βασική αρχή της διεργασίας έχει να κάνει με την αναγωγή της θειικής ρίζας ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), η οποία αφθονεί στα περισσότερα νερά μεταλλείων (ιδιαίτερα στα πλέον προβληματικά όξινα ύδατα) για τον σχηματισμό διαφόρων ειδών θειούχων ενώσεων, οι οποίες αντιδρούν ταχέως με δισθενή κατιόντα για την καταβύθιση στερεών θειούχων ενώσεων. Η καταβύθιση ιόντος δισθενούς μετάλλου με υδρόθειο περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Η εναπομένουσα συγκέντρωση στο διάλυμα στην ισορροπία εξαρτάται από το γινόμενο διαλυτότητας ( $K_{sp}$ ) της θειούχου ένωσης  $\text{MeS}$ :

$$K_{sp} = [\text{Me}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (3.5)$$

Στο **Σχήμα 3-9** παρουσιάζεται η συγκέντρωση διαφόρων μετάλλων σε ισορροπία με τις αντίστοιχες θειούχες ενώσεις σαν συνάρτηση του pH.

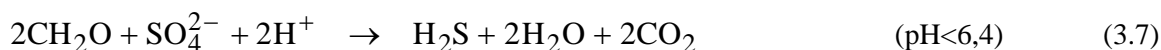
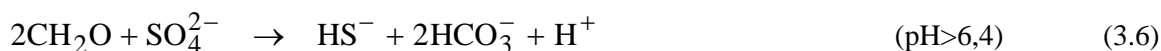


**Σχήμα 3-9:** Διαλυτότητα θειούχων ενώσεων συναρτήσει pH. Υπολογισμός με βάση  $[HS^-]=10^{-2}M$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με λογισμικό MINTEQA 2 (Allison et al., 1991)

Η καταβύθιση των θειούχων ενώσεων παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με των υδροξειδίων. Οι θειούχες ενώσεις σχηματίζονται γρήγορα, καταβυθίζονται εύκολα και έχουν πολύ χαμηλή διαλυτότητα. Όμως μπορούν εύκολα να οξειδωθούν, με τη συνδυασμένη δράση ύδατος και οξυγόνου, δίδοντας πάλι θειικό οξύ με τα βαρέα μέταλλα σε διάλυση. Επομένως η ιλύς των θειούχων πρέπει να αποθεθεί προσεκτικά και να αποκλειστεί η επαφή της με οξυγόνο και νερό. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει η δυνατότητα ανακύκλωσης της ιλύος σε μεταλλουργικές μονάδες για την ανάκτηση των περιεχομένων αξιών.

Μέταλλα που απομακρύνονται εύκολα από διαλύματα με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι τα Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, As, Ni και Sb. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το Al δεν σχηματίζει θειούχο ένωση, επομένως πρέπει να απομακρυνθεί σαν υδροξείδιο.

Η καταβύθιση μετάλλων ως θειούχων ενώσεων γίνεται συνήθως με αέριο  $H_2S$  αν και έχει αναφερθεί η χρήση  $Na_2S$  και  $CaS$ . Το  $H_2S$  μπορεί να παραχθεί χημικά. Ωστόσο, διαλύματα που περιέχουν θειικά ιόντα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή  $H_2S$  με βιοχημική μέθοδο. Αυτό επιτυγχάνεται με την αναγωγή των θειικών ιόντων υπό αναερόβιες συνθήκες με τα θεικοαναγωγικά βακτηρίδια (*sulphate-reducing bacteria (SRB)*) παρουσία οργανικής ύλης ως θρεπτικού μέσου. Η συνολική αντίδραση εξαρτάται από το pH:



Στις αντιδράσεις αυτές ο τύπος  $CH_2O$  χρησιμοποιείται σαν απλοποιημένη έκφραση οργανικής ύλης (π.χ. γλυκόζης,  $C_6H_{12}O_6$ ). Με τις ανωτέρω αντιδράσεις παράγεται και αλκαλικότητα. Το  $H_2S$  ή το  $HS^-$  καταβυθίζουν τα βαρέα μέταλλα ως θειούχα κατά την αντίδραση (3.4).

Τα συνήθη θειικό αναγωγικά βακτηρίδια (SRB) είναι τα *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfomonas pigra*, *Desulfobacter postgatei* κ.α. και με κοινότομο το πρώτο (Postgate, 1984). Το θρεπτικό μέσο μπορεί να είναι ένας αριθμός οργανικών αποβλήτων όπως ιλύς βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων, compost είτε οργανικών ενώσεων όπως μεθανόλη, αιθανόλη, σάκχαρα, κλπ. Για να διατηρηθεί η ενεργότητα των SRB πρέπει (α) το pH να είναι γύρω στο 7, και (β) το οξειδοαναγωγικό δυναμικό να είναι χαμηλό.



Η μέθοδος έχει βρει βιομηχανική εφαρμογή από το 1992 στη μεταλλουργία ψευδαργύρου της BUDELCO στην Ολλανδία για την κατεργασία υπόγειων υδάτων με υψηλές περιεκτικότητες σε θειικά και βαρέα μέταλλα (de Vegt and Buisman, 1995).

Έχουν προταθεί επίσης πειραματικά διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι καταβύθισης θειούχων, όπως η μέθοδος της καταβύθισης κατά στάδια (Μέθοδος Biosulphide, Rowley et al, 1997) ή συνδυασμός εξουδετέρωσης με μαγνησία (για την καταβύθιση Fe και As) και εν συνεχεία καταβύθιση Cu και Zn ως θειούχων ενώσεων με βιο-παραγόμενο H<sub>2</sub>S (Diaz et al., 1997).

### 3.2.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Επειδή η προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή είναι αναπόσπαστο βήμα σε πολλές διεργασίες της υδρομεταλλουργίας (π.χ. ανάκτηση χρυσού με heap leaching), είναι γνωστή διεργασία στην κατεργασία μεταλλευμάτων. Στο πλαίσιο αυτό διερευνήθηκε και η πιθανή χρήση της προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής στην κατεργασία νερών μεταλλείου (Younger et al., 2002). Ιδιαίτερα ελκυστική είναι η προοπτική χρήσης της προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής για την ανάκτηση δυνητικά αξιόλογων βασικών μετάλλων (όπως Pb, Cu και Zn) από νερά μεταλλείων, αντισταθμίζοντας έτσι το κόστος της επεξεργασίας με την αξία του μετάλλου που ανακτάται.

Εργαστηριακές μελέτες έχουν επιδείξει το εφικτό της ανάκτησης δυνητικά αξιόλογων βασικών μετάλλων από νερά μεταλλείων μέσω της προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής (Barton, 1978), παρέχοντας συμπεκνώματα μετάλλων επαρκούς καθαρότητας ώστε να μπορούν να διατεθούν σε μεταλλουργίες. Δύο προβλήματα κατά κανόνα εμποδίζουν τους ερευνητές που επιδιώκουν την ανάπτυξη αυτών των εργαστηριακών ευρημάτων σε βιομηχανικές διεργασίες:

1. Οι δυσκολίες της εφαρμογής των εργαστηριακών αντιδραστήρων σε μεγάλη κλίμακα ώστε να διεκπεραιώνουν μεγάλες ροές νερού μεταλλείου και
2. Το μεγάλο κόστος των περισσότερων κατάλληλων μέσων προσρόφησης.

Σε περιπτώσεις που τα νερά των μεταλλείων είναι ιδιαίτερα πλούσια σε βασικά μέταλλα, τα οικονομικά δεδομένα ίσως καταστήσουν αξιόλογη πρόταση την εγκατάσταση μιας μονάδας ανάκτησης μετάλλου με προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή, ιδιαίτερα όπου είναι βέβαιο ότι η ανάκτηση μετάλλων μπορεί να συνεχίζεται για περιόδους μιας με δύο δεκαετιών. Ωστόσο, σε μια τέτοια χρονική κλίμακα είναι σύνηθες η ποιότητα του νερού μεταλλείου να βελτιώνεται με φυσικό τρόπο. Τα περισσότερα συστήματα που βασίζονται στη προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή, καθίστανται κατά συνέπεια ασύμφορα.

### 3.2.6 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Είναι εφικτή η αφαίρεση διαλυμένων ουσιών από το νερό με την εξαναγκασμένη διαβίβαση του νερού σε υψηλή πίεση διαμέσου μεμβρανών που περιέχουν πολύ μικρούς πόρους. Τα αιωρούμενα και εν διαλύσει στερεά σωματίδια με πραγματική διάμετρο μεγαλύτερη από το μέγεθος του πόρου, θα παγιδεύονται στην ανάντη πλευρά της μεμβράνης, αφήνοντας λίγο - πολύ το “καθαρό” νερό να περνά προς την κατάντη πλευρά. Ένα ιδιαίτερα συμπεκνωμένο υγρό (το οποίο απαιτεί προσεκτική διαχείριση) παραμένει στην ανάντη πλευρά. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, αυτή η προσέγγιση λαμβάνει διάφορα ονόματα:

- “Μικροδιήθηση”, όπου οι πόροι είναι  $> 0,1 \mu\text{m}$  και  $< 0,45 \mu\text{m}$ . Αυτή κατά κανόνα χρησιμοποιείται για την αφαίρεση βακτηριδίων από το νερό.
- “Υπερδιήθηση”, όπου οι πόροι είναι  $\geq 0,01 \mu\text{m}$  και  $< 0,1 \mu\text{m}$ . Αυτή χρησιμοποιείται κατά κανόνα για την αφαίρεση κολλοειδών από το νερό.
- “Νανοδιήθηση”, όπου οι πόροι είναι  $\geq 0,001 \mu\text{m}$  και  $< 0,01 \mu\text{m}$ . Αυτή χρησιμοποιείται

κατά κανόνα για την αφαίρεση του χρωματισμού από το νερό.

- “Αντίστροφη ώσμωση”, όπου οι πόροι είναι  $\leq 0,001$  pm. Αυτή χρησιμοποιείται κατά κανόνα για την αφαίρεση διαλυμένων ουσιών από το νερό.

Η τελευταία διεργασία χρησιμοποιείται ευρέως σε μονάδες αφαλάτωσης οι οποίες παράγουν πόσιμο νερό, ως εναλλακτική της ακαριαίας απόσταξης. Η αντίστροφη ώσμωση διαθέτει επίσης τη δυνατότητα απομάκρυνσης ανεπιθύμητων διαλυμένων ουσιών από ρυπασμένα νερά μεταλλείων (βλ. **Κεφάλαιο 6** της παρούσας).

### 3.2.7 ΑΛΛΕΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Πολλές ακόμα διεργασίες έχουν προταθεί για την απομάκρυνση μετάλλων (και ορισμένων ανιόντων, ειδικά των θειικών) από τα νερά μεταλλείων οι οποίες όμως δεν δύναται να εφαρμοστούν στην πράξη για την απομάκρυνση βασικών βαρέων μετάλλων λόγω του υψηλού κόστους (Younger et al., 2002; Κούρτης Α., 2007; Skousen et al., 2019). Παραδείγματα αυτών των εξεζητημένων διεργασιών περιλαμβάνουν τα εξής:

- *Εξαγωγή με χρήση οργανικού διαλύτη* (Barton, 1978), στην οποία ένας αμιγής οργανικός διαλύτης αναμιγνύεται με το νερό μεταλλείου (συνήθως υπό αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες pH) μέχρι τα μέταλλα ενδιαφέροντος να διαχωρίζονται κατά προτίμηση εντός του οργανικού διαλύτη. Στη συνέχεια ο οργανικός διαλύτης διαχωρίζεται από το νερό μεταλλείου και το μεταλλικό φορτίο παραλαμβάνεται από άλλο υδατικό διάλυμα για καταβύθιση, ηλεκτρόλυση ή/και ανάκτηση των μετάλλων. Αν και χρησιμοποιείται ευρέως στην μεταλλουργία ουρανίου και χρυσού, αυτή η τεχνική σπάνια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία όξινων νερών μεταλλείου λόγω της ιδιαιτερότητας των οργανικών διαλυτών στην απομάκρυνση συγκεκριμένων μετάλλων.
- *Ηλεκτροχημική εξαγωγή*, στην οποία ηλεκτρόδια διαφόρων συνθέσεων βυθίζονται στο νερό και με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιείται καταβύθιση των επιδιωκόμενων μετάλλων. Αν και αυτές οι τεχνικές είναι καίριες για πολλές διεργασίες υδρομεταλλουργικού εξευγενισμού μετάλλων, δεν υπάρχουν γνωστές περιπτώσεις όπου τα νερά μεταλλείων να ήταν επαρκώς πλούσια σε πολύτιμα μέταλλα έτσι ώστε η ηλεκτροχημική εξαγωγή να είναι οικονομικά εφαρμόσιμη ως τεχνική επεξεργασίας νερού.
- Οι *Βιοχημικές μέθοδοι εξαγωγής* είναι πολλές και ποικίλες. Πιθανές μέθοδοι βιοχημικής εξαγωγής είναι μεταξύ άλλων και οι εξής:
  - η βιορόφηση (biosorption) με τη χρήση συγκεκριμένων πληθυσμών βακτηρίων
  - η πρόσληψη και βιοσυγκέντρωση μετάλλων με άλγη
  - η χρήση γενετικά αναπτυσσόμενων “υπερ-συγκεντρωτών” (δηλαδή φυτών που κατακρατούν τα μέταλλα μέσα στους ιστούς τους σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις) για την απομάκρυνση των μετάλλων από το νερό

Όσον αφορά τις δυνατότητες αυτών των τεχνικών για την επεξεργασία νερών μεταλλείου, σημειώνεται ότι οι περισσότερες μέθοδοι αυτής της κατηγορίας δεν έχουν ακόμα προχωρήσει πέραν της κλίμακας του δοκιμαστικού σωλήνα.

- Η *διεργασία του θειούχου βαρίου* (Adlem et al., 1994) παρέχει ένα μέσο αφαίρεσης των θειικών από τα νερά μεταλλείων. Το θειούχο βάριο προστίθεται στο νερό μεταλλείου υπό ανοξικές συνθήκες. Το βάριο αντιδρά ταχέως με το θειικό ιόν στο νερό μεταλλείου και προκαλεί καταβύθιση βαρύτη ή θειικού βαρίου ( $\text{BaSO}_4$ ), ο οποίος απομακρύνεται με βαρύτητα ως ιλύς. Η εν διαλύσει θειούχος ένωση αντιδρά στη συνέχεια με το εισπνεζόμενο αέριο  $\text{CO}_2$ , το οποίο

επιτρέπει την ανάκτηση του στοιχειακού θείου (εμπορεύσιμο προϊόν). Αυτή η εκλεπτυσμένη διαδικασία παρέχει με αξιόπιστο τρόπο συγκεντρώσεις υπολειμματικού  $\text{SO}_4^{2-}$  μόνο μερικών  $\text{mg.l}^{-1}$ . Ωστόσο, η διεργασία έχει πολύ υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, επειδή το θειούχο βάριο που χρησιμοποιείται στην διεργασία αναγεννάται με θερμική αναγωγή του  $\text{BaSO}_4$ , στους  $1050^\circ\text{C}$ , κάτι που απαιτεί τη λειτουργία και συντήρηση ενός αναγωγικού κλιβάνου.

- Η καταβύθιση θειούχου βαρίου χρησιμοποιείται επίσης και για την απομάκρυνση βαρίου και ραδίου από τα νερά μεταλλείων που περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων (κατά κύριο λόγο έντονα αλμυρά νερά) και τα οποία απαντώνται στα ανθρακορυχεία της Άνω Σιλεσίας στην Πολωνία (Lebecka *et al.*, 1994 a and b). Ο φωσφογύψος, ένα απόβλητο υλικό που προκύπτει από την παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων, προστίθεται στο νερό μεταλλείου και εντός αυτού διαλύεται αργά, εκλύοντας θεικές ρίζες. Η θεική ρίζα στη συνέχεια αντιδρά με το βάριο για την καταβύθιση του θεικού βαρίου (κατά την οποία και το ράδιο παγιδεύεται με συγκαταβύθιση), το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει. Η διεργασία δεν εφαρμόζεται μόνο σε μονάδες επιφανειακής επεξεργασίας αλλά χρησιμοποιείται και σε υπόγειες εγκαταστάσεις, με την προσθήκη φωσφογύψου (σε μορφή υδαρούς μίγματος) στις περιοχές των κενών της εκμετάλλευσης, από τις οποίες διέρχονται τα νερά του μεταλλείου (Lebecka *et al.*, 1994).

### 3.2.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ΟΑΜ έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία είναι μοναδικά για κάθε μεταλλείο. Ο προσδιορισμός της πλέον αποτελεσματικής ενεργητικής μεθόδου κατεργασίας για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την απομάκρυνση των περιεχόμενων μετάλλων, θα πρέπει να βασίζεται σε εργαστηριακές δοκιμές με τις αντίστοιχες χημικές ενώσεις. Ακολουθώντας, για τον προσδιορισμό του πλέον αποτελεσματικού και οικονομικά αποδοτικού συστήματος, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και το κόστος του ενεργητικού συστήματος τόσο για την κατεργασία της ΟΑΜ (κόστος αντιδραστηρίου, κόστος επένδυσης και κόστος λειτουργίας και συντήρησης) όσο και για την περιβαλλοντικά ασφαλή διαχείριση της παραγόμενης ιλύος κατεργασίας.

Αν και υπάρχουν πολλές διαφορετικές ενεργητικές μέθοδοι για την κατεργασία της ΟΑΜ, η εξουδετέρωση με ασβέστη παραμένει μακράν η ευρύτερα εφαρμοζόμενη μέθοδος. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην υψηλή απόδοση του ασβέστη στην απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων μέσω της εξουδετέρωσης, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το κόστος του είναι χαμηλό σε σύγκριση με άλλα εναλλακτικά αντιδραστήρια. Η κατεργασία με ασβέστη συνίσταται ουσιαστικά στο να φέρει το pH της ΟΑΜ σε ένα σημείο όπου τα μέταλλα είναι αδιάλυτα οπότε και καθιζάνουν για να σχηματίσουν μικροσκοπικά σωματίδια. Στη συνέχεια, απαιτείται διαχωρισμός αυτών των ιζημάτων για την παραγωγή ενός διαυγούς διαλύματος που πληροί τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης σε φυσικούς αποδέκτες. Ο διαχωρισμός στερεού/υγρού σχηματίζει ιλύ η οποία, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη διεργασία, μπορεί να περιέχει 1 έως 30% στερεά κατά βάρος.

### 3.3 ΠΑΘΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΑΜ

Στην παρούσα ενότητα γίνεται αναλυτική παρουσίαση της υφιστάμενης κατάστασης της ανάπτυξης της τεχνολογίας των παθητικών συστημάτων για την κατεργασία της ΟΑΜ. Μετά την αναφορά στην προέλευση της ιδέας της εφαρμογής των παθητικών συστημάτων, δίνεται μία αναλυτική παρουσίαση των συνθηκών που επικρατούν, της χημικής συμπεριφοράς και των επί μέρους φυσικών, χημικών και βιολογικών μηχανισμών ρύθμισης οξύτητας και απομάκρυνσης μετάλλων στα συστήματα αυτά. Στη συνέχεια δίνονται οι κύριες κατηγορίες των υφιστάμενων παθητικών συστημάτων με τα λειτουργικά και τεχνικά χαρακτηριστικά τους και ένα μοντέλο για την επιλογή και τον σχεδιασμό του παθητικού συστήματος με βάση τη χημεία της προς κατεργασία απορροής. Τέλος, δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών παθητικών συστημάτων βιομηχανικής και ημι-βιομηχανικής κλίμακας (Gazea *et al.*, 1996a; Skousen *et al.*, 2000; Hedin, 2002).

### 3.3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΙΔΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η αρχική ιδέα για την εφαρμογή των παθητικών συστημάτων σαν μέθοδος κατεργασίας των υγρών αποβλήτων προήλθε από παρατηρήσεις της επίδρασης των φυσικών υδροβιότοπων στην ποιότητα των υγρών αποβλήτων που διέρχονταν μέσα απ' αυτούς. Οι παρατηρήσεις αυτές έδειξαν ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος από την όξινη απορροή μεταλλείων μετριάζεται σημαντικά από την παρουσία φυσικών υδροβιότοπων (Huntsman et al., 1978; Lang et al., 1982; Gusek, 2008; Kleinmann et al., 2021).

Τα παθητικά συστήματα κατεργασίας εκμεταλλεύονται τις γεωχημικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη φύση με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας των νερών που διέρχονται μέσα από αυτά με ελάχιστες απαιτήσεις ελέγχου της λειτουργίας και συντήρησης τους (Ford, 2003; Neculita et al., 2007). Στα συστήματα αυτά επιτυγχάνεται αύξηση του pH των όξινων απορροών είτε λόγω ανάμειξης τους με αλκαλικά νερά ή μέσω επαφής τους με ανθρακικά πετρώματα. Ακολουθώντας, τα διαλυμένα μέταλλα απομακρύνονται με καταβύθιση με τη μορφή υδροξειδίων, οξυ-υδροξειδίων και θειούχων ενώσεων. Οι επικρατούσες τοπικές συνθήκες, περιλαμβανομένων της συγκέντρωσης του οξυγόνου και της ποιότητας του νερού και του εδαφικού και οργανικού υλικού, καθορίζουν το κατά πόσο οι ως άνω αντιδράσεις αύξησης του pH και απομάκρυνσης των μετάλλων θα λάβουν χώρα σε οξειδωτικό (αερόβιο) ή αναγωγικό (αναερόβιο) περιβάλλον (Hedin et al., 1994; Gusek and Wildeman, 1995).

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας τριακονταετίας, τα παθητικά συστήματα κατεργασίας εξελίχθηκαν από έρευνα εργαστηριακής κλίμακας σε πλήρη εφαρμογή βιομηχανικής κλίμακας (Gusek and Wildemann, 2002). Τα συστήματα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την κατεργασία όξινων νερών με χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι μόνο στην περιοχή των Αππαλαχίων, λειτουργούν εκατοντάδες τεχνητοί υδροβιότοποι για την κατεργασία ΟΑ ανθρακωρυχείων (Bastian and Hammer, 1993; Wieder 1993). Τα παθητικά συστήματα κατεργάζονται την ΟΑΜ με ελάχιστο κόστος λειτουργίας και συντήρησης. Δεδομένου ότι τα παθητικά συστήματα κατεργασίας χρησιμοποιούν βραδείς διεργασίες για την απομάκρυνση των ρύπων, απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής σε σχέση με τα αντίστοιχα ενεργητικά συστήματα και κατά συνέπεια μεγαλύτερες εκτάσεις προκειμένου να επιτύχουν τα ίδια αποτελέσματα με αυτά των ενεργητικών. Επομένως, το κόστος των παθητικών συστημάτων συνδέεται περισσότερο με τις απαιτήσεις σε εδαφικές εκτάσεις και όχι με το κόστος εργατικού προσωπικού, ενέργειας και αναλωσίμων υλικών (Hedin et al., 1994).

Η δυνατότητα εφαρμογής παθητικών συστημάτων για την κατεργασία ΟΑΜ τεκμηριώθηκε για πρώτη φορά την δεκαετία του 1980 με τη διεξαγωγή σχετικών ερευνητικών προγραμμάτων. Το πρώτο απ' αυτά τα ερευνητικά προγράμματα διεξήχθη από την ερευνητική ομάδα του Wright State University, και αφορούσε τη μελέτη του φυσικού υδροβιότοπου Ohio's Powelson Wildlife Area όπου επικρατούσε το είδος των φυτών *Sphagnum recurvum* (Huntsman et al., 1978). Κατά τη διέλευση της όξινης απορροής μέσα από αυτόν τον υδροβιότοπο, οι συγκεντρώσεις των περιεχομένων ιόντων σιδήρου, μαγνησίου, θεικών, ασβεστίου και μαγγανίου μειώνονταν σημαντικά ενώ παράλληλα το pH του νερού αυξανόταν από 2,5 σε 4-6. Η παρουσία μιας φυσικής εμφάνισης ασβεστολίθου στην έξοδο του υδροβιότοπου παρείχε πρόσθετη αλκαλικότητα στο νερό με αποτέλεσμα την αύξηση του pH της τελικής απορροής σε 6-7.

Μία παρόμοια μελέτη διεξήχθη από την ερευνητική ομάδα του West Virginia University στον υδροβιότοπο Tun Run στη West Virginia, όπου επικρατούσε το είδος των φυτών *Sphagnum moss* (Wieder and Lang, 1982). Κατά την διέλευση μιας όξινης απορροής μέσω αυτού του υδροβιότοπου σημειωνόταν σημαντική βελτίωση της ποιότητάς της: το pH του νερού αυξανόταν από 3,1-3,6 σε 5,5-6,1, η συγκέντρωση των περιεχομένων θεικών μειωνόταν από 210-275 mg/l σε 5-15 mg/l και του σιδήρου που κυμαινόταν αρχικά από 26 έως 73 mg/l, σε λιγότερο από 2 mg/l. Η συνολική τους παρατήρηση ήταν ότι η ποιότητα της απορροής του υδροβιότοπου ήταν ισοδύναμη ή και καλύτερη της ποιότητας των νερών παρακείμενων ποταμών που δεν επηρεάζονταν από όξινη απορροή μεταλλείων.

Μία άλλη παρατήρηση του φαινομένου αποτέλεσε η μεταλλευτική θέση 310 κοντά στο Sligo της Πενσυλβανίας, ΗΠΑ, όπου κατά τη διέλευση όξινων νερών με παροχή 5 m<sup>3</sup>/μέρα μέσω ενός φυσικού υδροβιότοπου με φυτά του είδους *Typha swamp*, η συγκέντρωση του περιεχομένου Fe μειωνόταν από 50 mg/l σε 1 mg/l, του Mn από 40 mg/l σε 2 mg/l, ενώ το pH του διαλύματος αυξανόταν από 5,5 σε 6,5. Το ετήσιο απαιτούμενο κόστος για την εξουδετέρωση ενός ισοδύναμου ρεύματος όξινων νερών με αλκαλικά αντιδραστήρια εκτιμήθηκε ότι θα ανερχόταν σε 56 χιλιάδες δολάρια ετησίως (Ritcey, 1989). Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτέλεσαν το έναυσμα για την συστηματική εφαρμογή των υδροβιότοπων στην κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων.

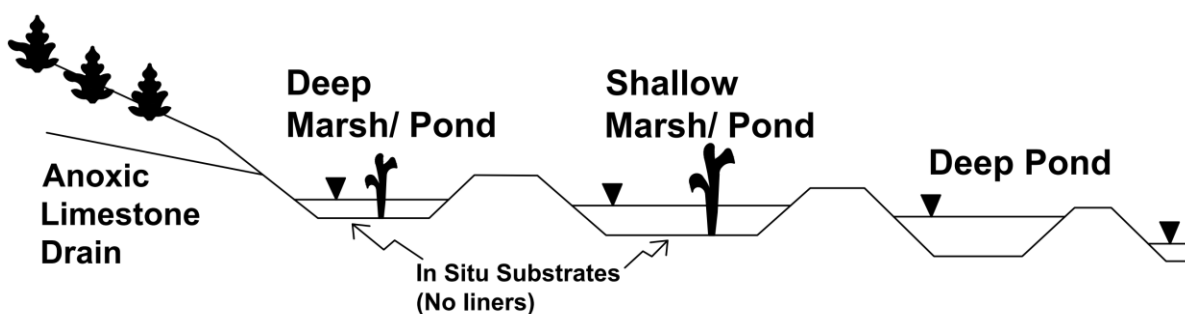
Κατά τη διάρκεια της τελευταίας τριακονταετίας, έχει διερευνηθεί η εφαρμοσιμότητα διαφόρων παθητικών συστημάτων. Τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα αναπτύχθηκαν για την κατεργασία ΟΑ ανθρακωρυχείων. Αντίθετα, οι αναφορές εφαρμογής αυτών των συστημάτων στην κατεργασία νερών μεικτών θειούχων μεταλλείων είναι πολύ περιορισμένες (Perry and Kleinman, 1992).

Οι πρώτοι τεχνητοί υδροβιότοποι που αναπτύχθηκαν και κατασκευάστηκαν ήταν μία απομίμηση των φυσικών υδροβιότοπων και ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκαν φυτά του είδους *Sphagnum moss*, γνωστά για την μεγάλη τους ικανότητα να συσσωρεύουν σίδηρο (Kleinmann et al., 1983; Tarleton et al., 1984; Burris et al., 1984; Gerber et al., 1985). Όμως, το φυτό *Sphagnum* δεν ήταν εύκολα διαθέσιμο, αποδείχθηκε δε ιδιαίτερα ευαίσθητο στην μεταφύτευση, στις απότομες αλλαγές της ποιότητας και της ποσότητας του νερού, καθώς και στην αυξημένη συσσώρευση σιδήρου. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα φυτά ξεράθηκαν κατά τη διάρκεια του πρώτου (1ου) χρόνου λειτουργίας του υδροβιότοπου (Hedin and Hyman, 1989).

Παρά τα αρχικά αυτά αρνητικά αποτελέσματα, συνεχίστηκε η ανάπτυξη και διερεύνηση διαφόρων τύπων τεχνητών υδροβιότοπων. Τελικά αναπτύχθηκε ένα μοντέλο τεχνητού υδροβιότοπου το οποίο αποδείχθηκε ανθεκτικό στην επιβαρυνόμενη απορροή μεταλλείων και αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων. Τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα κατεργασίας συνίστανται από μία σειρά μικρών υδροβιότοπων, στους οποίους χρησιμοποιούνται φυτά του είδους *Typha Latifolia*, με περιοδική προσθήκη οργανικού υποστρώματος στις ρίζες των φυτών (Girts et al., 1987; Wieder, 1989; Brodie et al., 1988).

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν παθητικά συστήματα κατεργασίας τα οποία δεν μοιάζουν καθόλου με το αρχικό μοντέλο υδροβιότοπων. Στα συστήματα αυτά, επιτυγχάνεται αποτελεσματική απομάκρυνση των περιεχομένων μετάλλων με αναερόβιες διεργασίες, χωρίς την παρουσία φυτών. Η νέα τεχνολογία τεχνητών υδροβιότοπων περιλαμβάνει λίμνες, τάφρους, αυλάκια και δεξαμενές που φέρουν υλικά τα οποία δεν εμφανίζονται και σε μερικές περιπτώσεις δεν περιέχουν ούτε εδαφικό υλικό ούτε οργανικό υπόστρωμα (Hedin and Nairn, 1993). Έχουν επίσης αναπτυχθεί και κάποια συστήματα προκατεργασίας της όξινης απορροής στα οποία τα όξινα νερά έρχονται σε επαφή με ασβεστόλιθο υπό αναερόβιες συνθήκες πριν οδηγηθούν σε κάποια δεξαμενή καθίζησης ή σε κάποιο υδροβιότοπο (Turner and McCoy, 1990).

Μία τυπική τομή ενός τεχνητού υδροβιότοπου δίνεται στο **Σχήμα 3-10**.



**Σχήμα 3-10:** Τομή τυπικού τεχνητού υδροβιότοπου

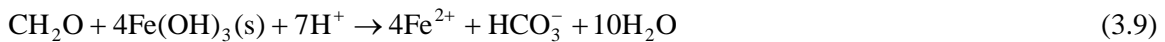
### 3.3.2 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΝ ΣΤΟΝ ΤΕΧΝΗΤΟ ΥΔΡΟΒΙΟΤΟΠΟ

Σε έναν τυπικό υδροβιότοπο επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες στην επιφάνεια, που βαθμιαία μεταπίπτουν σε αναερόβιες στον πυθμένα. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων είναι διαφορετικοί σε κάθε ζώνη και θα συζητηθούν στην επόμενη ενότητα 3.3.3.

Στην αερόβια ζώνη, η οργανική ύλη αποσυντίθεται με τη βοήθεια αερόβιων βακτηρίων. Ο πρώτος λήπτης ηλεκτρονίων που καταναλώνεται είναι το οξυγόνο. Η αποσύνθεση δίνει κυρίως CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.



Όταν καταναλωθεί το οξυγόνο, θα αρχίσει η κατανάλωση των επόμενων διαθέσιμων ληπτών ηλεκτρονίων, αρχίζοντας από το NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και συνεχίζοντας με το Fe<sup>3+</sup> (που δίνει Fe<sup>2+</sup>). Η αναγωγή αυτή οδηγεί στην αναγωγική διαλυτοποίηση των (οξυ)υδροξειδίων του σιδήρου σύμφωνα με την αντίδραση (Ribeta et al, 1995):



Κατά τη διαλυτοποίηση αυτή, ιόντα βαρέων μετάλλων που είχαν συγκαταβυθιστεί ή προσροφηθεί επί του Fe(OH)<sub>3</sub> θα απελευθερωθούν.

Ο επόμενος λήπτης και ταυτόχρονα δότης ηλεκτρονίων είναι η ίδια η οργανική ύλη, με αναερόβια αποσύνθεση στην αναερόβια ζώνη, υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχουν τα κατάλληλα βακτήρια. Τα βακτήρια αυτά θα διασπάσουν τον C: ένα μέρος του C οξειδώνεται προς CO<sub>2</sub> και το υπόλοιπο ανάγεται προς μεθάνιο, CH<sub>4</sub>:



Το μεθάνιο, όντας αδιάλυτο στο νερό, ανέρχεται υπό μορφή φυσαλίδων στην επιφάνεια.

Ο επόμενος λήπτης ηλεκτρονίων είναι η θειική ρίζα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Η αντίδραση ονομάζεται «αναγωγή θεικών» και επέρχεται με τη βοήθεια των θειοαναγωγικών βακτηρίων. Μέσω της αντίδρασης αυτής, τα θειικά ιόντα ανάγονται σε θειούχα τα οποία καταβυθίζουν τα μεταλλικά ιόντα υπό μορφή θειούχων ενώσεων. Οι θειούχες ενώσεις παραμένουν στην αναερόβια ζώνη. Υπό την προϋπόθεση ότι δεν θα εκτεθούν σε οξειδωτικές συνθήκες, θεωρούνται ότι είναι σταθερές ενώσεις.

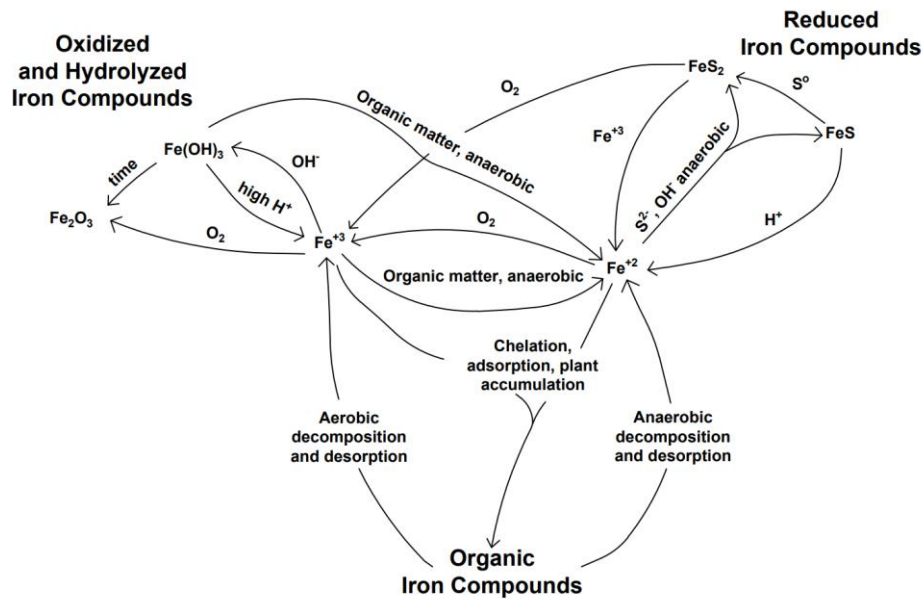
### 3.3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Υπάρχουν διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες οι οποίες είναι γνωστές ότι λαμβάνουν χώρα μέσα στα παθητικά συστήματα κατεργασίας για την εξουδετέρωση της οξύτητας του εισερχόμενου ρεύματος και την μείωση των συγκεντρώσεων των διαλελυμένων μετάλλων. Ωστόσο, δεν υπάρχουν τεκμηριωμένα στοιχεία για την σχετική σημασία των διαφόρων μηχανισμών στην συνολική απόδοση του συστήματος κατεργασίας.

Ο πιο απλός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα μέσα σε έναν υδροβιότοπο είναι η *αραιώση*. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η εισροή σημαντικής ποσότητας καθαρού, μη επιβαρυνμένου, επιφανειακού νερού μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην ποιότητα της OAM, οι οποίες μπορεί να αποδοθούν λανθασμένα σε τυχόν βιολογικές ή χημικές διεργασίες (Hedin et al., 1994). Η αραιώση με επιφανειακά νερά μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του pH και στην συνεπακόλουθη καταβύθιση υδροξειδίων, υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει υπέρβαση του γινομένου διαλυτότητάς τους.

Ακόμα και αν λάβουμε υπόψη τη δράση της αραιώσης, η επίδραση των τεχνητών υδροβιότοπων στην οξύτητα της OAM και στις συγκεντρώσεις των διαλελυμένων μετάλλων είναι πολύ σημαντική (Stillings et al., 1987; Stark et al., 1988). Μεταξύ των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα

σε αυτά τα συστήματα για τη βελτίωση της ποιότητας της ΟΑΜ περιλαμβάνονται η *διήθηση* των αιωρούμενων και των κολλοειδών υλικών από το διάλυμα, η *συσσώρευση / απορρόφηση μετάλλων* στα φύλλα και στο ριζικό σύστημα των φυτών, η *προσρόφηση και ανταλλαγή ιόντων* από τα φυτά, το οργανικό υπόστρωμα και άλλα βιολογικά υλικά όπως άλγη, οι αντιδράσεις *οξείδωσης* (σε αβιοτικό περιβάλλον ή παρουσία βακτηρίων που δρουν καταλυτικά) και *υδρόλυσης* σε αερόβιες ζώνες καθώς και οι *αναγωγικές αντιδράσεις* παρουσία βακτηρίων σε αναερόβιες ζώνες. Στο **Σχήμα 3-11** δίνονται σχηματικά οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα εντός τεχνητού υδροβιότοπου για την απομάκρυνση του σιδήρου (Hedin and Hyman, 1989). Δεδομένου ότι οι υδροβιότοποι χαρακτηρίζονται από ποικίλες και ετερογενείς περιβαλλοντικές συνθήκες, οι ως άνω διεργασίες αλληλεπικαλύπτονται.



**Σχήμα 3-11:** Μορφές σιδήρου που απαντώνται σε έναν τεχνητό υδροβιότοπο που δέχεται ΟΑΜ και αντίστοιχες περιβαλλοντικές συνθήκες (Hedin and Hyman, 1989).

Στις ενότητες που ακολουθούν δίνεται μία συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων μηχανισμών ρύθμισης της οξύτητας και απομάκρυνσης των διαλυμένων μετάλλων που λαμβάνουν χώρα στα παθητικά συστήματα κατεργασίας, στους οποίους περιλαμβάνονται:

- Αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης
- Απομάκρυνση μετάλλων από φυτά, άλγη και οργανικά υποστρώματα
- Αναγωγικές αντιδράσεις
- Προσθήκη ασβεστολίθου

### 3.3.3.1 Αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης

Ο σημαντικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης μετάλλων στους αερόβιους τεχνητούς υδροβιότοπους είναι οι αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης που οδηγούν στην καταβύθιση των διαλυμένων μετάλλων. Σε μελέτη που έγινε σε τεχνητό υδροβιότοπο που λειτουργούσε επί 10 μήνες βρέθηκε ότι το 93% του σιδήρου και το 27% του μαγγανίου που είχαν συσσωρευθεί μέσα στον υδροβιότοπο βρίσκονταν στην οξειδωμένη τους μορφή, π.χ.  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$  (Wieder et al., 1985). Δεδομένου ότι οι περισσότερες εφαρμογές παθητικών συστημάτων αναφέρονται στην κατεργασία ΟΑ ανθρακωρυχείων με κυριότερους ρυπαντές τον Fe και το Mn, οι μελέτες των μηχανισμών απομάκρυνσης μετάλλων επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στα στοιχεία αυτά.

### 3.3.3.1.1 Οξείδωση και υδρόλυση του σιδήρου

Ο σίδηρος, ο οποίος είναι και το κυριότερο στοιχείο που απαντάται στην απορροή ανθρακωρυχείων και θειούχων μεταλλείων, είναι το πιο επιρρεπές μέταλλο στις αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα στους τεχνητούς υδροβιότοπους. Στην όξινη απορροή μεταλλείων απαντάται συνήθως με τη μορφή του δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ο οποίος δεν είναι σταθερός σε οξειδωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα παρουσία του οξυγόνου του αέρα να οξειδώνεται προς τρισθενή, καταναλώνοντας οξύτητα πρωτονίων (αντίδραση 2.5).

Η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου λαμβάνει χώρα τόσο υπό αβιοτικές συνθήκες όσο και παρουσία καταλυτικών βακτηρίων. Και στις δύο (2) περιπτώσεις, η ταχύτητα της οξείδωσης εξαρτάται από το pH του νερού του μεταλλείου (**Σχήμα 2-1** και αντιδράσεις 2.6 έως 2.7).

Όταν το pH του διαλύματος είναι  $\text{pH} > 4,5$ , η ταχύτητα της οξείδωσης είναι δευτέρας τάξεως ως προς την ενεργότητα  $\text{OH}^-$  και κατά συνέπεια, η αύξηση του pH κατά μία μονάδα οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της οξείδωσης κατά 100 φορές. Επομένως, υπό αβιοτικές συνθήκες, η χημική οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$  είναι πολύ ταχύτερη σε ουδέτερο παρά σε όξινο pH. Σε αυτήν την περίπτωση, ο ρόλος των τεχνητών υδροβιότοπων επικεντρώνεται στο να παρέχει ικανοποιητικό χρόνο παραμονής για την οξείδωση του διαλελυμένου σιδήρου και την επακόλουθη καταβύθισή του.

Σε  $\text{pH} < 3,5$ , η ταχύτητα της οξείδωσης είναι ανεξάρτητη του pH, η αντίδραση είναι πολύ αργή (μέρες) και η συμμετοχή βακτηρίων οξειδωτικών του σιδήρου καθίσταται σημαντική (Kleinmann and Cserar, 1979). Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του  $\text{Fe}^{2+}$ , τα βακτήρια του είδους *Thiobacillus* και *Ferrobacillus Ferrooxidans*, τα οποία είναι αερόβιοι, αυτότροφοι και οξυφυλλοι μικροοργανισμοί, που είναι ενεργά σε περιοχή τιμών pH 1,4 έως 4,0 και θερμοκρασίες 5-35°C, ενεργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Επομένως, σε όξινο περιβάλλον, η παρουσία των ως άνω βακτηρίων δρα καταλυτικά στην οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$ , επιταχύνοντας την οξειδωτική αντίδραση κατά  $10^6$  φορές, με βέλτιστη περιοχή τιμών  $2 < \text{pH} < 3$  και θερμοκρασίας 30-35°C (Ταξιάρχου Μ., 1991). Επιπλέον, σε ερευνητικές εργασίες που έχουν διεξαχθεί σε τεχνητούς υδροβιότοπους, γίνεται αναφορά στην ευεργετική επίδραση του αριθμού των οξειδωτικών του σιδήρου βακτηρίων στην οξείδωση και καταβύθιση του σιδήρου (Stone, 1984).

Κατά συνέπεια, όταν το διάλυμα περιέχει αλκαλικότητα, το pH του διαλύματος ρυθμίζεται σε τιμές 6-7 όπου επικρατεί οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  απουσία βακτηρίων. Όταν όμως το διάλυμα δεν περιέχει αλκαλικότητα, τότε το  $\text{pH} < 4,5$ , οπότε λαμβάνει χώρα βακτηριακή οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$ .

Μετά την μετατροπή του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$ , ακολουθεί υδρόλυση του  $\text{Fe}^{3+}$  η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση υδροξειδίου, το οποίο επικαλύπτει ταχύτατα την επιφάνεια του υποστρώματος με τη μορφή πορτοκαλόχρωμης ίλύος, και την ταυτόχρονη παραγωγή κατιόντων  $\text{H}^+$  σύμφωνα με την αντίδραση (2.8). Η αντίδραση της υδρόλυσης λαμβάνει χώρα υπό αβιοτικές συνθήκες και είναι συνάρτηση του pH του διαλύματος και της συνολικής συγκέντρωσης του  $\text{Fe}^{3+}$ . Από το διάγραμμα διαλυτότητας του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) [**Σχήμα 2-2**], προκύπτει ότι για την καταβύθιση του διαλελυμένου τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ), υπό συνθήκες ισορροπίας απαιτούνται τιμές  $\text{pH} > 3$ , το οποίο ισχύει στα αρχικά στάδια της αντίδρασης (Singer and Stumm, 1970; Stumm and Morgan, 1981). Τέλος, οι διαλυτότητες των υδροξειδίων των συνηθέστερων μετάλλων που απαντώνται στις απορροές μεταλλείων συναρτήσει του pH του διαλύματος δόθηκαν στο διάγραμμα του Error! Reference source not found.2-3.

Συνοψίζοντας, η συνολική αντίδραση της καταβύθισης του διαλελυμένου σιδήρου είναι:





Επομένως, η τάση του διαλυμένου σιδήρου να οξειδωθεί και να υδροληθεί παρουσία αέρα με  $pH > 3$  οδηγεί στην καταβύθιση υδροξειδίου του Fe. Δεδομένου ότι το τελικό αποτέλεσμα της διεργασίας οξείδωσης-υδρόλυσης είναι η παραγωγή κατιόντων  $H^+$ , η όλη διεργασία οδηγεί στην μείωση του pH του διαλύματος. Κατά συνέπεια, όταν ένας φυσικός ή τεχνητός υδροβιότοπος δέχεται νερό μεταλλείου ουδέτερου pH που περιέχει σίδηρο, θα παράγει νερό συνήθως πιο όξινο, αλλά χωρίς μεταλλικό φορτίο.

Επιπλέον, το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου καταβυθίζεται σε κolloειδή – ζελατινοειδή μορφή και έχει την ικανότητα να προσροφά στην επιφάνειά του κατιόντα και ανιόντα. Κατά συνέπεια, η καταβύθιση του υδροξειδίου του σιδήρου συντελεί και στην απομάκρυνση μέρους και των λοιπών ιόντων από το διάλυμα, μέσω της προσρόφησης στην επιφάνειά του (Wildeman et al., 1993). Τα άμορφα υδροξείδια του σιδήρου ( $am. Fe(OH)_3 (s)$ ) θα μετατραπούν με γήρανση είτε σε κρυσταλλικό αιματίτη,  $Fe_2O_3 (s)$  (υπό ξηρές συνθήκες) ή σε γκαιτίτη,  $\alpha-FeOOH (s)$  (υπό υγρές συνθήκες).

### 3.3.3.1.2 Οξείδωση και υδρόλυση του μαγγανίου

Ένα άλλο στοιχείο, που επίσης απαντάται στην απορροή μεταλλείων, είναι το Mn, το οποίο υπόκειται σε αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης που οδηγούν στην καταβύθιση (οξυ)υδροξειδίων ή ανθρακικών ενώσεων του Mn. Για την αποτελεσματική καταβύθιση του Mn υπό μορφή υδροξειδίων, απαιτείται οξείδωση του  $Mn^{2+}$  προς μεγαλύτερες οξειδωτικές βαθμίδες, δηλ. προς  $Mn^{3+}$  ή  $Mn^{4+}$ . Ωστόσο, οι μηχανισμοί που υπεισέρχονται για την οξείδωση του  $Mn^{2+}$  στα νερά μεταλλείων υπό αερόβιες συνθήκες δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Οι Hedin et al. υποστηρίζουν ότι το δισθενές μαγγάνιο ( $Mn^{2+}$ ) ενδέχεται να οξειδώνεται προς την τρισθενή ή την τετρασθενή οξειδωτική του βαθμίδα, η οποία στην συνέχεια να καταβυθίζεται υπό μορφή  $MnOOH$  (Hedin et al., 1994):



Με την πάροδο του χρόνου, το  $MnOOH$  φαίνεται να οξειδώνεται προς  $MnO_2$  που είναι πιο σταθερό.

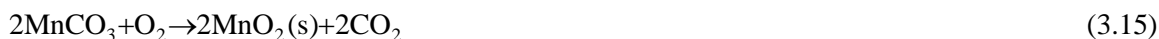
Με βάση την εξίσωση ταχύτητας που ακολουθεί, η κινητική της οξείδωσης του  $Mn^{2+}$  είναι συνάρτηση του pH του διαλύματος:

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = k_1[Mn^{2+}] + k_2[OH^-]^2 p_{O_2} [Mn^{2+}] [MnO_2] \quad (3.13)$$

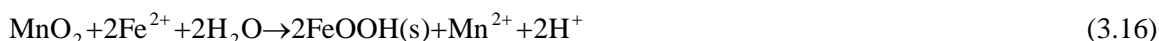
Επειδή το στερεό  $MnO_2$  που καταβυθίζεται δρα ως επιφάνεια προσρόφησης του  $Mn^{2+}$ , καταλύοντας την αντίδραση της οξείδωσης, η αντίδραση αυτή χαρακτηρίζεται ως «αυτοκαταλύομενη» (Stumm and Morgan, 1981; Diehl and Stumm, 1984). Επιπλέον, το στερεό  $MnO_2$  έχει την ικανότητα να προσροφά στην επιφάνειά του και άλλα κατιόντα και ανιόντα, όπως και το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, με τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα που προαναφέρθηκαν.

Όταν το pH του διαλύματος είναι  $< 8$ , οι αντιδράσεις οξείδωσης του μαγγανίου είναι πολύ αργές απουσία μικροοργανισμών (αβιοτική οξείδωση). Η οξείδωση του  $Mn^{2+}$  προς  $MnOOH$  ή  $Mn^{4+}$  επιταχύνεται δραστικά παρουσία μικροοργανισμών οξειδωτικών του μαγγανίου, οι οποίοι όμως απαντώνται συνήθως σε τιμές  $pH > 7$  (Nealson, 1983). Σε  $pH < 6$ , δεν λαμβάνει χώρα οξείδωση του  $Mn^{2+}$ .

Υπό αλκαλικές συνθήκες, το  $Mn^{2+}$  μπορεί επίσης να καταβυθιστεί υπό μορφή ανθρακικού μαγγανίου, το οποίο παρουσία οξυγόνου μπορεί να οξειδωθεί προς  $MnO_2$  (Diehl and Stumm, 1984):



Από την αξιολόγηση της απόδοσης διαφόρων εφαρμογών τεχνητών υδροβιότοπων προκύπτει ότι, όταν το σύστημα δέχεται μία απορροή μεταλλείων με αυξημένες συγκεντρώσεις Mn και Fe, η απομάκρυνση του Mn είναι λιγότερο αποτελεσματική από αυτήν του Fe, και λαμβάνουν χώρα διαδοχικά και όχι ταυτόχρονα (Hedin et al., 1994). Η ταυτόχρονη καταβύθιση Fe και Mn από αλκαλικά νερά σε αερόβιες συνθήκες ενδεχομένως να παρεμποδίζεται λόγω της αναγωγής του οξειδωμένου Mn από τον δισθενή σίδηρο (Hedin et al., 1994):



ή



Ανεξαρτήτως του μηχανισμού οξειδωσης του  $\text{Mn}^{2+}$  προς  $\text{Mn}^{4+}$ , η απομάκρυνση 1 mole  $\text{Mn}^{2+}$  από το διάλυμα συνεπάγεται την παραγωγή 2 moles  $\text{H}^+$  ή ισοδύναμη μείωση της αλκαλικότητας ( $\text{HCO}_3^-$ ).

Συμπερασματικά, η απομάκρυνση του Mn είναι μία πολύ αργή διεργασία, ακόμα και απουσία δισθενούς σιδήρου. Αν και αναμένεται ότι οι συνθήκες που επικρατούν στους υδροβιότοπους ενδεχομένως να επιταχύνουν τους ως άνω μηχανισμούς απομάκρυνσης, τα αποτελέσματα των εφαρμογών υποδεικνύουν ότι η μη αποτελεσματική απομάκρυνση του μαγγανίου είναι ένας από «τους μεγαλύτερους ανασταλτικούς παράγοντες για την χρήση των υδροβιότοπων στην κατεργασία της OAM».

### 3.3.3.2 Απομάκρυνση μετάλλων από φυτά, άλγη και οργανικά υποστρώματα

#### 3.3.3.2.1 Φυτά

Η βλάστηση αποτελεί συστατικό των υδροβιότοπων. Η βιοσυσσώρευση των μετάλλων στη φυτική βιομάζα, συνιστά έναν από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των μετάλλων από υγρά απόβλητα που λαμβάνει χώρα στους τεχνητούς υδροβιότοπους. Ωστόσο, η συμμετοχή αυτού του μηχανισμού στο σύνολο των διεργασιών απομάκρυνσης των μετάλλων είναι μηδαμινή (Sencidiver and Bhumbla, 1988). Παρόλα αυτά, τα φυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στους υδροβιότοπους δρώντας με έμμεσους μηχανισμούς.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η σημαντικότερη συνεισφορά των φυτών στους τεχνητούς υδροβιότοπους είναι η ιδιότητά τους να διαχέουν το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, λόγω των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών, μέσω του ριζικού τους συστήματος στο γειτονικό υπόστρωμα καθώς και στην αντίστοιχη στήλη νερού (Wildeman et al., 1993). Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι ο σχηματισμός, εντός του υποστρώματος, τοπικών οξειδωτικών ζωνών, οι οποίες συντελούν / υποβοηθούν στην απομάκρυνση μετάλλων μέσω μηχανισμών οξειδωσης και υδρόλυσης.

Ένας άλλος σημαντικός ρόλος που παίζουν τα φυτά στους τεχνητούς υδροβιότοπους είναι ότι παρέχουν στο υπόστρωμα την απαραίτητη οργανική ύλη που είναι αναγκαία για τις άλλες διεργασίες. Συγκεκριμένα, η φυτική βιομάζα, όταν αποσυντίθεται, παράγει οργανικό υλικό το οποίο παρέχει τις απαραίτητες θρεπτικές ουσίες για τα θεικοαναγωγικά βακτήρια (Sulphate Reducing Bacteria, SRB). Επίσης, το οργανικό αυτό υλικό περιέχει χουμικά και φουλβικά οξέα τα οποία κατακρατούν μέταλλα μέσω ιοντοανταλλαγής ή συμπλοκοποίησης (Wildeman et al., 1993).

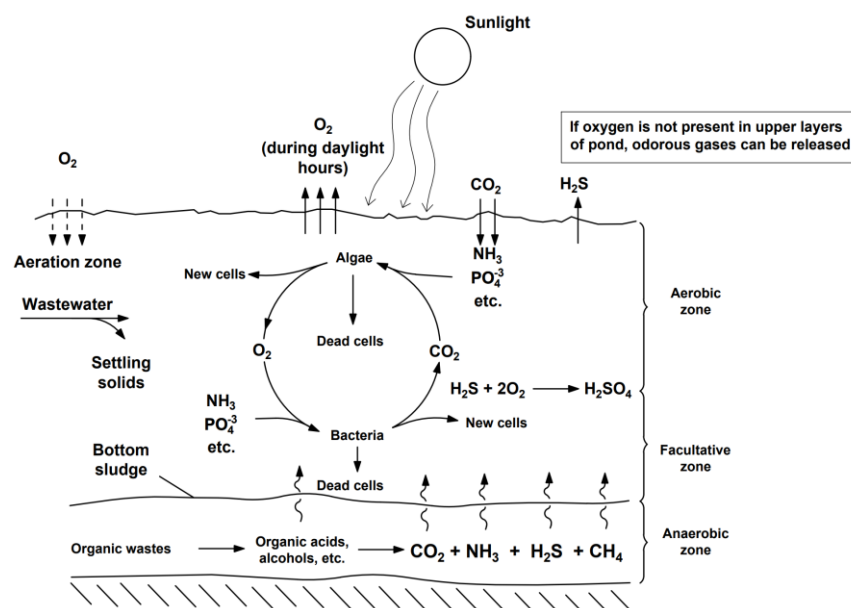
Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα της παρουσίας των φυτών στους υδροβιότοπους περιλαμβάνουν την τροποποίηση της διαπερατότητας και κατά συνέπεια της ροής στο άνω τμήμα του υποστρώματος, επιδράσεις στην υδατική διαίτα του συστήματος μέσω της εξατμισοδιαπνοής, βελτίωση της αισθητικής του συστήματος και περιορισμό της διάβρωσης από ανέμους κατά τις περιόδους που η στάθμη του νερού πέφτει σε επίπεδα χαμηλότερα από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα βρύα του είδους *Sphagnum* που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή σε πολλές εφαρμογές τεχνητών υδροβιότοπων αποδείχθηκαν ότι δεν είναι ανθεκτικά στην ΟΑΜ (Hedin and Hyman, 1989). Τα πιο ιδανικά φυτά για την κατασκευή των τεχνητών υδροβιότοπων είναι κατά κύριο λόγο τα φυτά του είδους *Typha latifolia* και σε μικρότερο βαθμό τα *Typha angustifolia*. Τα είδη αυτά είναι ευρέως διαδεδομένα, μεταφυτεύονται εύκολα και έχουν αποδειχτεί ανθεκτικά σε ευρεία περιοχή συνθηκών (Sencindiver and Bhumbra, 1988; Samuel et al., 1988).

### 3.3.3.2.2 Άλγη (algae)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα με τεχνητούς υδροβιότοπους είναι ιδιαίτερα σημαντική και η συμμετοχή των άλγεων. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία άλγεων σε τεχνητούς υδροβιότοπους συνδέεται με τη μείωση του διαλελυμένου μαγγανίου. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Kerpler (1988), σε άνθη του είδους *Oscillatoria* (ένα γαλαζοπράσινο φύκι) που συλλέχθηκε από έναν τεχνητό υδροβιότοπο με σημαντική απόδοση στην απομάκρυνση του Μn, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις έως και 56 g Μn /kg ξηρού βάρους algae. Σε δείγματα του είδους *Microspora* που συλλέχθηκαν από υδροβιότοπους από το US Bureau of Mines βρέθηκαν συγκεντρώσεις μαγγανίου από 30 έως και 90 g/kg ξηρού βάρους algae (Hedin and Hyman, 1989), ενώ παρατηρήθηκαν και επιστρώσεις μαγγανίου σε πολλά δείγματα των ειδών *Microspora* και *Oedogonium*.

Τα άλγη χρησιμοποιούν CO<sub>2</sub>, θειικά, νιτρικά και φωσφορικά άλατα, νερό και ηλιακό φως για την σύνθεση του οργανικού κυτταρικού τους υλικού με έκλυση οξυγόνου ως απόρριμμα της όλης διεργασίας (Nemerow, 1971). Το παραγόμενο οξυγόνο, το οποίο διαλύεται στο νερό της λίμνης, διατίθεται στα βακτήρια και στους άλλους μικροοργανισμούς για τις μεταβολικές τους λειτουργίες, περιλαμβανομένης της αναπνοής και της διάσπασης του οργανικού υλικού, *ίδη Σχήμα 3-12*.



Σχήμα 3-12: Ο ρόλος των άλγεων στις λίμνες

Η παραγωγικότητα των άλγεων μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη ελάχιστων ποσοτήτων θρεπτικών ουσιών (Gusek and Wieldman, 1995). Σε ένα πλήρη κύκλο: α) οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το διαλελυμένο στο νερό οξυγόνο και (β) διασπούν το οργανικό άχρηστο υλικό για την παραγωγή (γ) ουσιών όπως CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, νιτρικών, θειικών και φωσφορικών αλάτων, τα οποία (δ) χρησιμοποιούν τα άλγη σαν πρώτες ύλες στην διεργασία της φωτοσύνθεσης, και με τον τρόπο αυτό (ε) αναπληρώνουν το οξυγόνο που έχει καταναλωθεί και διατηρούν τέτοιες αερόβιες συνθήκες ώστε οι μικροοργανισμοί να μπορούν να δρουν με την μέγιστη δυνατή απόδοση

Ωστόσο, τα άλγη είναι λιγότερο αποτελεσματικά κατά τη διάρκεια του χειμώνα ενώ όταν ξηραίνονται, δίνουν πρόσθετο οργανικό φορτίο στη λίμνη. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου σε περιοχές με ψυχρά κλίματα, ο πάγος και το χιόνι που επικαλύπτει τις λίμνες εμποδίζει τη διέλευση του φωτός του ηλίου μέσα στη λίμνη, με δυσμενείς επιπτώσεις στο μέγεθος του πληθυσμού των άλγεων καθώς επίσης και στην οξυγόνωση της λίμνης. Απουσία του ηλιακού φωτός, τα άλγη μπορεί να μην ξηραίνονται, αλλά υπό αυτές τις συνθήκες η δραστηριότητα τους εξασθενίζεται σημαντικά.

### 3.3.3.2.3 Οργανικά υποστρώματα

Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός προσωρινής συγκράτησης των μετάλλων μέσα σε έναν υδροβιότοπο είναι η ανταλλαγή των διαλελυμένων μετάλλων με τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Wildeman et al., 1993). Τα οξέα αυτά είναι φυσικά οργανικά υλικά που απαντώνται στα υποστρώματα των υδροβιοτόπων και κυρίως στην τύρφη. Και οι δύο κατηγορίες οργανικών ενώσεων συνίστανται από ομάδες καρβοξυλίων και φαινολικών υδροξυλίων, οι οποίες είναι προσκολλημένες σε ένα μεγαλύτερο οργανικό μόριο. Πρόκειται για ασθενείς ηλεκτρολύτες οι οποίοι εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα, ασθενέστερο από τα γνωστά ανόργανα οξέα (π.χ. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>). Σε αλκαλικά διαλύματα, τα χουμικά και φουλβικά οξέα δίστανται σε ιόντα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



και επομένως αντιδρούν με μέταλλα ηλεκτροθετικότερα του υδρογόνου, παράγοντας άλατα:



Το όξινο κλάσμα αντιπροσωπεύεται από την καρβοξυλική ομάδα, -COOH, η οποία διασπάται σε καρβοξυλικό ιόν, -COO<sup>-</sup>, και κατιόντα υδρογόνου (ίδη αντίδραση 3.18). Το R- αντιπροσωπεύει το αδρανές, οργανικό κλάσμα του χουμικού ή φουλβικού οξέως. Μετά τη διάσπαση, το καρβοξυλικό ιόν μπορεί να αντιδράσει με το ιόν του μετάλλου (M<sup>2+</sup>) προς σχηματισμό συμπλόκου.

Στην περίπτωση που η μεταλλοφόρα όξινη απορροή έρθει σε επαφή με χουμικά οξέα, δύο είναι τα πιθανά επακόλουθα: εάν οι όξινες ομάδες του οργανικού υποστρώματος είναι ικανοποιητικά ιονισμένες, τότε η αντίδραση ισορροπίας της συμπλοκοποίησης του μετάλλου θα μετακινηθεί έντονα προς τα δεξιά. Από την άλλη μεριά, εάν το υπόστρωμα έχει ήδη υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, τότε όταν έρθει σε επαφή με το όξινο διάλυμα, η ως άνω αντίδραση θα αντιστραφεί και θα οδηγήσει σε αποδέσμευση των μετάλλων στο διάλυμα. Επομένως, η ικανότητα των χουμικών ενώσεων να απορροφούν μέταλλα είναι περιορισμένη.

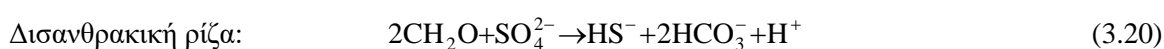
Η βέλτιστη περιοχή τιμών pH για την προσρόφηση μετάλλων κυμαίνεται από pH=4 έως 6, ανάλογα με το κατά περίπτωση μέταλλο. Επομένως, για να λάβει χώρα το φαινόμενο της προσρόφησης, θα πρέπει το pH του νερού μεταλλείου να αυξηθεί. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε pH=4,7, η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων, η οποία οδηγεί σε 100% έως 10% απομάκρυνση, γίνεται με την ακόλουθη σειρά: Hg=Fe=Pb=Cu=Al=Cr>Cd>Ni=Zn>Co>Mn (Kerndrof and Schnitzer, 1980). Επομένως, μέταλλα όπως Mn, Zn και Cd, τα οποία απαντώνται κατά κύριο λόγο στην OAM, δεν απομακρύνονται εύκολα με προσρόφηση. Η συσσώρευση

σιδήρου σε δείγματα τύρφης που συλλέχθηκαν από φυσικούς και τεχνητούς υδροβιότοπους βρέθηκε να είναι έως και 2-5 g/kg ξηρού βάρους (Wieder et al., 1985, Wieder and Lang, 1986).

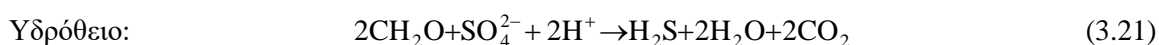
### 3.3.3.3 Αναγωγικές αντιδράσεις

Ένας άλλος σημαντικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα στους υδροβιότοπους είναι η αναγωγή των θειικών ιόντων με τη δράση των θειοαναγωγικών βακτηρίων (Sulphate Reducing Bacteria, SRB) που δρουν σε οργανικά υποστρώματα υπό αναερόβιες συνθήκες (Κούρτης Α., 2007; Κούση Π., 2014). Συγκεκριμένα, σε έναν αναερόβιο υδροβιότοπο, τα θεικοαναγωγικά βακτήρια του είδους *Desulfovibrio* (Postgate, 1984), χρησιμοποιούν τα θειικά ιόντα για να οξειδώσουν το οργανικό υλικό απελευθερώνοντας ως απορρίμματα της διεργασίας δισανθρακική αλκαλικότητα και υδρόθειο, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις (Gusek and Wildeman, 1995; Duc et al., 1998):

[pH>7.0]



[pH<7.0]



όπου το CH<sub>2</sub>O αντιπροσωπεύει το οργανικό υλικό.

Η βακτηριακή αναγωγή των θειικών ιόντων λαμβάνει χώρα υπό πολύ συγκεκριμένες συνθήκες (Postgate, 1984). Τα θειοαναγωγικά βακτήρια δρουν ικανοποιητικά σε pH>4 και απαιτούν την παρουσία θειικών ιόντων, κατάλληλων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού και απουσία οξειδωτικών ουσιών όπως O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup> και Mn<sup>4+</sup>, απαιτήσεις που ικανοποιούνται στο περιβάλλον της αναερόβιας ζώνης. Συγκεκριμένα, οι υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων (>200 mg/l) είναι σύνηθες χαρακτηριστικό της OAM. Τα οργανικά υποστρώματα καταναλώνουν οξυγόνο με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αναερόβιων συνθηκών και την απουσία οξειδωμένων μορφών του Fe και του Mn. Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται από τα αναγωγικά βακτήρια, π.χ. γαλακτικό και οξικό άλας, είναι προϊόντα μικροβιακών ζυμώσεων σε αναερόβιες συνθήκες. Τέλος, όσον αφορά τις απαιτήσεις του pH, αυτές εξασφαλίζονται από την αλκαλικότητα που παράγεται από την μικροβιακή δραστηριότητα και τη διάλυση των ανθρακικών.

Υπό αυτές τις συνθήκες, το παραγόμενο υδρόθειο δίσταται προς όξινη θειούχο ρίζα (HS<sup>-</sup>), η οποία αντιδρά με τα διαλελυμένα μέταλλα προς σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων ενώσεων των μετάλλων που καταβυθίζονται σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι θειούχες ενώσεις που καταβυθίζονται (ίδη αντίδραση 3.22) παραμένουν στην αναερόβια ζώνη.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην περίπτωση του διαλελυμένου ψευδαργύρου σχηματίζεται άμορφος θειούχος ψευδάργυρος ενώ στην περίπτωση του σιδήρου μπορεί να σχηματιστεί σιδηροπυρίτης, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η απομάκρυνση των διαλελυμένων μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων εξαρτάται από το pH του διαλύματος, την σταθερά διαλυτότητας των συγκεκριμένων θειούχων ενώσεων των μετάλλων

και των συγκεντρώσεων των συστατικών της αντίδρασης. Η διαλυτότητα των πιο συνήθων θειούχων ενώσεων που απαντώνται στην ΟΑΜ συναρτηθεί του pH έχει δοθεί στο **Σχήμα 2-4** του **Κεφαλαίου 2** της παρούσας.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα διαλυτότητας, θερμοδυναμικά η πρώτη θειούχος ένωση που θα καταβυθιστεί από το διάλυμα θα είναι ο CuS ενώ το MnS, παρουσιάζει την υψηλότερη διαλυτότητα ( $K_{sp}=5.6 \times 10^{-16}$ ) και αναμένεται ότι για να καταβυθιστεί πρέπει πρώτα να απομακρυνθούν από το διάλυμα όλα τα άλλα μέταλλα. Ένα άλλο στοιχείο που δεν απομακρύνεται με αυτή τη διεργασία είναι το διαλελυμένο Al που δεν σχηματίζει καμία θειούχο ένωση.

Επισημαίνεται ότι για να καταβυθιστούν οι θειούχες ενώσεις των μετάλλων από το διάλυμα απαιτείται η παρουσία ικανοποιητικής ποσότητας οργανικού υλικού για τη διατήρηση αναερόβιων συνθηκών στον υδροβιότοπο, που σημαίνει ότι μπορεί να χρειάζεται περιοδική προσθήκη φρέσκου οργανικού υλικού.

Παρά το γεγονός ότι σε χαμηλό pH αναστέλλεται η ανάπτυξη και η δράση των θεικοαναγωγικών βακτηρίων, η δράση τους οδηγεί σε αύξηση του pH στο άμεσο περιβάλλον τους, παρέχοντάς τους τη δυνατότητα να δρουν μέσα στα ιζήματα ακόμα και υπό πολύ όξινο περιβάλλον (Herlihy et al., 1987). Σύμφωνα με τους Kleinmann και Hedin (1989), τα θεικοαναγωγικά βακτήρια είναι επίσης ανθεκτικά και σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ενώ το δυναμικό αναγωγής θεικών ιόντων δεν αναστέλλεται παρουσία νικελίου, μολύβδου ή ψευδαργύρου, σε συγκεντρώσεις έως και 60 mg/l.

Η βακτηριακή αναγωγή των θεικών ιόντων ενδέχεται να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην μακροχρόνια απόδοση των τεχνητών υδροβιότοπων. Σε αντίθεση με την μεγάλη όγκου ιλύ που προκύπτει από την οξείδωση και υδρόλυση του σιδήρου, η οποία επικάθεται στο οργανικό υπόστρωμα, τα ιζήματα θειούχου σιδήρου έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και σχηματίζονται στο εσωτερικό του οργανικού υποστρώματος. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι αντίστροφες της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, αφού οι αντιδράσεις αναγωγής των θεικών οδηγούν σε εξουδετέρωση της οξύτητας. Τέλος, σε αντίθεση με τις διεργασίες της βακτηριακής οξείδωσης και υδρόλυσης, οι οποίες σε pH μικρότερο του 8 δεν είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση μετάλλων όπως Zn και Mn, το υδρόθειο που παράγεται από την βακτηριακή αναγωγή των θεικών αντιδρά άμεσα με τα βαρέα μέταλλα σε  $\text{pH} \geq 3$  προς σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων ενώσεων (Ritcey, 1989).

#### 3.3.3.4 Διαλυτοποίηση ασβεστολίθου

Μία άλλη μέθοδος προσθήκης αλκαλικότητας σε όξινο νερό είναι μέσω της απευθείας επαφής του νερού με ασβεστόλιθο. Σ' αυτήν την περίπτωση, διαλυτοποιείται ο ασβεστόλιθος παράγοντας ασβέστιο και δισανθρακική αλκαλικότητα, η οποία εξουδετερώνει την περιεχόμενη οξύτητα και ρυθμίζει το pH. Η διαλυτότητα του ασβεστολίθου εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία και το  $\text{CO}_2$ .

Πιο αναλυτικά, όταν τα όξινα νερά,  $\text{pH} < 6,4$ , έρθουν σε επαφή με ασβεστόλιθο, ο ασβεστόλιθος αντιδρά σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



όπου το  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  συμβολίζει το διαλελυμένο  $\text{CO}_2$  και περιλαμβάνει τόσο το  $\text{CO}_2$  όσο και το ανθρακικό οξύ:



Το διαλελυμένο διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα ασθενές οξύ και συνεχίζει να αντιδρά με τον ασβεστόλιθο παράγοντας ασβέστιο και όξινα ανθρακικά ιόντα (δισανθρακική αλκαλικότητα), τα οποία διατίθενται για τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης:



Η αποτελεσματικότητα της παραπάνω κατεργασίας μειώνεται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες το εισερχόμενο νερό περιέχει σημαντικές ποσότητες δισθενούς σιδήρου και η επαφή του με τον ασβεστόλιθο γίνεται σε οξειδωτικό περιβάλλον. Σε αυτήν την περίπτωση, ο ασβεστόλιθος επικαλύπτεται γρήγορα με στρώματα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου και την κατ' ουσία παύση της παραγωγής αλκαλικότητας (US EPA 600/2-83/001, 1983). Ωστόσο, όταν οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα υπό αναερόβιες / ανοξικές συνθήκες, δηλ. απουσία οξυγόνου, ο διαλελυμένος σίδηρος παραμένει στη δισθενή μορφή του,  $\text{Fe}^{2+}$ , και δεν λαμβάνει χώρα καμία καταβύθιση σε τιμές  $\text{pH} < 5,5$ . Υπό αυτές τις συνθήκες, η διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου και η συνεπακόλουθη παραγωγή αλκαλικότητας μπορεί να εξελίσσεται περαιτέρω χωρίς προβλήματα αδρανοποίησης της επιφάνειάς του. Προβλήματα αδρανοποίησης της επιφάνειας του ασβεστολίθου λαμβάνουν χώρα στις περιπτώσεις που το εισερχόμενο νερό περιέχει σημαντικές ποσότητες τρισθενούς σιδήρου, για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω, αλλά και όταν περιέχει αλουμίνιο λόγω καταβύθισης υδροξειδίου του αλουμινίου το οποίο φράζει τα κενά των πόρων του στρώματος, μειώνοντας σταδιακά τη διαπερατότητά του ασβεστολιθικού στρώματος. Επιπλέον, οι διαλυτότητες των ανθρακικών ενώσεων εξαρτώνται από την μερική πίεση του διαλελυμένου  $\text{CO}_2$  (Stumm & Morgan, 1981) η οποία είναι συνήθως υψηλή σε αναερόβια περιβάλλοντα λόγω της διάσπασης των οργανικών υλικών και της εξουδετέρωσης των  $\text{H}^+$ .

Η παραπάνω παρατήρηση της αύξησης της διαλυτότητας του ασβεστολίθου σε επαφή με το νερό του μεταλλείου υπό αναερόβιες συνθήκες ενέπνευσε την τελευταία τριακονταετία την ιδέα της ανάπτυξης και εφαρμογής αναερόβιων συστημάτων κατεργασίας με ασβεστόλιθο γνωστά ως Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (Anoxic Limestone Drains, ALD), (Turner & McCoy, 1990, Brodie et al, 1991, Nairn et al., 1991, Skousen, 1991; Kleinmann et al., 1998). Τα παθητικά αυτά συστήματα προσθέτουν στο νερό μεταλλείου δυναμικό εξουδετέρωσης, με τη μορφή αλκαλικότητας. Η εκροή των ασβεστολιθικών τάφρων μπορεί στη συνέχεια να οδηγηθεί σε έναν δεύτερο στάδιο παθητικής κατεργασίας, που όπως περιγράφεται στην επόμενη ενότητα μπορεί να είναι ένας αερόβιος ή/και ένας αναερόβιος τεχνητός υδροβιότοπος, για την επακόλουθη απομάκρυνση των περιεχομένων μετάλλων. Η μείωση του  $\text{pH}$  του διαλύματος που λαμβάνει χώρα στους υδροβιότοπους, λόγω της παραγόμενης από την υδρόλυση των μετάλλων οξύτητας, ρυθμίζεται μέσω της υψηλής αλκαλικότητας που έχει ήδη προστεθεί στο εισερχόμενο διάλυμα κατά το στάδιο της προκατεργασίας του με ALD.

Στο ερώτημα ποια είναι η σχετική σημασία του κάθε μηχανισμού που υπεισέρχεται στα παθητικά συστήματα κατεργασίας, από την παραπάνω ανασκόπηση προκύπτει σαφώς ότι η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από το σύνολο όλων αυτών των μηχανισμών. Το αμέσως επόμενο ερώτημα που τίθεται αφορά το πώς θα πρέπει να σχεδιασθεί ένα παθητικό σύστημα και να αναπτυχθούν τα επιμέρους στάδια κατεργασίας στα οποία να εφαρμόζονται οι ως άνω μηχανισμοί έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματική απομάκρυνση των περιεχομένων μετάλλων και να ρυθμίζεται το  $\text{pH}$  σε τιμές συμβατές με τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια.

### 3.3.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για την κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων έχουν αναπτυχθεί τρεις κύριες κατηγορίες παθητικών συστημάτων: (1) Αερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (Aerobic Wetlands), (2) Αναερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (Anaerobic or Compost or Organic Substrate Wetlands) και (3) Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (Anoxic Limestone Drains). Στους αερόβιους τεχνητούς υδροβιότοπους διεξάγονται κατά κύριο λόγο αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης, και εφαρμόζονται κυρίως για την κατεργασία «ολικώς» αλκαλικών (net alkaline) νερών. Στους αναερόβιους τεχνητούς

υδροβιότοπους ενδείνεται η αναερόβια βακτηριακή δράση η οποία οδηγεί στην αναγωγή των θειικών ιόντων και την επακόλουθη καταβύθιση θειούχων μετάλλων και παραγωγή αλκαλικότητας. Οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι προσθέτουν στο διάλυμα αλκαλικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στάδιο προκατεργασίας πριν τους αερόβιους ή αναερόβιους υδροβιότοπους. Στις ενότητες που ακολουθούν δίνεται μία συνοπτική παρουσίαση των παραπάνω συστημάτων.

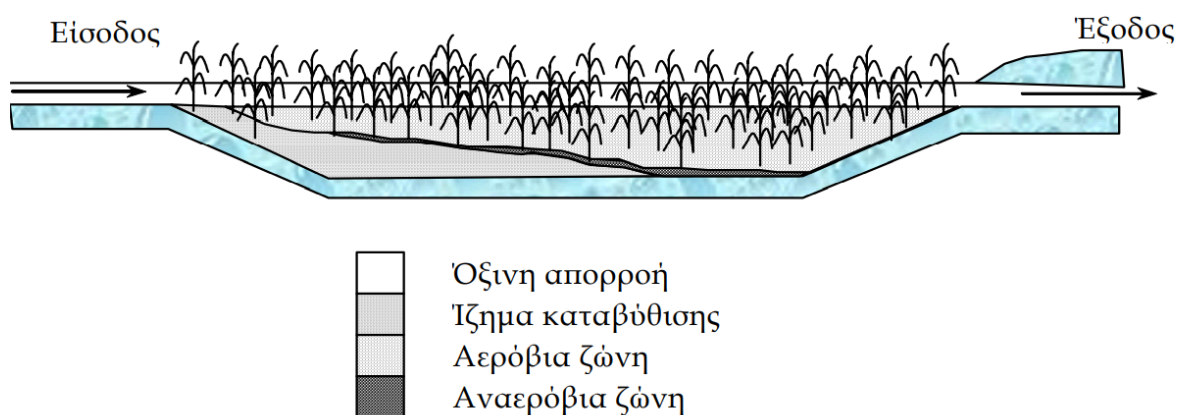
### 3.3.4.1 Αερόβιοι Τεχνητοί Υδροβιότοποι

Τα πιο κατάλληλα νερά για κατεργασία με αερόβιους τεχνητούς υδροβιότοπους είναι τα νερά που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικότητας, δηλαδή τα ολικώς αλκαλικά νερά (net alkaline waters). Στους αερόβιους υδροβιότοπους λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξείδωσης και υδρόλυσης με αποτέλεσμα την καταβύθιση των διαλελυμένων μετάλλων υπό μορφή οξειδίων, υδροξειδίων και οξυυδροξειδίων. Ο κύριος ρόλος τους είναι να αφήσουν το νερό να έρθει σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα, το οποίο να καταναλωθεί για την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου και να καθιζάνουν τα παραγόμενα λεπτομερή τεμαχίδια του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου που βρίσκονται εν αιωρήσει.

Οι αντιδράσεις οξείδωσης οδηγούν στην παραγωγή οξύτητας, η οποία με τη σειρά της επιβραδύνει την ταχύτητα οξείδωσης. Εάν το διάλυμα περιέχει δισανθρακική αλκαλικότητα, τότε η οξύτητα που παράγεται από την υδρόλυση του Fe εξουδετερώνεται και το pH διατηρείται στην περιοχή τιμών 5,5 έως 6,4, υποβοηθώντας την καταβύθιση του Fe και άλλων περιεχομένων μετάλλων, όπως του Mn.

Το διαλελυμένο αρσενικό, το οποίο απαντάται στα νερά μεταλλείου συνήθως ως  $As^{+5}$  ( $AsO_4^{-3}$ ), απομακρύνεται προσροφούμενο στην επιφάνεια των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, και θεωρητικά, σχηματίζεται τελικά σκοροδίτης ( $FeAsO_4$ ). Τα βακτήρια τύπου *Thiomonas* τα οποία απαντώνται στα νερά μεταλλείου, συμβάλλουν επίσης στην απομάκρυνση του αρσενικού οξειδώνοντας το  $As^{+3}$  σε  $As^{+5}$  (Battaglia-Brunet et al., 2002; Coupland et al., 2003; Lizama et al., 2011).

Οι αερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι είναι παρόμοιοι με τους «φυσικούς» υδροβιότοπους. Στο **Σχήμα 3-13** δίνεται το διάγραμμα ενός τυπικού αερόβιου τεχνητού υδροβιότοπου ελεύθερης επιφανειακής ροής.



**Σχήμα 3-13:** Διάγραμμα τυπικού αερόβιου υδροβιότοπου (Wildeman et al., 1993; Κούρτης, 2007)

Από κατασκευαστικής απόψεως, οι αερόβιοι υδροβιότοποι συνίστανται από δεξαμενές ή κανάλια, με σχετικά αδιαπέρατο πυθμένα για την αποφυγή διαρροών, υπόστρωμα για την υποστήριξη της βλάστησης και το προς κατεργασία νερό του μεταλλείου το οποίο διέρχεται υπό μορφή στρώματος μικρού πάχους (10-50 cm) πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Το λεπτού πάχους στρώμα



νερού, η μικρή ταχύτητα ροής, η παρουσία των βλαστών των φυτών και τα προϊόντα αποσύνθεσης των φυτών ρυθμίζουν την ομαλή ροή του νερού μέσα στα κατά κύριο λόγο μεγάλου μήκους και μικρού πλάτους κανάλια του υδροβιότοπου, μεγιστοποιώντας κατά το δυνατόν το χρόνο παραμονής του νερού. Σε ένα αερόβιο κελί, η τυπική αναλογία μήκους (m) προς πλάτος (w) είναι  $m/w > 10$ . Επιπλέον, η παρουσία της βλάστησης στα κελιά υποβοηθά τη βακτηριακή δραστηριότητα και την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών ενώ μειώνει το δυναμικό διάβρωσης (Collins et al., 2004).

### 3.3.4.2 Αναερόβιοι Τεχνητοί Υδροβιότοποι

Οι αναερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (anaerobic wetlands) ή αναερόβια συστήματα οργανικού υποστρώματος (anaerobic organic substrate systems ή compost wetlands) συνιστούν παθητικά συστήματα για την κατεργασία ολικώς όξιων νερών μεταλλείων (net acidic mine waters). Στα συστήματα αυτά λαμβάνει χώρα παραγωγή αλκαλικότητας, η οποία με τη σειρά της εξουδετερώνει την περιεχόμενη στο εισερχόμενο νερό οξύτητα. Τα συστήματα αυτά βρίσκουν εφαρμογή στην κατεργασία νερών μεταλλείου που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (DO),  $Fe^{3+}$  ή  $Al^{3+}$ , και οξύτητα μεγαλύτερη των 300 mg/l (Hedin & Nairn, 1992, Hedin et al., 1994). Στους αναερόβιους υδροβιότοπους, η παραγωγή αλκαλικότητας είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού της βακτηριακής δράσης και της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου. Τα θεικοαναγωγικά βακτήρια απαιτούν ένα πλούσιο οργανικό υπόστρωμα στο οποίο να αναπτυχθούν αναερόβιες / ανοξικές συνθήκες. Στο ανοξικό αυτό περιβάλλον λαμβάνει επίσης χώρα και η διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου.

Από κατασκευαστικής απόψεως, τυπικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν υποστρώματα στα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν φυσικά προϊόντα χαμηλού κόστους και φυσικά οργανικά απορρίμματα όπως κομποστοποιημένα μανιτάρια (spent mushroom compost), κοπριά αγελάδας και αλόγου, πριονίδι ξύλου, αχυρόμπαλες, τύρφη κ.α. (Duc et al., 1998; Kourtis et al., 2000; Adam et al., 2003;) Τα κομποστοποιημένα μανιτάρια είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται πολύ εκτεταμένα ως οργανικό υπόστρωμα επειδή περιέχει και ασβεστόλιθο (10% κ.β. επί ξηρού). Στα υποστρώματα που χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις  $CaCO_3$  μπορεί να προστεθεί ασβεστόλιθος. Κατά την κατασκευή του κελιού, το υπόστρωμα τοποθετείται συνήθως υπό μορφή ενός στρώματος πάχους 30-45 cm, χωρίς συμπίκνωση (Hedin et al., 1994). Η ανάπτυξη φυτών στην επιφάνεια των αναερόβιων κελιών θα πρέπει να αποτρέπεται προκειμένου να αποφευχθεί η διάτρηση της επιφάνειας του κελιού από τις ρίζες των φυτών και η επακόλουθη εισχώρηση οξυγόνου εντός του υποστρώματος, το οποίο επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση λειτουργίας των θεικοαναγωγικών βακτηρίων.

Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματική λειτουργία των αναερόβιων κελιών είναι η εξασφάλιση της ροής του νερού διαμέσω του υποστρώματος. Στο **Σχήμα 3-14** δίνεται το διάγραμμα ενός αναερόβιου υδροβιότοπου, υπόγειας ροής, στο οποίο το νερό διέρχεται εγκαρσίως διαμέσω του υποστρώματος.



**Σχήμα 3-14:** Διάγραμμα τυπικού αναερόβιου συστήματος (Wildeman et al., 1993; Κούρτης, 2007)

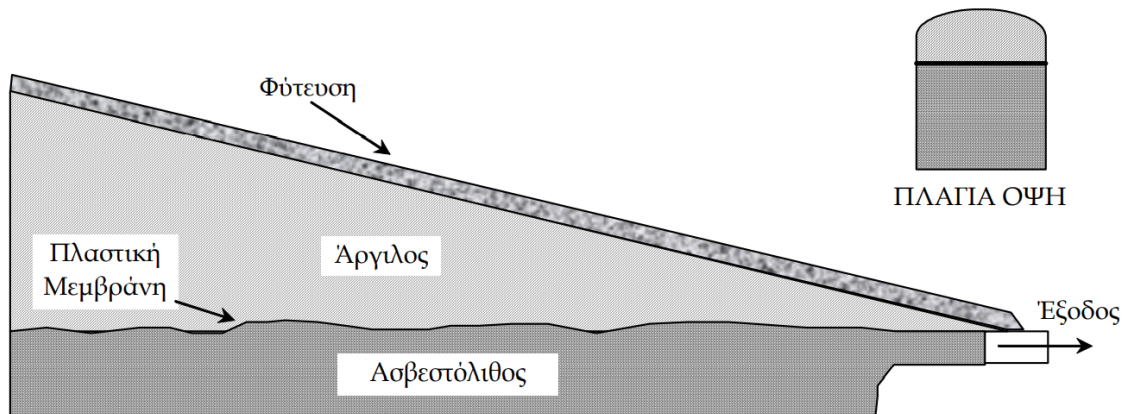
### 3.3.4.3 Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι

Μία εναλλακτική μέθοδος για την προσθήκη αλκαλικότητας σε όξινα νερά μεταλλείων είναι η προκατεργασία με Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφρους (Anoxic Limestone Drains, ALD). Οι ALDs παράγουν αλκαλικότητα με χαμηλότερο κόστος από αυτό των αναερόβιων υδροβιότοπων. Ωστόσο, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, η μέθοδος αυτή δεν είναι αποτελεσματική σε όλες τις ποιότητες νερών. Νερά κατάλληλα για κατεργασία με ALDs είναι αυτά που περιέχουν διαλελυμένο οξυγόνο (DO) <1 mg/L,  $Fe^{3+}$  και  $Al^{3+}$  <2 mg/L και ολική οξύτητα <300 mg/l (Hedin and Nairn, 1992; Gazea et al., 1996b; Kleinmann et al., 1998; Hedin et al., 1994; Cravotta, 2010; Zipper and Skousen, 2010; Sdiri and Bouaziz, 2014).

Οι κύριοι χημικοί παράγοντες που περιορίζουν την αποδοτική λειτουργία των ALDs είναι η παρουσία του τρισθενούς σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ), αλουμινίου ( $Al^{3+}$ ) και διαλελυμένου οξυγόνου (D.O.). Όταν το όξινο νερό περιέχει  $Fe^{3+}$  (>2 mg/l) ή/και  $Al^{3+}$  (>2 mg/l) και έρθει σε επαφή με ασβεστόλιθο, θα σχηματιστούν λεπτομερή τεμαχίδια υδροξειδίων των μετάλλων ( $FeOOH$  ή  $Al(OH)_3$ ). Όσον αφορά το υδροξείδιο του σιδήρου, αυτό επικάθεται στην επιφάνεια των τεμαχίων ασβεστόλιθου με αποτέλεσμα την αδρανοποίησή του, εμποδίζοντας την περαιτέρω διαλυτοποίησή του. Όσον αφορά τα υδροξείδια του αλουμινίου, έχουν την ιδιότητα να “χτίζουν” στα κενά των τεμαχίων του ασβεστόλιθου, μειώνοντας έτσι με το χρόνο τη διαπερατότητα του όλου στρώματος μέχρι σημείου πλήρους εμφράξεως. Τέλος, η παρουσία διαλελυμένου οξυγόνου (DO>1 mg/L) προωθεί την οξείδωση του δισθενούς προς τρισθενή σίδηρο μέσα στις ALDs, με τις δυσμενείς επιδράσεις που έχουν προαναφερθεί. Σ’ αυτές τις περιπτώσεις συνίσταται η κατασκευή αναερόβιων υδροβιότοπων.

Στις ALDs, το νερό μεταλλείου διέρχεται μέσω στρώματος ασβεστόλιθου πριν εισέλθει στον υδροβιότοπο. Καθώς το νερό αποστραγγίζει από το μεταλλείο και πριν εκτεθεί στον αέρα περιέχει πολύ μικρή συγκέντρωση διαλελυμένου οξυγόνου και ο σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο στη δισθενή του μορφή. Οδηγώντας αυτό το νερό σε μία εκσκαφή γεμάτη με ασβεστόλιθο όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, μπορεί να προστεθεί στο νερό αλκαλικότητα έως και 400 mg/l. Η ALD στεγανοποιείται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η είσοδος του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και να μεγιστοποιείται η συσσώρευση του  $CO_2$  μέσα σ’ αυτό. Η στεγανοποίηση επιτυγχάνεται με την υπέρθεση ενός στρώματος αργιλικού υλικού μεγάλου πάχους πάνω από τον ασβεστόλιθο ενώ μπορεί να παρεμβληθεί και ένα πλαστικό υλικό μεταξύ τους σαν παγίδα αερίων. Η ιδέα αυτή προτάθηκε για πρώτη φορά από το Tennessee Department of Health and Environment για την κατεργασία νερών ανθρακωρυχείων και τα τελευταία χρόνια διερευνάται συστηματικά για την κατεργασία νερών τόσο ανθρακωρυχείων όσο και μεικτών θειούχων μεταλλείων σε πλειάδα εφαρμογών στις ΗΠΑ (Gusek and Wildeman, 1995; Turner and McCoy, 1990; Britt et al., 1990; Nairn et al., 1991).

Οι διαστάσεις των υφιστάμενων ALDs ποικίλουν σημαντικά. Αρχικά, οι ALDs κατασκευάστηκαν με τη μορφή καναλιών μεγάλου μήκους, μικρού πλάτους (περίπου 1 m) και με διατομές όπως αυτές που δίνονται στο **Σχήμα 3-15** (Nairn et al., 1991). Σε περιοχές που δεν ήταν δυνατή η κατασκευή γραμμικών ALDs, κατασκευάστηκαν ανοξικές τάφροι πλάτους 10 έως 20 m, και η απόδοσή τους ήταν παρόμοια με αυτήν των γραμμικών τάφρων (Hedin et al., 1994).



**Σχήμα 3-15:** Ανοξική Ασβεστολιθική Τάφρος Morrison – Εγκάρσια και κατά μήκος τομή (Nairn et al., 1991; Hedin et al., 1994; Gazea et al., 1996b)

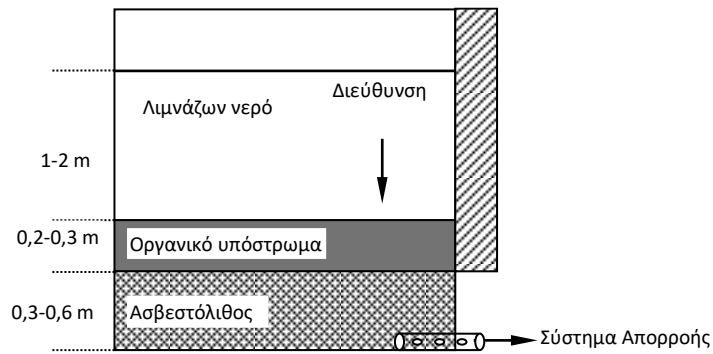
Οι ALDs αποτελούν τμήμα του όλου παθητικού συστήματος κατεργασίας. Όταν η ALD λειτουργεί αποτελεσματικά, η μοναδική της επίδραση στην ποιότητα του νερού είναι η αύξηση του pH σε ουδέτερες τιμές και η αύξηση των συγκεντρώσεων του ασβεστίου και της αλκαλικότητας. Τα περιεχόμενα διαλελυμένα μέταλλα όπως  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  δεν πρέπει να επηρεαστούν κατά τη διόδό τους μέσα από την ALD. Επομένως, για την αποτελεσματική απομάκρυνση των περιεχομένων μεταλλικών ρυπαντών, η ALD πρέπει να ακολουθείται από ένα αερόβιο (δεξαμενή καθίζησης ή αερόβιο τεχνητό υδροβιότοπο) ή αναερόβιο σύστημα, η επιλογή του οποίου εξαρτάται από την ολική αλκαλικότητα της εκροής της ALD καθώς επίσης και από τον τύπο και τη συγκέντρωση των περιεχομένων μετάλλων.

#### 3.3.4.4 Νέες τεχνολογίες

Την τελευταία εικοσαετία, διερευνάται η ανάπτυξη μίας νέας τεχνολογίας παθητικής κατεργασίας, η οποία είναι γνωστή με τον όρο *λίθινα φίλτρα* (rock filters) (Skousen et al., 2017). Το σύστημα αυτό συνίσταται από κελιά τα οποία είναι αερόβια και περιέχουν γρανιτικά πετρώματα τα οποία παρέχουν μεγάλη επιφάνεια πάνω στην οποία αναπτύσσονται άλγη. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται κατόπιν των αναερόβιων κελιών οργανικού υποστρώματος και αποσκοπούν στη δημιουργία ενός κατάλληλου περιβάλλοντος υψηλού pH στο οποίο λαμβάνει χώρα ποσοτική απομάκρυνση των διαλελυμένων εκείνων βαρέων μετάλλων, όπως του Mn, τα οποία δεν έχουν απομακρυνθεί από το διάλυμα κατά τη διάρκεια των προηγούμενων σταδίων κατεργασίας.

Ένα άλλο νέο συστατικό των παθητικών συστημάτων κατεργασίας συνιστούν οι *ανοξικές λεκάνες* (anoxic ponds) (Skousen, 1998; Gusek, 2008). Πρόκειται για αναερόβια κελιά με οργανικό υπόστρωμα, όμοια με αυτά των αναερόβιων τεχνητών υδροβιότοπων, τα οποία χρησιμοποιούνται ανάντη των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων και αποσκοπούν στην μείωση του διαλελυμένου οξυγόνου και / ή στον περιορισμό της αναλογίας του  $Fe^{3+}$  προς  $Fe^{2+}$  και στην απομάκρυνση του  $Al^{3+}$ .

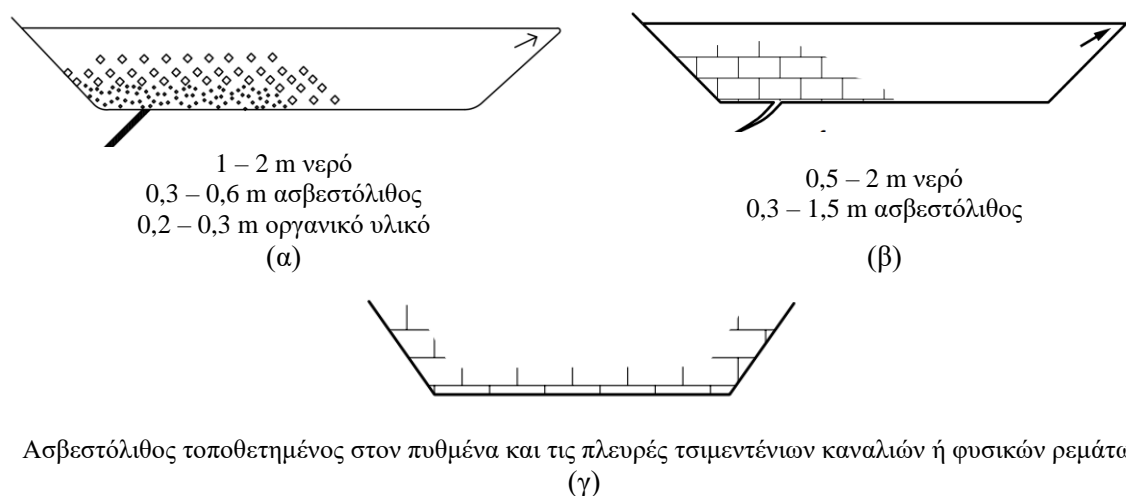
Παράλληλα διεξάγεται συστηματική έρευνα για τα *Αποτελεσματικά Συστήματα Παραγωγής Αλκαλικότητας* (Successive or Sequential Alkalinity-Producing Systems, SAPS). Τα πειραματικά αυτά συστήματα είναι ένας συνδυασμός αναερόβιου υδροβιότοπου και ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου και λειτουργούν ως ακολούθως: Το προς κατεργασία νερό μεταλλεύει διέρχεται μέσα από ένα στρώμα οργανικού υλικού το οποίο τοποθετείται πάνω από ένα στρώμα ασβεστολίθου. Στο **Σχήμα 3-16** δίνεται μία τομή ενός SAPS. Ο λόγος ασβεστολίθου/οργανικό υλικό είναι συνήθως 2:1, ενώ ο λόγος νερού/οργανικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι 5:1.



**Σχήμα 3-16:** Συστήματα Παραγωγής Αλκαλικότητας (Kepler and McCleary, 1994; Demchak et al., 2001; Lukovic and Stankovic, 2012)

Το προς κατεργασία νερό μεταλλείου οδηγείται μέσα στο οργανικό υλικό το οποίο δρα ως φίλτρο για τα ιζήματα του σιδήρου. Ταυτόχρονα μειώνεται και η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου μέσω των αντιδράσεων που σχετίζονται με την αποσύνθεση του οργανικού υλικού ενώ μπορεί να παραχθεί και αλκαλικότητα μέσω των αντιδράσεων αναγωγής των θειικών ιόντων. Το νερό που εξέρχεται από το οργανικό στρώμα οδηγείται σε ένα στρώμα ασβεστολίθου. Το κομμάτι αυτό του συστήματος μοιάζει με μία ανοξική ασβεστολιθική τάφρο η οποία λειτουργεί αποτελεσματικά δεδομένου ότι πληρούνται όλες οι προϋποθέσεις ποιότητας του εισερχόμενου νερού. Το νερό που εκρέει από το σύστημα μέσω της διάταξης απορροής που βρίσκεται στον πυθμένα, έχει  $pH > 6,0$  και αυξημένη αλκαλικότητα. Με τον τρόπο αυτό, οι περιορισμοί που ισχύουν για την εφαρμογή των ALDs, όπως η παρουσία τρισθενούς σιδήρου και διαλελυμένου οξυγόνου, αίρονται στα SAPS αφού ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε δισθενή και το διαλελυμένο οξυγόνο απομακρύνεται από το διάλυμα ενώ βρίσκεται ακόμη εντός του οργανικού υποστρώματος, πριν διέλθει από το στρώμα ασβεστολίθου. Έχουν δημοσιευθεί αναφορές για εφαρμογές τέτοιων συστημάτων (Kepler and McCleary, 1994). Τα στάδια κατεργασίας που ακολουθούν είναι όμοια με αυτά που ακολουθούν μιας ALD π.χ. δεξαμενή καθίζησης (αερόβιος υδροβιότοπος) για την απομάκρυνση του σιδήρου, η οποία συνοδεύεται από έναν αναερόβιο υδροβιότοπο για την προσθήκη αλκαλικότητας και την καταβύθιση των υπολειπόμενων μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων (Watzlaf et al., 2000).

Συστήματα όμοια με τα SAPS είναι και τα *Αντίστροφα Συστήματα Παραγωγής Αλκαλικότητας (Reverse or Reduce and Alkalinity Producing Systems, RAPS)*, (Faulkner and Skousen, 1993; Porter and Nairn, 2008). Στα συστήματα αυτά το νερό εισάγεται από τον πυθμένα της τεχνητής λίμνης, *ίδε Σχήμα 3-17 (α)*.



**Σχήμα 3-17:** Εναλλακτικά συστήματα παραγωγής αλκαλικότητας

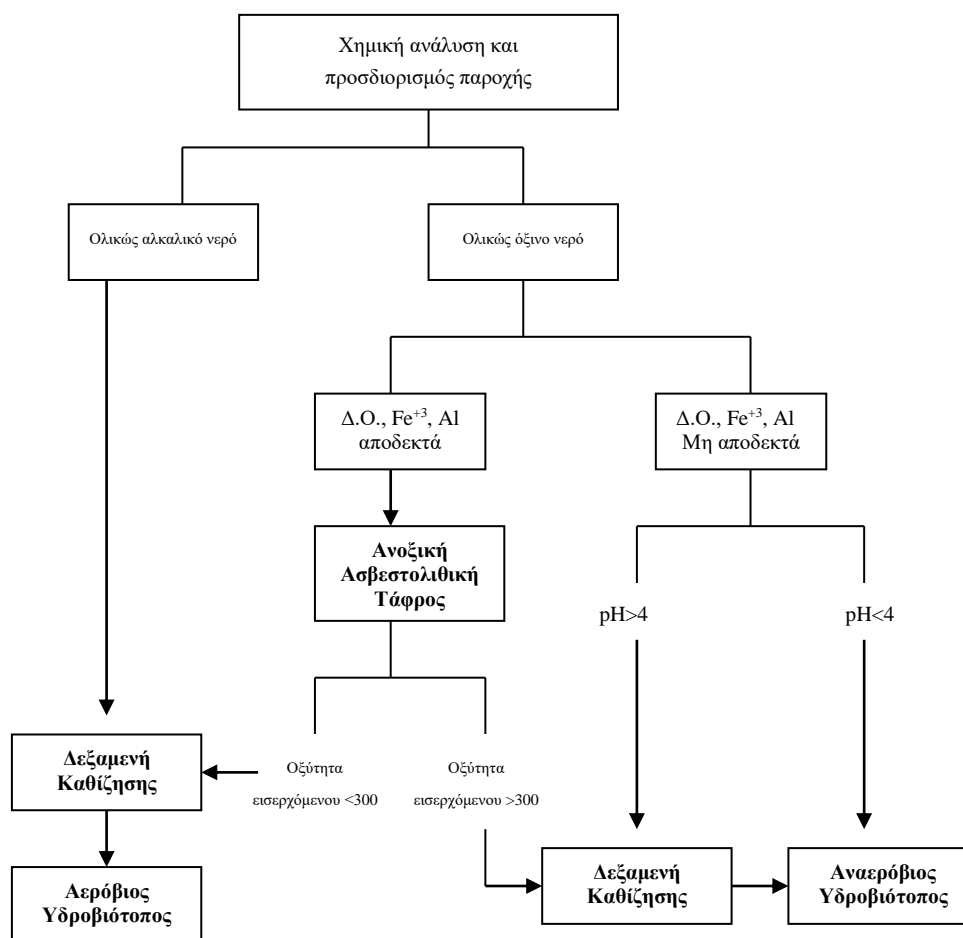
Καθώς τα νερό διέρχεται μέσα από το οργανικό υλικό, τα περιεχόμενα μέταλλα φιλτράρονται, καταβυθίζονται ή προσροφώνται, τα θειικά ιόντα ανάγονται από θεικοαναγωγικά βακτήρια, και μειώνεται η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου από την αποσύνθεση του οργανικού υλικού. Στην συνέχεια, το νερό έρχεται σε επαφή με το στρώμα του ασβεστολίθου, όπου αποκτά πρόσθετη αλκαλικότητα, και εξέρχεται από το πάνω μέρος της λίμνης με pH περίπου 6,0 και αυξημένη αλκαλικότητα. Για την αποτελεσματική λειτουργία των RAPS θα πρέπει να διασφαλίζεται ικανός χρόνος παραμονής για να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις και να διατηρείται σε όλο το σύστημα ένα στρώμα νερού πάχους 1-2 m ώστε να διασφαλίζονται αναερόβιες συνθήκες. Σε περίπτωση που είτε ο ασβεστόλιθος ή το οργανικό υλικό καταστούν αναποτελεσματικά, τότε το σύστημα μπορεί εύκολα να επανενεργοποιηθεί.

Στις *Ασβεστολιθικές λεκάνες (Limestone ponds, LSP)*, το νερό μεταλλείου εισέρχεται στη λεκάνη και πάλι από τον πυθμένα (Faulkner and Skousen, 1994). Η λεκάνη είναι βάθους 1,5 έως 3,0 m με στρώμα ασβεστολίθου πάχους 0,3 έως 1,5 m. Το νερό του μεταλλείου διέρχεται μέσω του στρώματος ασβεστολίθου και εξέρχεται από την επιφάνεια της λεκάνης, αποκτώντας πρόσθετη αλκαλικότητα λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου, *ίδε Σχήμα 3-17 (β)*. Η είσοδος του νερού και το στρώμα του ασβεστολίθου βρίσκονται κάτω από στρώμα νερού έτσι ώστε να διασφαλίζονται αναερόβιες συνθήκες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι χρόνοι παραμονής που εφαρμόζονται είναι συνήθως της τάξεως των 1-2 ημερών. Το χαλίκι ασβεστολίθου ανακατεύεται περιοδικά ώστε να επαναδιαλυτοποιούνται τα ιζήματα τρισθενούς σιδήρου / αλουμινίου. Όταν εξαντληθεί η ικανότητα διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου, μπορεί να προστεθεί στη λεκάνη φρέσκος ασβεστόλιθος.

Τέλος, ένα άλλο σύστημα προκατεργασίας των όξινων νερών μεταλλείου για την προσθήκη αλκαλικότητας είναι τα *Ανοιχτά Κανάλια Ασβεστολίθου (Open Limestone Channels, OLC)*, *ίδε Σχήμα 3-17 (γ)*. Πρόκειται για κανάλια χαμηλού κόστους και εύκολα στην κατασκευή, τα οποία πληρούνται με χαλίκι ασβεστολίθου. Καθώς το νερό διέρχεται μέσα από τον ασβεστόλιθο, αποκτά αλκαλικότητα (Ziemkiewicz et al, 1997; Lukovic and Stankovic, 2012). Υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, καταβυθίζονται τρισθενής σίδηρος και αλουμίνιο με αποτέλεσμα να αδρανοποιείται η επιφάνεια του ασβεστολίθου και να περιορίζεται η διαλυτοποίησή του. Ωστόσο, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει παρατηρηθεί ότι ακόμη και μετά από την αδρανοποίηση του ασβεστολίθου, αυτός συνεχίζει να διαλυτοποιείται κατά το 20% της δυναμικότητάς του (Faulkner and Skousen, 1994).

### 3.3.5 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κάθε μία από τις προαναφερθείσες τρεις κύριες κατηγορίες παθητικών συστημάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατεργασία πολύ συγκεκριμένης ποιότητας απορροής μεταλλείου και συνήθως είναι αποτελεσματικές όταν εφαρμόζονται σε συνδυασμό. Στο *Σχήμα 3-18* δίνεται ένα μοντέλο για το σχεδιασμό του πλέον κατάλληλου παθητικού συστήματος με βάση τη χημική σύσταση της προς κατεργασία απορροής μεταλλείου. Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από το USBM για την κατεργασία όξινων νερών μεταλλείων με κύριο ρυπαντή τον σίδηρο. Ο σχεδιασμός του συστήματος γίνεται πιο περίπλοκος όταν στο προς κατεργασία νερό περιέχονται και άλλα βαρέα μέταλλα όπως μαγγάνιο, αλουμίνιο, χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος, αρσενικό και υδράργυρος (Gusek and Wildeman, 1995; US EPA 843-B-00-003, 2000).



**Σχήμα 3-18:** Διάγραμμα για την επιλογή του καταλληλότερου παθητικού συστήματος κατεργασίας OAM με βάση τη χημική σύσταση (USBM, 1988; Hedin et al., 1994; Gusek and Wildeman, 1995; Gazea et al., 1996a; Watzlaf et al., 2004; Zipper and Skousen, 2011)

### 3.3.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στους Πίνακες III.1 και III.2 του Παραρτήματος III δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών παθητικών συστημάτων κατεργασίας απορροής ανθρακωρυχείων και μεταλλείων μικτών θειούχων στις ΗΠΑ, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες εφαρμογές παθητικών συστημάτων επεξεργασίας στην Ευρώπη δίνονται στον Πίνακα III.3. Στους Πίνακες αυτούς συνοψίζονται τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των συστημάτων καθώς και οι μέσες παροχές και χημικές συστάσεις της τροφοδοσίας και της εκροής.

Όσον αφορά τις εφαρμογές για την κατεργασία απορροών ανθρακωρυχείων που δίνονται στον Πίνακα III.1, επισημαίνεται ότι τα υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλουν και περιλαμβάνουν είτε ορυκτές ύλες, όπως άργιλο και ασβεστόλιθο, είτε οργανικά υποστρώματα, όπως απορρίμματα από την καλλιέργεια μανιταριών (spent mushroom compost), κοπριά και αχυρόμπαλες. Τα φυτικά είδη που συνήθως αναπτύσσονται στα κελιά είναι βρύα του είδους *Typha latifolia* και σε μικρότερο βαθμό *Typha angustifolia*. Το μέγεθος των συστημάτων ποικίλει από 111 έως και 8.100 m<sup>2</sup> και τα περισσότερα από αυτά συνίστανται από έναν αριθμό κελιών ή δεξαμενών που συνδέονται μεταξύ τους εν σειρά. Η μέση παροχή της τροφοδοσίας των συστημάτων κυμαίνεται από 10 έως και 12.400 m<sup>3</sup>/μέρα ενώ σημαντική διακύμανση παρουσιάζει και η χημική σύσταση του εισερχόμενου ρεύματος. Σε όλα τα συστήματα που εξετάστηκαν καταγράφηκε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου που στην εκροή των συστημάτων ήταν συνήθως μικρότερη του 1 mg/l. Η απομάκρυνση του Mn σε όλες τις περιπτώσεις ήταν λιγότερο αποτελεσματική από αυτήν του Fe.

Όσον αφορά την κατεργασία απορροών μικτών θειούχων μεταλλείων, επισημαίνεται ότι όλες οι εφαρμογές τις οποίες περιλαμβάνει ο **Πίνακας III.2** είναι πιλοτικής κλίμακας. Με βάση τα αποτελέσματα κατεργασίας που παρουσιάζονται στον Πίνακα αυτό προκύπτει ότι οι αναερόβιοι υδροβιότοποι είναι οι πλέον αποτελεσματικοί για την κατεργασία απορροών μεταλλείων καθώς πέραν της απομάκρυνσης του Fe, του Mn και του Al που επικρατούν στην απορροή ανθρακορυχείων, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης και άλλων ρυπαντών όπως As, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb και CN. Η πρώτη εφαρμογή μεγάλης κλίμακας για την κατεργασία απορροής μεταλλείων κατασκευάστηκε το 1995 από την Asarco για την κατεργασία της απορροής του μεταλλείου θειούχου μολύβδου West Fork, στο Missouri των ΗΠΑ. Η εφαρμογή αυτή περιλαμβάνει: δεξαμενή καθίζησης, αναερόβιο υδροβιότοπο, λίθινο φίλτρο και δεξαμενή αερισμού και σχεδιάστηκε για να κατεργάζεται 8.200 m<sup>3</sup>/μέρα.

Τέλος, αναπτύχθηκε και κατασκευάστηκε στην Cornwall της Μεγάλης Βρετανίας από την εταιρεία Knight Piesold για την National Rivers Authority (NRA) ένα παθητικό σύστημα για την κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείου κασσιτέρου στο Wheal Jane (Knight Piesold /NRA, 1994; Coulton et al., 2003 a and b). Η μέση παροχή είναι 12.000 m<sup>3</sup>/day, πολύ όξινη (pH=2,5-3) και επιβεβαρωμένη με βαρέα μέταλλα όπως Cd, Zn, Al και Fe με συνολική συγκέντρωση μετάλλων μεγαλύτερη των 5000 mg/l (Younger et al., 2004; Neal et al., 2004). Το παθητικό αυτό σύστημα περιλαμβάνει μία σειρά από αβαθή στεγανοποιημένα κελιά που παρέχουν έναν συνδυασμό από κελιά προκατεργασίας και αερόβιους και αναερόβιους τεχνητούς υδροβιότοπους (Cambridge 1995; Cambridge 1997; Whitehead and Prior 2005). Εξετάζονται τρία εναλλακτικά συστήματα κατεργασίας, τα οποία διαφέρουν ως προς το στάδιο προκατεργασίας.

Όσον αφορά τις εφαρμογές στις άλλες χώρες της Ευρώπης, όπως φαίνεται στον **Πίνακα III.3**, στην Ισπανία υπάρχουν πέντε (5) συστήματα σε λειτουργία, εκ των οποίων τα τρία (3) είναι πιλοτικής κλίμακας. Η έλλειψη υπαίθριων παθητικών συστημάτων βιομηχανικής κλίμακας στην Ισπανία, όπου το κλίμα είναι άνυδρο έως ημιάνυδρο, οφείλεται σε δύο βασικούς περιορισμούς (i) σε θερμά, ξηρά κλίματα, η συγκέντρωση των ρύπων λόγω της εξάτμισης στους υπαίθριους υδροβιότοπους ενδέχεται να είναι ανταγωνιστική των γεωχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα για την απομάκρυνση των μετάλλων από την όξινη απορροή και (ii) αν και με την τεχνολογία των παθητικών συστημάτων απομακρύνεται η οξύτητα, σπάνια συμβάλλει σε σημαντική μείωση των ολικών διαλυμένων στερεών. Ως αποτέλεσμα, η παθητική κατεργασία δεν ενδείκνυται για περιοχές στις οποίες η αλατότητα των εσωτερικών υδάτων είναι αυξημένη.

Όσο αφορά τις εφαρμογές σε όλη τη Βόρεια Ευρώπη, όπου επικρατεί το αρκτικό και υποαρκτικό κλίμα, καταγράφονται προβλήματα στη διατήρηση της ροής με βαρύτητα σε θερμοκρασίες υπό το μηδέν. Και ενώ η εφαρμογή παθητικών συστημάτων έχει δοκιμαστεί πιλοτικά σε ορισμένες περιοχές όπου οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες δεν είναι παρατεταμένες, όπως τα υψίπεδα της Σκωτίας και η νότια Νορβηγία, δεν είναι ακόμη σαφές αν θα μπορούσαν να συμβάλλουν στην αποκατάσταση των πολυάριθμων όξινων απορροών που βρίσκονται βόρεια του Αρκτικού Κύκλου στην Ευρώπη.

Επομένως, τα παθητικά συστήματα κατεργασίας όπως εφαρμόζονται σήμερα, είναι κατάλληλα για εύκρατο κλίμα. Ωστόσο, εκτός από τις εύκρατες περιοχές της βόρειας Ισπανίας και του Ηνωμένου Βασιλείου, η εφαρμογή των παθητικών συστημάτων κατεργασίας είναι μέχρι στιγμής πολύ περιορισμένη στην Ευρώπη (**Πίνακας III.3**). Οι ελάχιστες εφαρμογές που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα έχουν ιδιαίτερα στοιχεία καινοτομίας, όπως το σύστημα πιλοτικής κλίμακας αφαίρεσης αρσενικού στη νότια Γαλλία, συστήματα με βάση τον ασβεστόλιθο που αφαιρούν μια ποικιλία μεταλλικών στοιχείων στη Σλοβενία και πιλοτικά συστήματα για την απομάκρυνση ραδιονουκλεϊδίων από τα νερά παλαιών ορυχείων ουρανίου στην ανατολική Γερμανία (Younger, 2001).

### 3.3.7 ΜΑΚΡΟΠΡΟΘΕΣΜΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΠΑΘΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Ένα μειονέκτημα των παθητικών μεθόδων είναι ο χαμηλός ρυθμός απομάκρυνσης των ρύπων. Τα αερόβια κελιά απομακρύνουν τον σίδηρο με ρυθμό  $6-20 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  και το μαγγάνιο με ρυθμό  $0,5-1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  και τα αναερόβια κελιά απομακρύνουν  $0,3 \text{ mol}$  διαλυμένων μετάλλων ανά  $\text{m}^3$  οργανικού υποβάθρου ανά ημέρα.

Είναι φυσικό ότι οι υδρότοποι δεν μπορεί να λειτουργήσουν επ' αόριστον. Σε μακροχρόνια βάση θα πληρωθούν από ιζήματα ή οι μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων θα ατονήσουν. Οι συνήθως αναμενόμενοι χρόνοι είναι 10–30 έτη.

### 3.3.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παθητική κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων αποτελεί μία μέθοδο εναλλακτική των συμβατικών μεθόδων εξουδετέρωσης με αλκαλικά αντιδραστήρια όπως υδράσβεστο, ασβεστόλιθο, μαγνησία κ.α. Τα παθητικά συστήματα έχουν μικρότερες απαιτήσεις σε ενέργεια, αντιδραστήρια και εργατικό προσωπικό και χαρακτηρίζονται από μικρότερο λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους κατεργασίας. Επομένως, τα συστήματα αυτά μπορούν να εφαρμοστούν κατά κύριο λόγο μετά την παύση λειτουργίας του μεταλλείου.

Έχουν αναπτυχθεί τρία κύρια παθητικά συστήματα για την κατεργασία ΟΑΜ: οι αερόβιοι υδροβιότοποι, οι αναερόβιοι υδροβιότοποι και οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι.

- Στους αερόβιους υδροβιότοπους λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξειδωσης και τα μέταλλα καταβυθίζονται με τη μορφή υδροξειδίων και οξυυδροξειδίων.
- Στους αναερόβιους υδροβιότοπους εντείνεται η αναερόβια βακτηριακή δράση η οποία οδηγεί στην αναγωγή των θεικών ιόντων και στην επακόλουθη καταβύθιση θειούχων μετάλλων και παραγωγή αλκαλικότητας.
- Οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι παράγουν αλκαλικότητα και μπορούν να εφαρμοστούν για την προκατεργασία όξινων νερών μεταλλείου.

Η εφαρμοσιμότητα κάθε μιας από τις παραπάνω τρεις κύριες παθητικές τεχνολογίες εξαρτάται από την σύσταση του προς κατεργασία νερού μεταλλείου. Συνήθως, έχουν καλύτερα αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται σε συνδυασμό, ειδικά στην περίπτωση που το προς κατεργασία νερό είναι χαμηλού pH με υψηλή συγκέντρωση σε διαλυμένα μέταλλα. Με βάση τη βιβλιογραφία, προτείνεται η χρήση ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου σαν πρώτο στάδιο προκατεργασίας για την προσθήκη αλκαλικότητας στο νερό, η οποία μπορεί να συνοδεύεται από έναν αερόβιο υδροβιότοπο για την απομάκρυνση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας σιδήρου μέσω αντιδράσεων οξειδωσης. Ακολούθως, οδηγώντας το μερικώς κατεργασμένο νερό σε μία σειρά αναερόβιων κελιών με οργανικό υπόστρωμα μπορεί να επιτευχθεί αύξηση του pH σε ουδέτερες τιμές και μείωση των συγκεντρώσεων των υπολοίπων περιεχομένων μετάλλων σε τιμές που πληρούν τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια.

Οι παραπάνω προτάσεις για την επιλογή και τον σχεδιασμό ενός παθητικού συστήματος κατεργασίας είναι αυτές που επικρατούν στις μέρες μας και οι οποίες ενδεχομένως να αντικατασταθούν στο μέλλον από πιο αποτελεσματικές τεχνολογίες οι οποίες βρίσκονται προς το παρόν σε πειραματικό στάδιο (Champagne et al., 2005).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adam K., Kourtis A., Halikia I. and Gazea B.: “Sustainable development indicators applied for the evaluation of anaerobic wetlands as alternative method for the treatment of acidic mine waters”, in Proceedings of the International Conference on Sustainable Development Indicators in the Mineral Industries Conference, 21-23 May, 2003, Milos Island, Greece.

Adlem C.J.L., Maree J.P. and McCrindle R.I. (1994): “Water softening in the barium sulphate process for sulphate removal”, In: Proceedings of the 5th International Mine Water Congress, Nottingham, U.K., vol. 2, pp. 601-611.

Allison, J.D., Brown D.S. and Novo-Gradac, K.J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 User’s manual. Computer Sciences Corporation, Environmental Research Laboratory, Athens.

Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1996): Geochemistry and groundwater pollution. Balkema, Rotterdam etc., 536 p.

Aube, B. and Zinck J. (2003): Lime Treatment of Acid Mine Drainage in Canada. Presented and published at “Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation”, Florianópolis, Brazil, December 1-3, 2003.

Aube, B. (2004): "The science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents"  
<https://www.researchgate.net/publication/237245796>

Barton, P. (1978): The acid mine drainage. In: Nriagu, J.O. (Editor) *Sulfur in the Environment. Part II Ecological Impacts*. Wiley, New York, pp. 313-358.

Bastian, R.K. and D. A. Hammer (1993): “The use of constructed wetlands for wastewater treatment and recycling”. In *Constructed wetlands for water quality improvement*, CRC Press, eBook ISBN 9781003069997.

Battaglia-Brunet F, Dictor MC, Garrido F, Crouzet C, Morin D, Dekeyser K, et al (2002): An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors. *J Appl Microbiol*; 93:656 – 667.

Bosman, D.J. (1983): Lime Treatment of acid mine water and associated solids/liquid separation. *Water Science and Technology*, 15, 71-84.

Britt, C. R., G. A. Brodie, D. Turner, and M. N. Taylor (1990): "Use of passive anoxic limestone Drains to increase effectiveness of wetlands and drainage treatment systems". Proceedings of the 12th Annual Meeting of the National Assoc. of Abandoned Mine Land, Prog. Breckenridge, CO.

Brodie, G. A., D. A. Hammer and D. A. Tomljanovich (1988): "Constructed wetlands for Acid Drainage Control in the Tennessee Valley". In: 1988 Mine Drainage and Surface Mine Reclamation, vol. I: Mine Water and Mine Waste, USBM IC 9183, pp. 325-331.

Brodie, G.A., C.R. Britt, T.M. Tomaszewski and H.N. Taylor. (1991): “Use of passive anoxic limestone drains to enhance performance of acid drainage treatment wetlands”. In: W. Oaks and J. Bowden (eds.), *Proceedings Reclamation 2000: Technologies for Success*, Durango, CO, pp. 211-222.

Burris, J.E., D.W. Gerber, and L.E. McHerron. (1984): “Removal of iron and manganese from water Sphagnum moss”. pp. 1-13. IN J.E. Burris (ed.), *Treatment of Mine Drainage by Wetlands*. Contribution no. 264 Dept. Biol. The Pennsylvania State University, University Park, PA.

Cambridge M (1995) Use of passive systems for the treatment and remediation of mine outflows and seepage. *Minerals Ind Int* 1024: 35-42

Cambridge M (1997) Wheal-Jane - the long-term treatment of acid mine drainage. *Acid Rock Drainage, Proc, 4th International Conf on Acid Rock Drainage, Vol 3, Vancouver, BC, Canada*, p 1125-1144

Champagne P., Van Geel P., and Parker W. (2005): A Bench-scale Assessment of a Combined Passive System to Reduce Concentrations of Metals and Sulphate in Acid Mine Drainage, *Mine Water and the Environment* (2005) 24: 124–133

Collins B., McArthur J. V. and Sharitz R. R. (2004): Plant effects on microbial assemblages and remediation of acidic coal pile runoff in mesocosm treatment wetlands. *Ecological Engineering* 23 (2004), pp. 107–115.

Coulton R, Bullen C, Hallet C. (2003a): The design and optimization of active mine water treatment plants. *Land Contam Reclam*;11:273 – 9.

Coulton R, Bullen C, Dolan J, Hallet C, Wright J, Marsden C. (2003b): Wheal Jane mine water active treatment plant-design, construction and operation. *Land Contamination and Reclamation*; 11(2): 245 – 252.

Coupland K, Battaglia-Brunet F, Hallberg KB, Dictor MC, Garrido F, Johnson DB (2003): Oxidation of iron, sulfur and arsenic in mine waters and mine wastes: an important role for novel *Thiomonas* spp. In: *Biohydrometallurgy: a sustainable technology in evolution: Proceedings on the 15th International Biohydrometallurgy Symposium*.

Cravotta C.A. III, Ward S.J., Koury D.J., and Koch R.D. (2004): Optimization of Limestone Drains for long-term treatment of mine drainage, Swatara creek basin, Schuylkill County, PA in National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation and the 25th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force, April 18-24, 2004. Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.

Cravotta C.A. III (2007): Passive Aerobic Treatment of Net-Alkaline, Iron-Laden Drainage from a Flooded Underground Anthracite Mine, Pennsylvania, USA, US Geological Survey ["Passive Aerobic Treatment of Net-Alkaline, Iron-Laden Drainage from a " by Charles A. Cravotta III \(unl.edu\)](#)

Cravotta C.A. III (2010): Abandoned mine drainage in the Swatara Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: Performance of treatment systems. *Mine Water and the Environment* 29: 200–216.

Demchak J., Morrow T. and Skousen J. (2001): Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 2, pp. 13.

Demopoulos, G.P. (1993): Precipitation in Aqueous Processing of Inorganic Metaterials: A Unified Colloid-Crystallization Approach to the Production of Powders with Controlled Properties. In: H. Henein and T. Oki (Editors), *Processing Materials for Properties*, TMS, p. 537.

Demopoulos, G.P. (1996): Effluent treatment by crystallization. In: M.A.Sanchez, F. Vegara and S.H. Castro (Editors), *Clean Technology for the mining industry*, University of Concepcion, Chile, pp. 1–11.

de Vegt, A., and Buisman, C.J.N. (1995): Full scale biological treatment of groundwater contaminated with heavy metals and sulphate. In: L. Lortie et al., eds., *Proc. 11th Annual Meeting of BIOMINET*. CANMET publication SP95–1. Natural Resources Canada, Ottawa, pp. 31–43.

Diaz M.A, Monhemius A.J. and Narayanan A (1997): Consecutive hydroxide–sulphide

precipitation treatment of acid rock drainage, In: Fourth Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, pp. 1181–1193.

Diehl, D., and W. Stumm (1984): "Is dissolved  $Mn^{+2}$  being oxidised by  $O_2$  in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?". *Geochem. Cosmochim.*, vol. 48, pp. 1571 - 1573.

Duc C., Adam L. and Kontopoulos A. (1998): Mechanisms of metal removal by manures and cellulosic waste in anaerobic passive systems. *Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, Pasamehmetoglu & Ozgenoglu (eds), Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5410 9564

Faulkner, B. and Skousen, J. (1993): Monitoring of passive treatment systems: an update. In: *Proceedings of the Fourteenth Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, April 27-28, 1993, University of West Virginia, Morgantown, West Virginia, USA.

Faulkner B.B and Skousen F.G. (1994): "Treatment of acid mine drainage by passive treatment systems", paper presented at the *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*, April 24-29, Pittsburgh PA, pp. 250-257.

Ford, K.L. (2003): Passive treatment systems for acid mine drainage. Technical Note 409. BLM/ST/ST-02/001+3596. Bureau of Land Management Web based report available online at <http://www.blm.gov/nstc/library/techno2.htm>

Gazea, B., Adam, K., and Kontopoulos, A. (1996a): A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, vol. 9, pp.23–42.

Gazea, B., Adam, K., Kourtis A, Kontopoulos, A. (1996b): Anoxic limestone drains for the treatment of acid mine drainage. In: R. Ciccu, ed.: *Environmental issues and waste management in energy and mineral production*. DIGITA, Cagliari, vol. 2, pp. 729–737.

Gerber, D. W., Burns, J. E., and Stone, R. W. (1985): "Removal of Dissolved Iron and Manganese Ions by a Sphagnum Moss System," Pages 365-372 in R. P. Brooks, D. E. Samuel, and J. B. Hill (eds.). *Proc. Wetlands and Water Management on Mined Lands*, October 23-24, 1985, Pennsylvania State University, University Park, PA, 400 pp.

Girts M.A., R.L.P. Kleinmann and P.M. Erickson (1987): Performance data on Typha and Sphagnum wetlands constructed to treat coal mine drainage. In: *Proc. of the 8th Annual Surface Mine Drainage Task Force Symp.*, Morgantown, WV [87-girts.pdf \(wordpress.com\)](#)

Gusek, J.J. and T.R. Wildeman (1995): New developments in passive treatment of acid rock drainage. In: *Pollution prevention for process engineering*. Engineering Foundation, New York, pp. 29–44.

Gusek J.J., Wildeman T.R., Mann C., Murphy D (2000): Operational results of a 1,200-gpm passive bioreactor for metal mine drainage, West Fork, Missouri. In: *Proc, 5th International Conf on Acid Rock Drainage (ICARD)*, vol 2, pp 1133–1137.

Gusek, J.J. and T.R. Wildeman (2002): "A New Millennium of Passive Treatment of Acid Rock Drainage: Advances in Design and Construction Since 1988 presented at the 2002 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Lexington, KY, June 9-13.

Gusek, J.J. (2008). *Passive Treatment 101: An Overview of the Technologies*. U.S. EPA/National Groundwater Association Remediation of Abandoned Mine Land Conference, Denver, CO, October 2-3, 2008.

Hasche A. and Wolkersdorfer C. (2004): Mine Water Treatment with a Pilot Scale RAPS-System. *Treatment Technologies for Mining Impacted Water*. 55. Berg- und Hüttenmännischer Tag

Hedin R. S. and D. M. Hyman (1989): "Treatment of coal mine drainage with constructed wetlands". *Biotechnology in Minerals and Metal Processing*, B. J. Scheiner, F. M. Doyle and S. K. Kawatia (eds.), AIME, Littleton, Colorado.

Hedin, R. S., and R. W. Nairn (1992): "Designing and sizing passive mine drainage treatment systems". In: *Proceedings of the 13th annual West Virginia surface mine drainage task force symposium*. Ramada Inn, Morgantown, West Virginia, April 8-9.

Hedin, R. S., and R. W. Nairn (1993): "Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage". In: *Constructed wetlands for water quality improvement*, ed. by G. A. Moshiri, Lewis Publ., pp. 187 - 195.

Hedin, R. S., R. W. Nairn, and R. L. P. Kleinmann (1994): "Passive treatment of coal mine drainage". USBM IC 9389, U. S. Bureau of Mines, Pittsburg PA, 35 pp.

Hedin R.S., Watzlaf G.R. and Nairn R.W. (1994): Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality* 23, pp. 1338–1345

Hedin, R. (2002): Passive treatment of polluted mine waters. In *Mine Water Hydrology, Pollution, Remediation*. Chapter 5. Ed. Younger, P.L., S. Barnhart, and R. Hedin. Norwell, Mass.: Kluwer Academic Publishers, pp. 311-396.

Herlihy, A.T., Mills, A.L., Hornberger, G.M. and Bruckner, A.E. (1987): The importance of sediment sulfate reduction to the sulfate budget of an impoundment receiving "acid mine drainage". *Water Resources Research*, 23, 287-292.

Hiel M., and Kerins F. (1988): "The Tracy wetlands: a case study of two passive mine drainage treatment systems in Montana"

Huntsman, B. E., J. G. Solch , and M. D. Porter (1978): "Utilization of Sphagnum species dominated bog for coal acid mine drainage abatement". In: *Geol. Soc. Am. (91st Annual Meeting) Abstracts*, Toronto, Ontario, Canada, 322 pp.

International Network for Acid Prevention (INAP) (2009) *The Global Acid Rock Drainage Guide*. <http://www.gardguide.com> is the web address.

Johnson D.B. and Hallberg K.B. (2005): Acid mine drainage remediation options: a review. In *Science of the Total Environment*, 338, pp. 3-14

Kerndorff H. and Schnitzer M. (1980): "Sorption of metals on humic acid", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, pp. 1701-1708

Kepler, D.A. (1988). An overview of the role of algae in the treatment of acid mine drainage. p. 286-290. In: *Mine Drainage and Surface Mine Reclamation*, 19-21 April 1988, Info. Circular No. 9183, USDI, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.

Kepler, D.A. and McCleary, E.C. (1994): Successive Alkalinity Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acidic Mine Drainage. *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3<sup>rd</sup> International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. (Pittsburgh, PA; April 1994). Volume 1: Mine Drainage, pp. 195-204.

Kleinmann, R.L.P. and D.A. Crerar (1979): "Thiobacillus ferrooxidans and the formation of acidity in simulated coal mine environments". *Geomicrobiology Journal* 1979, 1 (4), 373-388.

Kleinmann, R.L.P., T.O. Tiernan, J.G. Solch and R.L.Harris (1983): "A low- cost, low-maintenance treatment system for acid mine drainage using Sphagnum moss and limestone". In: S.

B. Carpenter and R. W. Devore (eds.), Proc. of the 1983 Symp. on Surface Mining, Hydrology, Sedimentology and Reclamation, University of Kentucky, Lexington, KY, pp. 241-245.

Kleinmann R.P.L. and Hedin R. (1989): "Biological treatment of mine water: an update" In Proceedings of the International Symposium on tailings and Effluent Management, Halifax, August 20-24, 1989, pp. 173-179.

Kleinmann RLP, Hedin RS, Nairn RW (1998): Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. In: Geller A, Klapper H, Salomons W, editors. Acidic Mining Lakes: *Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Berlin: Springer; p. 303 – 19.

Kleinmann R., Skousen F., Wildeman T., Hedin R., Nairn R. and Gusek J. (2021): The Early Development of Passive Treatment Systems for Mining-Influenced Water: A North American Perspective. *Mine Water and the Environment* (2021) 40:818–830 <https://doi.org/10.1007/s10230-021-00817-8>.

Knight Piesold/National Rivers Authority, Wheal Jane publicity brochure, 1994.

Kontopoulos A. (1998): "Acid Mine Drainage Control" In: *Effluent treatment in the Mining Industry*, S.H. Castro, F. Vergara, M.A. Sanchez, editors, University of Concepcion, Chile, pp. 57-118.

Kourtis A., Gazea B., Adam K. (2000): "Design and operation of pilot scale anaerobic compost wetland for the treatment of acidic drainage from the Stratoni mixed sulphide mines, Chalkidiki, Northern Greece", in *Proceeding Mineral Processing on the verge of the 21st Century*, Özbayoğlu et al (eds), Balkania, Rotterdam.

Lang, Gerald, R. K. Wieder; A. E. Whitehouse (1982): "Modification of Acid Mine Drainage in Freshwater Wetland", in Proceedings of the West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV, April.

Lebecka, J., Lukasik, B. and Chalupnik, S. (1994a): Purification of saline waters from coal mines from radium and barium. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Mine Water Congress, Nottingham, UK. Volume 2, pp. 663-672.

Lebecka, J., Chalupnik, S. Michalik, B., Wysocka, M., Skubacz, K. and Mielnikow, A. (1994b): Radioactivity of mine waters in the Upper Silesian Coal Basin and its influence on the natural environment. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Mine Water Congress, Nottingham, UK. Volume 2, pp. 657-662.

Lizama K.A., Fletcher T.D. and Sun G. (2011): Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* 84, pp. 1032–1043.

Monhemius A.J. (1977): Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates. *Trans. Inst. Min. Met.*, vol. 86, pp. C202–206.

Nairn, R.W., R.S. Hedin and G.R. Watzlaf. (1991): "A preliminary review of the used of anoxic limestone drains in the passive treatment of acid mine drainage. In: Proceedings, Twelfth Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 3-4 April 1991, West Virginia University, Morgantown, WV.

Nairn, R.W., Beisel T., Thomas R.C., LaBar J.A., Strevett K.A., Fuller D., Strosnider W.H., Andrews W. J., Bays J., and Knox R.C. (2009): Challenges in design and construction of a large multi-cell passive treatment system for ferruginous lead-zinc mine waters. Paper was presented at the 2009 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Billings, MT,

Revitalizing the Environment: Proven Solutions and Innovative Approaches May 30 – June 5, 2009. R.I. Barnhisel (Ed.) Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 4050.

Neal C, Whitehead PG, Jeffery H, Neal M. (2004): The water quality of the River Carnon, west Cornwall, November 1992 to March 1994: the impacts of Wheal Jane discharges. *Science of the Total Environment*, vol. 338, pp. 23-39.

Nealson, K. H. (1983): "The microbial manganese cycle". *Microbial Geochemistry*, ed. by W. E. Krumbein, Blackwell Scientific, Boston, MA, pp. 159 - 190.

Neculita C-M, Zagury GJ, and Bussiere B (2007) Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality* 36: 1–16.

Nemerow N. L. (1971): "Removal of inorganic dissolved solids". In: *Liquid Waste of Industry Theories, Practices & Treatment*, Syracuse University, Addison, Wesley Publishing Company, pp. 106 - 112.

Orava D, Hallam C.E., and Swider R. (1995): Evaluating alternative long-term strategies for treatment of acid mine drainage. In: Hynes, T.P. and Blanchette, M.C. (Eds), *Proceedings of Sudbury '95-Mining and the Environment*. CANMET, Ottawa, vol. II, pp. 505–514.

Perry, A., and Kleinmann, R. (1992): Constructed wetlands for the treatment of acid mine drainage in the United States. In: R. Manana, ed.: *XV World Mining Congress*, Madrid 1992, vol. II, pp. 1093–1100.

Postgate, J.R. (1984): *The sulphate reducing bacteria*. 2<sup>nd</sup> edn., Cambridge University Press, Cambridge.

Ribeta I., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L. (1995): The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *J. of Contaminant Hydrogeology*, vol. 17, pp. 239–273.

Ritcey, G. M. (1989): *Tailings Management. Problems and Solutions in the Mining Industry*. Elsevier, pp. 518-529.

Rowley M.V., Warkentin D.D., Sicotte V. (1997): Demonstration of the Biosulphide Process at the former Britannia Mine. In: *Fourth Int. Conf. on Acid Rock Drainage*, Vancouver, B.C., vol. IV, pp. 1533–47.

Samuel, D.E., J.C. Sencindiver, and H.W. Rauch. (1988). Water and soil parameters affecting growth of cattails. p. 367-374. In: *Mine Drainage and Surface Mine Reclamation*, 19-21 April 1988, Info. Circular No. 9183, USDI, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.

Sdiri A. and Bouaziz S. (2014): Re-evaluation of several heavy metals removal by natural limestones. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2014, 8(4): pp. 418–432

Sencindiver, J. C. and D. K. Bhumbla (1988): "Effects of cattails (Typha) on metal removal from mine drainage". In: *1988 Mine Drainage and Surface Mine Reclamation*, vol. 1, U. S. Bureau of Mines, IC 9183, pp. 359-366.

Singer, P.C and W. Stumm, 1970: Acidic mine drainage, the rate-determining step. *Science*, vol. 167, pp. 1121–1123

Skousen, J.G. (1991): "Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment". In Green Land, v. 21, no. 4, pp. 30-35. [https://www.researchgate.net/publication/284497178\\_Anoxic\\_limestone\\_drains\\_for\\_acid\\_mine\\_drainage\\_treatment](https://www.researchgate.net/publication/284497178_Anoxic_limestone_drains_for_acid_mine_drainage_treatment)

Skousen, J.G. (1998): Overview of passive systems for treating acid mine drainage. In "Acid Mine Drainage Control and Treatment," a chapter in the book entitled "Reclamation of Drastically Disturbed Lands," prepared by the American Society for Agronomy and the American Society for Surface Mining and Reclamation.

Skousen, J., Sexstone A., and Ziemkiewicz P. (2000): Acid mine drainage treatment and control. In *Reclamation of Drastically Disturbed Lands*. Ed. R. Barnhisel, W. Daniels, and R. Darmody Madison, Wis.: American Society of Agronomy. 131-168.

Skousen, J. and Ziemkiewicz P. (2005): Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. Paper was presented at the 2005 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Breckenridge, CO, June 19-23, 2005. Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.

Skousen, J., Ziemkiewicz P. and McDonald L.M. (2019): Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. In *The Extractive Industries and Society*, vol. 6 (2019), pp. 241–249.

Skousen, J., Zipper C.E., Rose A., Ziemkiewicz P.F., Nairn R., McDonald L.M., Kleinmann R. L. (2017): Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water Environ* (2017) 36, pp. 133–153.

Stark, L.R., R.L. Kolbash, H.J. Webster, S.E. Stevens, Jr.K.A. Dionis, and E.R.Murphy (1988): The Simco #4 wetland: biological patterns and performance of a wetland receiving mine drainage. In *Mine Drainage and Surface Mine Reclamation*. Vol. I: Mine Water and Mine Waste. Bureau of Mines Information Circular No. 9193, Pittsburg, PA.

Stillings L.L., J.J. Gryta and T.A. Ronning (1987): "Iron and Manganese removal in a typha-dominated wetland during ten months following its construction". In *Proceedings of American Society of Mining and Reclamation*, pp 317-324

Stillings L., Gryta J., Ronning T. (1988): "Iron and manganese removal in a typha-dominated wetland during ten months following its construction", paper presented at the 1988 *mine drainage and surface mine reclamation conference*, April 17-22, Pittsburgh P.A., pp. 317-324

Stone, R.W. (1984): The presence of iron- and manganese-oxidizing bacteria in natural and simulated bogs. pp. 30-36. In J.E. Burris (ed.), *Treatment of Mine Drainage by Wetlands*. Contribution no. 264 Dept. Biol. The Pennsylvania State University, University Park, PA

Stumm, W. and J. J. Morgan (1981). *Aquatic Chemistry*. Wiley Interscience, NY, 2nd ed.

Tarleton, A. L., G. E. Lang and R. K. Wieder (1984): "Removal of iron from acid mine drainage by Sphagnum peat: results from experimental laboratory microcosms". In: D. Graves (ed.), *Proc. of the 1981 Symp. on Surface Mining, Hydrology, Sedimentology and Reclamation*, University of Kentucky, Lexington, KY, pp. 413-420.

Turner, D. and D. McCoy (1990): "Anoxic Alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative". In: *Proc. 1990 Symposium on Mining*, Lexington, Univ. of KY, ed. by D. H. Graves and R. W. DeVore, OES Publ., pp. 73-76.

U.S. Bureau of Mines (1988): Mine drainage and surface mine reclamation. Vol. 1. Mine water and mine waste. Bureau of Mines Inf. Circ. IC9183. U.S. Dep. Of the Int., Bureau of Mines, Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (US EPA) Design Manual: "Neutralisation of acid mine drainage". *EPA-600/2-83-001*, Environ. Res. Lab., 1983, 231 pp.

US EPA 625/6-85-006 (1985). Handbook: Remedial Action at Waste Disposal Sites

US EPA (2000). Guiding principles for constructed treatment wetlands: providing for water quality and wildlife habitat. *EPA 843-B-00-003*, Washington DC, USA, p.41.

Watzlaf G.R., Schroeder K.T. and Kairies C. (2000): "Long-term performance of alkalinity producing passive systems for the treatment of mine drainage. Proceedings of the 2000 national Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, Tampa, Florida, June 11-15, 2000

Watzlaf, G., K. Schroeder, R. Kleinmann, C. Kairies, R. Nairn (2004). The Passive Treatment of Coal Mine Drainage. DOE/NETL-2004/1202. Washington, D.C.: U.S. Department of Energy.

Whitehead PG, Prior H (2005) Bioremediation of acid mine drainage: an introduction to the Wheal Jane Wetlands Project. *Science of the Total Environment* 338: 15-21

Wieder, R. K., and G. E. Lang (1982): "Modification of acid mine drainage in a freshwater wetland". In: B. R. McDonald (Ed.), Proc. of the Symp. on Wetlands of the Unglaciaded Appalachian Region, West Virginia Univ., Morgantown, WV.

Wieder, R. K., G. E. Lang and A. E. Whitehouse (1985): "Metal removal in Sphagnum dominated wetlands: experience with a man-made wetland system". In: R. P. Brooks, all editors (eds.), Wetlands and Water Management on Mined Lands, Pennsylvania State University, University Park, PA, pp. 353 - 364.

Wieder, R. K. and Lang, G. E.: 1986, *Water, Air, Soil Pollut.* 29, 309.

Wieder, R. K. (1989): A survey of constructed wetlands for acid coal mine drainage treatment in the eastern united states". In: *Wetland*, vol. 9, pp. 299-315.

Wieder, R. K. (1993): Ion input / output budgets for five wetlands constructed for acid coal mine drainage treatment. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 71: 231-270.

Wildeman T.R., Machemer S.D., Klusman R.W., Cohen R.R.H., Lemke P. (1990): Metal removal efficiencies from acid mine drainage in the Big Five constructed wetland. In: Skousen J, Sencindiver J, Samuel D (Eds.). Proc, Mining and Reclamation Conf and Exhibition. West Virginia Univ. <https://wvmdtaskforce.com/past-symposium-papers/1990-symposium-papers/>

Wildeman, T., Brodie, G., and Gusek, J. (1993): Wetland design for mining operations. BiTech Publications, Richmond, B.C., Canada.

Wildeman T.R., Filipek L.H., Gusek J. (1994a): Proof-of-principle studies for passive treatment of acid rock drainage and mill tailing solutions from a gold operation in Nevada. In: Proc, international land reclamation and mine drainage conf, U.S. Bureau of Mines Special Publ 06B-94, Vol. 2, pp 387-394.

Wildeman T.R., Cevaal J., Whiting K., Gusek J.J., Scheuring J. (1994b): Laboratory and pilot-scale studies on the treatment of acid rock drainage at a closed gold-mining operation in California. In: Proc, International Land Reclamation and Mine Drainage Conf, U.S. Bureau of Mines Special Publ



06B-94, Vol 2, pp 379–386.

Younger P.L. (2001): Passive Treatment of European Mine Waters: The Europeans Commission's "PIRAMID" Project. IMWA Symposium 2001.

Younger P.L., Banwart S.A. and Hedin R.S. (2002): Mine Water Hydrology, Pollution, Remediation. *Environmental Pollution*, Kluwer Academic Publishers, 442 pp.

Younger P.L., Coulton R.H, Froggatt EC. (2004): The contribution of science to risk-based decision-making: lessons from the development of full-scale treatment measures for acidic mine waters at Wheal Jane, UK. *Science of the Total Environment* vol. 338, pp. 137-154.

Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G., Brant, D.L., Sterner, P.L. and Lovett, R.J. (1997): Acid Mine Drainage treatment with armored limestone ion open channels. *Journal of Environmental Quality*, 26, 1017-1024.

Zinck J.M. (1997): Acid mine drainage sludges in the Canadian mineral industry: Physical, chemical, mineralogical and leaching characteristics. In: *Fourth Int. Conf. on Acid Rock Drainage*, Vancouver, B.C., vol. IV, pp. 1693–1708

Zinck J.M. and Griffith, W.F. (2000): An assessment of HDS-type lime treatment processes – efficiency and environmental impact. *Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, ICARD 2000, Denver, Colorado, May 21-24, 2000. Volume 2, pp. 1027-1034.

Zipper C.E. and Skousen J.G. (2010): Influent water quality affects performance of passive treatment systems for acid mine drainage. *Mine Water Environment* 29: 135–143.

Zipper C.E. and Skousen J.G. (2011): Passive Treatment of Acid-Mine Drainage. Powell River Project, Reclamation Guidelines for Surface Mined Land, Virginia Cooperative Extension, Publication 460-133, pp. 14.

Κούρτης Α. (2007): Διδακτορική Διατριβή «Κατεργασία Υγρών Αποβλήτων από Μεταλλεία Μικτών Θειούχων», Εργαστήριο Μεταλλουργίας, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ

Κούση Π. (2014): Διδακτορική Διατριβή «Παράμετροι βιοκαταβύθισης ιόντων μετάλλων σε βιολογικούς αντιδραστήρες κλίνης», Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ

Ταξιάρχου Μ. (1991): Διδακτορική Διατριβή «Εφαρμογή της βακτηριακής οξείδωσης στην κατεργασία των χρυσοφόρων πυριτών Ολυμπιάδας», Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ

## 4 ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠÓΡΩΝ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ

Η αποτύπωση της υφιστάμενης κατάστασης των υδάτινων πόρων στην περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας βασίστηκε σε υφιστάμενα διαθέσιμα στοιχεία επί τόπου καταγραφής και μετρήσεων των ποσοτικών και ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδατικών πόρων, τα οποία προέρχονται από το πρόγραμμα παρακολούθησης των νερών μεταλλείου, των επιφανειακών νερών, των υπόγειων νερών, των πόσιμων υδάτων και των θαλάσσιων υδάτων που υλοποιεί η μεταλλειοκτήτρια εταιρεία ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΜΟΝΟΠΡΟΣΩΠΗ Α.Ε. και καλύπτουν τη χρονική περίοδο 1996-2021.

Για λόγους πληρότητας της παρούσας, δίνεται και μία συνοπτική περιγραφή των Μεταλλείων Κασσάνδρας όπως αυτή αποτυπώνεται στην ΜΠΕ (2021) του νέου επενδυτικού σχεδίου ανάπτυξης τους, η οποία εγκρίθηκε με την υπ' αριθμ. Απόφαση ΥΠΕΝ/ΔΙΠΑ/45799/3126/27.04.2023 [ΑΔΑ: 6ΓΑΚ4653Π8-Ξ52].

### 4.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ

#### 4.1.1 ΤΟ ΕΡΓΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ ΣΥΝΟΛΙΚΑ

Το σύμπλεγμα των Μεταλλείων Κασσάνδρας βρίσκεται στον Δήμο Αριστοτέλη της Περιφερειακής Ενότητας Χαλκιδικής της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας, περίπου 100 km ανατολικά της Θεσσαλονίκης. Οι μεταλλευτικές παραχωρήσεις καλύπτουν μία συνολική επιφάνεια 264.000 στρ. και περιλαμβάνουν τα γνωστά κοιτάσματα των Σκουριών, της Ολυμπιάδας και των Μαύρων Πετρών. Στο παρακάτω **Σχήμα 4-1** παρουσιάζεται η θέση των Μεταλλείων Κασσάνδρας στην ευρύτερη περιοχή καθώς και τα όρια των εγκαταστάσεων τους.

Κάτοχος των Μεταλλείων Κασσάνδρας είναι η εταιρεία ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΜΟΝΟΠΡΟΣΩΠΗ Α.Ε. με βάση σχετική σύμβαση που έχει υπογραφεί με το Ελληνικό Δημόσιο (αρ. σύμβασης: 22138/12-12-2003), η οποία και κυρώθηκε με το Ν.3220/2004 (ΦΕΚ 15Α/2004) και επικαιροποιήθηκε με το Ν.4785/2021 (ΦΕΚ 42Α/2021).



Σχήμα 4-1: Θέση των Μεταλλείων Κασσάνδρας στην ΒΑ Χαλκιδική

Λόγω της φύσης της μεταλλοφορίας που είναι μικτά θειούχα μεταλλεύματα σιδήρου – μολύβδου - ψευδαργύρου και της πρότερης μακρόχρονης εκμετάλλευσης των μεταλλείων με τη μέθοδο της κατακρήμνισης οροφής (μέχρι και το 1987 που η μέθοδος εκμετάλλευσης άλλαξε σε λιθογόμωση) σχηματίζεται όξινη απορροή με αποτέλεσμα τα νερά που αποστραγγίζουν από τα εν λόγω μεταλλεία να περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Στη συνέχεια περιγράφονται επιγραμματικά τα επιμέρους υποέργα των Μεταλλείων Κασσάνδρας.

### **ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ**

Οι μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας περιλαμβάνουν:

- Υφιστάμενο υπόγειο Μεταλλείο για την εκμετάλλευση χρυσοφόρου κοιτάσματος μικτών θειούχων ορυκτών, με δυναμικότητα εξόρυξης  $12,4 \times 10^6$  t μεταλλεύματος
- Υφιστάμενο εργοστάσιο εμπλουτισμού, ετήσιας δυναμικότητας 650.000 t μεταλλεύματος
- Μονάδα κατεργασίας των νερών μεταλλείου, δυναμικότητας  $450 \text{ m}^3/\text{h}$

### **ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ - ΣΤΡΑΤΩΝΙΟΥ**

Οι μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Μαύρων Πετρών - Στρατωνίου περιλαμβάνουν:

- Υφιστάμενο υπόγειο Μεταλλείο Μαύρων Πετρών για την εκμετάλλευση κοιτάσματος μικτών θειούχων ορυκτών, με δυναμικότητα εξόρυξης  $1,8 \times 10^6$  t μεταλλεύματος
- Υφιστάμενο εργοστάσιο εμπλουτισμού Στρατωνίου, ετήσιας δυναμικότητας 400.000 t μεταλλεύματος
- Μονάδα κατεργασίας νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην περιοχή της στοάς +216, δυναμικότητας  $450 \text{ m}^3/\text{h}$
- Μονάδα κατεργασίας νερών του εξοφλημένου μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην περιοχή του Στρατωνίου, δυναμικότητας  $250 \text{ m}^3/\text{h}$

### **ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΚΟΥΡΙΩΝ**

Οι μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Σκουριών περιλαμβάνουν:

- Νέο μεταλλείο για την εκμετάλλευση κοιτάσματος χρυσοφόρου-χαλκούχου πορφύρη, με δυναμικότητα εξόρυξης  $175,8 \times 10^6$  t μεταλλεύματος με συνδυασμό επιφανειακής και υπόγειας εκμετάλλευσης
- Νέο εργοστάσιο εμπλουτισμού και βαρυτομετρικού διαχωρισμού του ελεύθερου χρυσού, ετήσιας δυναμικότητας  $8 \times 10^6$  t μεταλλεύματος
- Νέα εγκατάσταση απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων στη θέση «Καρατζάς Λάκκος» δυναμικότητας απόθεσης τελμάτων  $38,6 \text{ Mm}^3$  και στείρων εξόρυξης  $10,8 \text{ Mm}^3$
- Νέα μονάδα κατεργασίας των νερών μεταλλείου, δυναμικότητας  $250 \text{ m}^3/\text{h}$
- Κύρια οδική σύνδεση εθνικού οδικού δικτύου με μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Σκουριών μήκους 6,9 km και βελτίωση υφιστάμενης δασικής οδού Σκουριών – Στρατωνίου για την μεταφορά των προϊόντων στις λιμενικές εγκαταστάσεις φόρτωσης Στρατωνίου μήκους 28,7 km

### **ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΟΚΚΙΝΟΛΑΚΚΑ**

Εγκατάσταση απόθεσης στερεών εξορυκτικών αποβλήτων στην άνω λεκάνη του χειμάρρου Κοκκινόλακκα, κατηγορίας A, χωρητικότητας  $10,85 \times 10^6 \text{ m}^3$ .

### **ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΦΟΡΤΩΣΗΣ ΣΤΡΑΤΩΝΙΟΥ**

Εξυπηρέτηση φορητών πλοίων μεταφοράς φορτίου χύδην 10.000 DWT (φόρτωση συμπυκνωμάτων θειούχου μόλυβδου, θειούχου ψευδάργυρου, χρυσοφόρου αρσενοπυρίτη και χαλκού/χρυσού).

#### 4.1.2 ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ

Το υποέργο «Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας» βρίσκεται εντός των διοικητικών ορίων των Τοπικών Κοινοτήτων Ολυμπιάδας, Στρατονίκης και Βαρβάρας και συγκεκριμένα σε απόσταση περίπου 2 km δυτικά του οικισμού της Ολυμπιάδας.

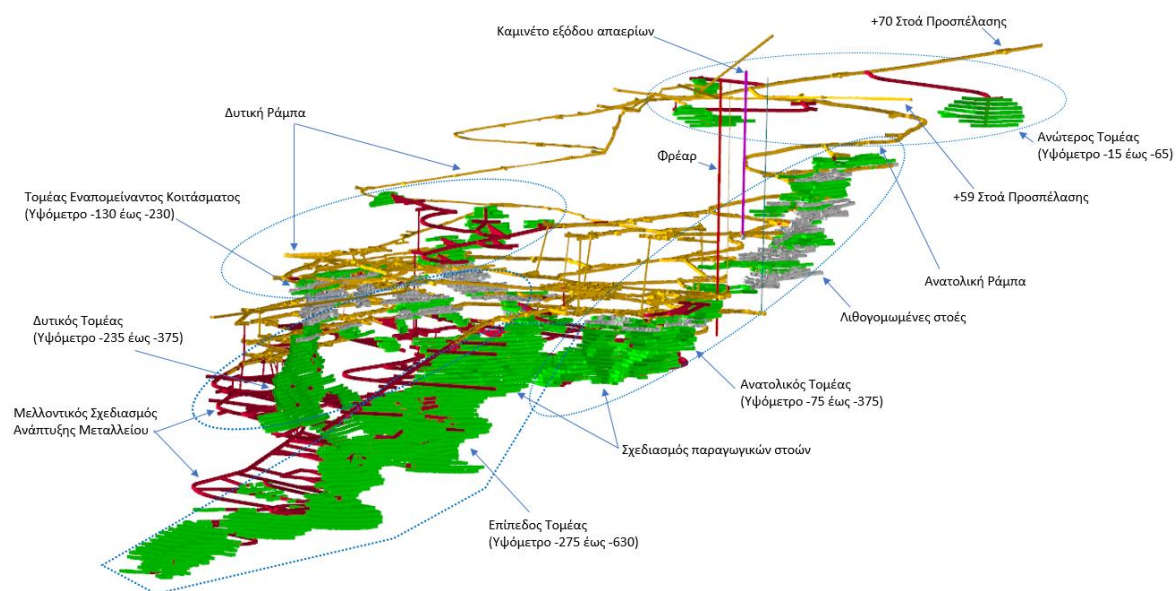
Είναι ένα εν λειτουργία υπόγειο μεταλλείο μολύβδου-ψευδαργύρου-χρυσού-αργύρου, το οποίο λειτούργησε στο παρελθόν από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 έως το 1995 οπότε και αδράνησε για 15 περίπου χρόνια ενώ από το 2012 εκσυγχρονίστηκε και επανήλθε σε φάση παραγωγής τον Σεπτέμβριο του 2017.

Οι υφιστάμενες Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας περιλαμβάνουν τα ακόλουθα τμήματα:

- Το υπόγειο μεταλλείο Ολυμπιάδας, από το οποίο εξορύσσονται μικτά θειούχα μεταλλεύματα αρσενοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη.
- Υφιστάμενο εργοστάσιο εμπλουτισμού, ετήσιας δυναμικότητας 650.000 t μεταλλεύματος.
- Λοιπά συνοδά έργα - Βοηθητικές εγκαταστάσεις εξυπηρέτησης του υποέργου (πύργος φρέατος αερισμού, οικίσκοι ανεμιστήρων, μονάδες λιθογόμωσης, αποθήκη εκρηκτικών, αποθήκη υλικών, κτίριο γραφείων, κτίρια αποδυτηρίων, γεώτρηση πόσιμου νερού, εγκαταστάσεις και δίκτυα πόσιμου και βιομηχανικού νερού, εγκαταστάσεις κατεργασίας νερών μεταλλείου, συνεργείο, υποσταθμοί, μετασχηματιστές και δίκτυα διανομής ηλεκτρικής ενέργειας, ηλεκτροπαραγωγή ζεύγη, εγκαταστάσεις δεξαμενών καυσίμων, εγκαταστάσεις πυρόσβεσης, οδικό δίκτυο πρόσβασης-μεταφοράς, έργα αντιπλημμυρικής προστασίας, φυλάκιο εισόδου, δεξαμενές πλυσίματος τροχών φορτηγών, κ.α.).

Στη συνέχεια δίνονται κάποια βασικά στοιχεία του έργου, όσον αφορά τη Μεταλλευτική Δραστηριότητα, τη Λειτουργία Εργοστασίου Εμπλουτισμού αλλά και τις δραστηριότητες παύσης λειτουργίας, κλεισίματος και περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Αναφορικά με τη **Μεταλλευτική Δραστηριότητα**, το κοιτάσμα της Ολυμπιάδας αναπτύσσεται σε πέντε διακριτούς τομείς: (i) Ανατολικός τομέας (East Zone), (ii) Δυτικός τομέας (West Zone), (iii) Επίπεδος τομέας (Flats – ενδιάμεση ζώνη μεταξύ ανατολικού και δυτικού τομέα), (iv) Ανώτερος τομέας (Top Zone) και (v) Τομέας Εναπομείναντος κοιτάσματος (Remnants). Στο **Σχήμα 4-2** που ακολουθεί δίνεται μια γενική τρισδιάστατη άποψη του μεταλλείου στην οποία παρουσιάζονται τα έργα προσπέλασης, τα τμήματα που έχουν ήδη εξορυχθεί στο παρελθόν καθώς και αυτά που προβλέπεται να εξορυχθούν κατά την προσεχή περίοδο.



**Σχήμα 4-2:** Γενική τρισδιάστατη άποψη του μεταλλείου Ολυμπιάδας  
(Με πράσινο χρώμα απεικονίζονται τα βεβαιωμένα μεταλλευτικά αποθέματα)

Η εφαρμοζόμενη μέχρι σήμερα μέθοδος εκμετάλλευσης είναι συνδυασμός διαμήκους και εγκάρσιας κοπής και λιθογόμωσης, με ανερχόμενη φορά. Όπου τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κοιτάσματος το επιτρέπουν, εφαρμόζεται και η μέθοδος της διπλής κοπής και λιθογόμωσης. Στο πλαίσιο της περαιτέρω ανάπτυξης του μεταλλείου Ολυμπιάδας προβλέπεται επιπλέον να εφαρμοστούν ανά περίπτωση α) η μέθοδος των εναλλασσόμενων κοπών και λιθογομώσεων με κατερχόμενη φορά, β) η νέα μέθοδος των επιμήκων ανοιγμάτων σε εγκάρσια ανάπτυξη με τυφλά ανιόντα διατρήματα και επαναπλήρωση και (γ) η μέθοδος των επιμήκων ανοιγμάτων σε διαμήκη ανάπτυξη και επαναπλήρωση.

Όσον αφορά τον κύκλο εργασιών της υπόγειας εκμετάλλευσης, περιλαμβάνει διάτρηση – γόμωση – πυροδότηση – εξαερισμό μετώπου – ξεσκάρωμα – αποκομιδή εξορυχθέντος προϊόντος και υποστήριξη. Για την εξυπηρέτηση των εργασιών των μετώπων των στοών παραγωγής γίνεται συνεχής προώθηση των δικτύων Αερισμού, Νερού, Πεπιεσμένου Αέρα, Ηλεκτρικού ρεύματος. Αντίστοιχα για την απρόσκοπτη προχώρηση των κύριων και λειτουργικών στοών προσπέλασης, πραγματοποιείται επέκταση μόνιμων δικτύων Αερισμού, Νερού, Πεπιεσμένου Αέρα, Λιθογόμωσης, Ηλεκτρικού ρεύματος, Φωτισμού και Σήμανσης.

Η λιθογόμωση αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του εξορυκτικού κύκλου του μεταλλείου Ολυμπιάδας και εφαρμόζεται το συντομότερο δυνατόν μετά τη δημιουργία του ανοίγματος. Ειδικότερα, οι τύποι λιθογόμωσης που εφαρμόζονται είναι η υδραυλική λιθογόμωση, η λιθογόμωση πάστας, η λιθογόμωση με τσιμεντωμένα αδρανή και η λιθογόμωση με τσιμεντωμένα βραχώδη απόβλητα εξόρυξης.

Αναφορικά με τη **Λειτουργία του Εργοστασίου Εμπλουτισμού**, το εξορυσσόμενο μετάλλευμα υφίσταται επεξεργασία στο υφιστάμενο εργοστάσιο εμπλουτισμού Ολυμπιάδας, το οποίο προβλέπεται να αναβαθμιστεί προκειμένου να λειτουργήσει για τα επόμενα χρόνια έως την εξάντληση του κοιτάσματος. Στην παρούσα φάση (2023) η επεξεργασία του μεταλλεύματος έχει ονομαστικό ρυθμό 400.000 t, η οποία μετά την αναβάθμιση προβλέπεται να αυξηθεί σε 650.000 t ( $\pm 10\%$ ) ετησίως.

Το μετάλλευμα Ολυμπιάδας ανήκει στην κατηγορία των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων και περιέχει, ως κύρια ορυκτά, γαληνίτη (PbS), σφαλερίτη (ZnS) και χρυσοφόρο αρσενουπιρίτη (FeAsS) και σιδηροπιρίτη (FeS<sub>2</sub>). Τα ορυκτά αυτά ανακτώνται με διαφορετική επίπλευση υπό μορφή συμπυκνωμάτων. Παράγεται πρώτα το συμπύκνωμα αργυρούχου μολύβδου, ακολούθως το συμπύκνωμα ψευδαργύρου και τέλος το συμπύκνωμα χρυσοφόρων πυριτών. Ο διαχωρισμός των περιεχομένων μετάλλων στα τρία συμπυκνώματα επιτυγχάνεται μέσω ενός συνδυασμού ρύθμισης της οξύτητας pH και της προσθήκης συμβατικών αντιδραστηρίων που ενεργούν ως κατασταλτές, ενεργοποιητές και συλλέκτες των περιεχομένων μετάλλων, αντίστοιχα. Με βάση τα στοιχεία ποιότητας του μεταλλεύματος της Ολυμπιάδας, κατά μέσο όρο το 45% του κατεργαζόμενου μεταλλεύματος ανακτάται υπό μορφή εμπορεύσιμων συμπυκνωμάτων.

Η ακολουθούμενη διαδικασία ανάκτησης των ωφέλιμων ορυκτών αποτελείται από τα εξής στάδια: Θραύση – Λειοτριβήση, πολφοποίηση του μεταλλεύματος – Επίπλευση γαληνίτη – Επίπλευση σφαλερίτη – Επίπλευση του μίγματος χρυσοφόρων πυριτών – Πύκνωση και διήθηση συμπυκνωμάτων – Πώληση προϊόντων.

Οι Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας υποστηρίζονται από τις απαραίτητες βοηθητικές εγκαταστάσεις όπως μονάδα κατεργασίας νερών, συνεργεία συντήρησης, μονάδες παρασκευής σκυροδέματος και υλικού λιθογόμωσης, αποθήκες, εγκαταστάσεις δικτύων, χώρους προσωρινής αποθήκευσης μεταλλεύματος και αποβλήτων εμπλουτισμού κ.ά.

Ο **Πίνακας 4-1** συνοψίζει το είδος και τις ποσότητες των παραγόμενων πρώτων υλών και προϊόντων των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας. Τα μεταλλευτικά αποθέματα με βάση τα στοιχεία γεωλογικής έρευνας του 2021 ανέρχονται σε 12,38 Mt και αναμένεται η ανάκτηση τους μέχρι το 2040. Η ετήσια παραγωγή του μεταλλείου θα είναι κατά μέσο όρο 650 kt ( $\pm 10\%$ ) ROM με μέση περιεκτικότητα Pb: 4,3%, Zn: 5,4%, Au: 6,7g/t και Ag: 129g/t.

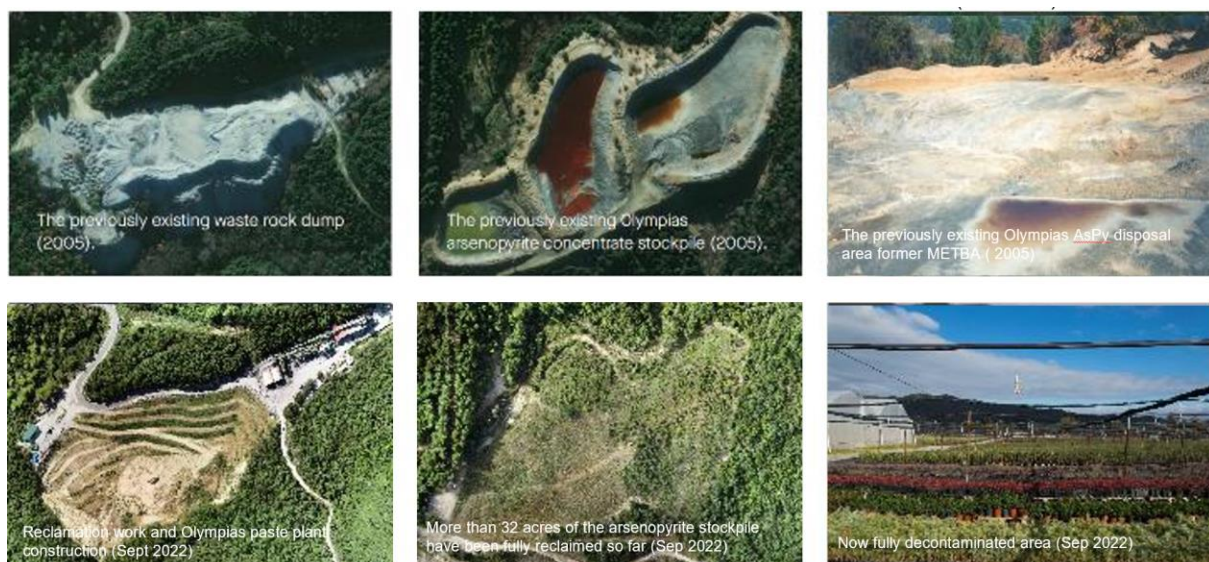
**Πίνακας 4-1:** Πρώτες ύλες και προϊόντα Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας

Περιγραφή	Ξηρό βάρος (Mt)	Τρόπος διαχείρισης
		Αξιοποίηση (Mt)
<b>Υλικά προς κατεργασία / Πρώτες ύλες</b>		
Μετάλλευμα ROM	12,38	Κατεργασία στο εργοστάσιο εμπλουτισμού για την παραγωγή συμπυκνωμάτων PbS, ZnS και μίγματος χρυσοφόρων FeAsS – FeS <sub>2</sub>
<b>Προϊόντα</b>		
Συμπύκνωμα PbS	0,78	προϊόν προς πώληση
Συμπύκνωμα ZnS	1,21	προϊόν προς πώληση
Συμπύκνωμα πυριτών (μίγματος FeAsS – FeS <sub>2</sub> )	3,47	προϊόν προς πώληση

Τέλος, σύμφωνα με τον υφιστάμενο σχεδιασμό, **οι δραστηριότητες παύσης λειτουργίας, κλεισίματος και περιβαλλοντικής αποκατάστασης** για τις Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας διακρίνονται σε δυο (2) ομάδες εργασιών:

**A. Κλείσιμο και αποκατάσταση υφιστάμενων και προτεινόμενων εγκαταστάσεων.** Στις εργασίες αυτές περιλαμβάνονται το κλείσιμο μεταλλείου παράλληλα με την εκμετάλλευση, το κλείσιμο κτηριακών επιφανειακών εγκαταστάσεων, η απομάκρυνση – καθαρισμός και αποκατάσταση του χώρου προσωρινής απόθεσης στείρων Ολυμπιάδας, η εξυγίανση των εδαφών στην περιοχή του μεταλλείου και του υφιστάμενου εργοστασίου εμπλουτισμού Ολυμπιάδας και τέλος η περιβαλλοντική αποκατάσταση της συνολικής περιοχής επέμβασης.

**B. Κλείσιμο και αποκατάσταση παλαιών εγκαταστάσεων σε εξέλιξη.** Στις εργασίες αυτές περιλαμβάνονται η απομάκρυνση, καθαρισμός και αποκατάσταση του παλαιού χώρου απόθεσης τελμάτων εμπλουτισμού Ολυμπιάδας ενώ έχουν ήδη ολοκληρωθεί εκτεταμένα έργα απομάκρυνσης, καθαρισμού και αποκατάστασης παλαιών εγκαταστάσεων μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται (1) η περιοχή των παλαιών σωρών αρσеноπυριτών Ολυμπιάδας, (2) ο παλαιός χώρος απόθεσης στείρων μεταλλείου στην Πλατεία Φιρέ Ολυμπιάδας, και (3) ο παλαιός χώρος απόθεσης αρσеноπυριτή (πρώην οικόπεδο METBA) Ολυμπιάδας.



**Φωτογραφία 4-1:** Κλείσιμο και αποκατάσταση παλαιών εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας

#### 4.1.3 ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ - ΣΤΡΑΤΩΝΙΟΥ

Το υποέργο «Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Μαύρων Πετρών – Στρατωνίου» χωροθετείται εντός των διοικητικών ορίων των Τοπικών Κοινοτήτων Στρατονίκης και Στρατωνίου. Οι εγκαταστάσεις του βρίσκονται βόρεια της ΕΟ16 Αρναίας – Ιερισσού και εκατέρωθεν (δυτικά και ανατολικά) της Επαρχιακής Οδού Σταυρού – Ουρανούπολης. Οι πλησιέστεροι οικισμοί είναι η «Στρατονίκη» και το «Στρατόν», σε ευθεία απόσταση 700 m ΒΔ και 10 m ΝΔ των ορίων της περιοχής επέμβασης, αντίστοιχα.

Το μεταλλείο Μαύρων Πετρών λειτουργεί ήδη εδώ και πολλές δεκαετίες. Πρόκειται για ένα παλαιό μεταλλείο, η λειτουργία του οποίου ξεκίνησε την τελευταία δεκαετία του 19<sup>ου</sup> αιώνα από τη Γάλλο-Οθωμανική Α.Ε. αρχικά για την εξόρυξη μαγγανιούχου μεταλλεύματος.

Οι υφιστάμενες εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν τα ακόλουθα τμήματα:

##### Μεταλλεία στην Τ.Κ. Στρατονίκης

- Το υπόγειο μεταλλείο Μαύρων Πετρών, από το οποίο εξορύσσονται μικτά θειούχα μεταλλεύματα αργυρούχου μολύβδου και ψευδαργύρου.
- Το επίσης υπόγειο αλλά εξοφλημένο μεταλλείο μικτών θειούχων Μαντέμ Λάκκου, το οποίο βρίσκεται σε στάδιο σχεδιασμού αποκατάστασης.
- Δύο μονάδες λιθογόμωσης εκ των οποίων η μία (αυτή του Μαντέμ Λάκκου) λειτουργεί και ως μονάδα παρασκευής εκτοξευόμενου σκυροδέματος.
- Μία μονάδα κατεργασίας των νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών δυναμικότητας 450 m<sup>3</sup>/h.
- Διάφορες βοηθητικές κτιριακές και μηχανολογικές εγκαταστάσεις (αποθήκες, γραφεία, συγκρότημα παραγωγής πεπιεσμένου αέρα, εγκαταστάσεις δικτύων πόσιμου και νερού βιομηχανικής χρήσης, συνεργεία συντήρησης, ηλεκτροπαραγωγή ζεύγη, εγκατάσταση σπαστηροτριβείου κ.ά.).

##### Εργοστάσιο εμπλουτισμού στην Τ.Κ. Στρατωνίου

Το εργοστάσιο αυτό, στο οποίο γίνεται κατεργασία του μεταλλεύματος που εξορύσσεται από το μεταλλείο Μαύρων Πετρών για την παραγωγή συμπυκνωμάτων αργυρούχου γαληνίτη και σφαλερίτη, περιλαμβάνει:

- Μονάδα θραύσης μεταλλεύματος.
- Μονάδα εμπλουτισμού με δυναμικότητα επίπλευσης 50 t/h.
- Εγκατάσταση αποθήκευσης προϊόντων συμπυκνωμάτων γαληνίτη, σφαλερίτη και χρυσοφόρου πυρίτη/αρσενοπυρίτη.
- Εγκαταστάσεις φόρτωσης προϊόντων σε φορτηγά πλοία χωρητικότητας έως 10.000 t.
- Μονάδα κατεργασίας νερών του εξοφλημένου μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου δυναμικότητας 250 m<sup>3</sup>/h.
- Χημείο.
- Εξοπλισμό διήθησης τελμάτων, συμπυκνωμάτων και ιλύος κατεργασίας νερών μεταλλείου.
- Διάφορες βοηθητικές κτιριακές και μηχανολογικές εγκαταστάσεις (αποθήκες, γραφεία, συνεργεία συντήρησης, ηλεκτροπαραγωγή ζεύγη, κ.α.).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι το μεταλλείο Μαύρων Πετρών βρίσκεται από τον Δεκέμβριο του 2021 προσωρινά σε καθεστώς φροντίδας και συντήρησης προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα δυνητικά αποθέματά του, με σκοπό την επανέναρξη της κανονικής λειτουργίας του μετά την επιτυχή ολοκλήρωση του προγράμματος έρευνας που βρίσκεται σε εξέλιξη και την επακόλουθη μελέτη σκοπιμότητας.

#### 4.1.4 ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΚΟΥΡΙΩΝ

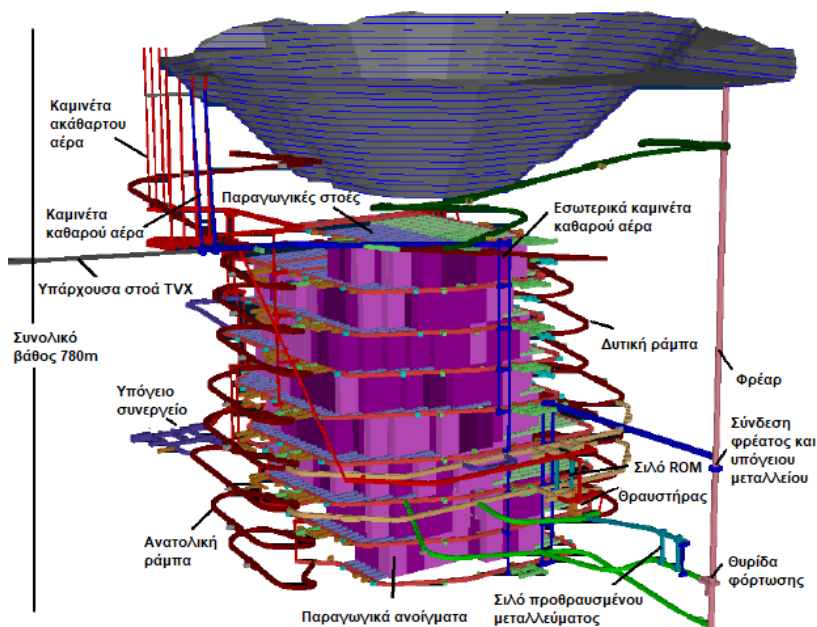
Το υποέργο «Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Σκουριών» βρίσκεται εντός των διοικητικών ορίων της Δημοτικής Κοινότητας Μεγάλης Παναγιάς και της Τοπικής Κοινότητας Νεοχωρίου. Οι εγκαταστάσεις χωροθετούνται νότια της εθνικής οδού Θεσσαλονίκης – Ιερισσού. Οι πλησιέστεροι οικισμοί είναι η «Μεγάλη Παναγιά», το «Παλιωχώρι» και το «Νεοχώρι» που βρίσκονται σε ευθεία απόσταση περίπου 3 km ΝΔ, ΒΔ και Β των ορίων της περιοχής επέμβασης, αντίστοιχα.

Το υποέργο βρίσκεται σε φάση ανάπτυξης – κατασκευής και περιλαμβάνει τα ακόλουθα τμήματα:

- Ανάπτυξη νέου μεταλλείου για την εκμετάλλευση κοιτάσματος χρυσοφόρου-χαλκούχου πορφύρη, με δυναμικότητα εξόρυξης 175,8 Mt μεταλλεύματος με συνδυασμό επιφανειακής και υπόγειας εκμετάλλευσης.
- Εργοστάσιο εμπλουτισμού και βαρυτομετρικού διαχωρισμού του ελεύθερου χρυσού, ετήσιας δυναμικότητας 8 Mt μεταλλεύματος, για την παραγωγή συμπυκνώματος χαλκού – χρυσού και χρυσού doré.
- Εγκατάσταση απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων στη θέση «Καρατζά Λάκκος» (εγκατάσταση αποβλήτων εμπλουτισμού και αδρανών αποβλήτων εξόρυξης) δυναμικότητας απόθεσης τελμάτων 38,6 Mm<sup>3</sup> και στείων εξόρυξης 10,8 Mm<sup>3</sup>.
- Λοιπά συνοδά έργα - Βοηθητικές εγκαταστάσεις εξυπηρέτησης των μεταλλείων και του εργοστασίου εμπλουτισμού.
- Μονάδα κατεργασίας υδάτων δυναμικότητας 250 m<sup>3</sup>/h, ως μέτρο πρόληψης για την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας διαφυγής εν δυνάμει επιβαρυνμένων υδάτων στους επιφανειακούς αποδέκτες της περιοχής, σε συνδυασμό με την κατασκευή δύο νέων λιμνών συλλογής εν δυνάμει επιβαρυνμένων υδάτων, χωρητικότητας 350.000 m<sup>3</sup> και 110.000 m<sup>3</sup>.

Στη συνέχεια δίνονται κάποια βασικά στοιχεία του έργου, όσον αφορά τη Μεταλλευτική Δραστηριότητα, τη Λειτουργία του Εργοστασίου Εμπλουτισμού καθώς και την Ενιαία Ολοκληρωμένη Εγκατάσταση Διαχείρισης Εξορυκτικών Αποβλήτων (Ε.Ο.Ε.Δ.Ε.Α.) Καρατζά Λάκκου.

Αναφορικά με τη **Μεταλλευτική Δραστηριότητα**, το κοιτάσμα των Σκουριών αναπτύσσεται γύρω από ένα μικρό (διαμέτρου μικρότερης των 200 m), μολυβοειδούς μορφής πορφυριτικό σωρό ο οποίος διείσδυσε στον σχιστόλιθο και τον γενέσιο της ενότητας Βερτίσκου. Η εκμετάλλευση του κοιτάσματος των Σκουριών γίνεται συνδυαστικά με επιφανειακή και υπόγεια εκμετάλλευση. Η λειτουργική οργάνωση του μεταλλείου δίνεται στο **Σχήμα 4-3**.



Σχήμα 4-3: Γενική τρισδιάστατη άποψη του μεταλλείου Σκουριών



### Επιφανειακό όρυγμα

Τα κύρια χαρακτηριστικά του ενοποιημένου επιφανειακού ορύγματος έχουν ως εξής:

- Μέση διάμετρος πυθμένα ~200 m και μέση επιφανειακή διάμετρος ~650 m.
- Μέγιστο βάθος 245 m, κατανεμημένο σε 24 βαθμίδες 10 m ύψους η κάθε μία, με πλάτος 6 m κατ' ελάχιστο. Ενδιάμεσα των βαθμίδων παρεμβάλλεται η ράμπα μεταφοράς, διαμορφώνοντας ενδιάμεσα πρηνή μέσης κλίσης 32° έως 45°.
- Ανάλογα με τη μορφολογία του φυσικού αναγλύφου, διαμορφώνονται ανοικτές βαθμίδες στα ανώτερα επίπεδα από το απόλυτο υψόμετρο +590 και άνω. Όλες οι διαμορφούμενες βαθμίδες κάτωθεν του υψομέτρου +590, είναι κλειστές.
- Το όρυγμα είναι σχεδόν κυκλικό το οποίο τέμνει την επιφάνεια του φυσικού αναγλύφου μεταξύ του απόλυτου υψομέτρου +595 (στα ανατολικά) και +665 (στα νοτιοδυτικά).
- Η τελική κλίση του συνολικού πρηνούς κυμαίνεται από 37° έως 41°.
- Η επιφάνεια που καταλαμβάνει ανέρχεται σε περίπου 397.000 m<sup>2</sup> στην επιφάνεια και 28.000 m<sup>2</sup> στον πυθμένα.
- Τέλος, η κύρια ράμπα μεταφοράς είναι διπλής κατεύθυνσης, μήκους περίπου 2.300 m και μέσης κλίσης 10%.

### Υπόγειο μεταλλείο

Σύμφωνα με το σχεδιασμό του υπόγειου μεταλλείου Σκουριών, τα κύρια έργα προσπέλασης και ανάπτυξης είναι συνολικού εκτιμώμενου μήκους ~48 km. Επιπροσθέτως, κατασκευάζονται και μία σειρά έργων κάθετης ανάπτυξης (φρέαρ ανέλκυσης προϊόντων και καμινέτα αερισμού) για την εξυπηρέτηση της υπόγειας εκμετάλλευσης.

Το κοίτασμα των Σκουριών είναι πρόσφορο για μεθόδους μαζικής υπόγειας εκμετάλλευσης, με τη μέθοδο της επαναπλήρωσης διευρυμένων ορόφων με λιθογόμωση (SLOS) να έχει επιβεβαιωθεί ως η πλέον κατάλληλη μέθοδος υπόγειας εκμετάλλευσης για μια σειρά λόγων, συμπεριλαμβανομένων: της γεωτεχνικής ευστάθειας της τελικής αποκατεστημένης επιφάνειας μετά το κλείσιμο του έργου, της ελαχιστοποίησης της κατάληψης γης που απαιτείται επιφανειακά για τα απόβλητα εμπλουτισμού (τέλματα) και την ικανότητα αποκατάστασης του εξοφλημένου ενοποιημένου ορύγματος με τα απόβλητα εμπλουτισμού που θα προκύψουν από το μέταλλευμα της υπόγειας εκμετάλλευσης.

Όσον αφορά τον κύκλο εργασιών, είναι ίδιος με αυτόν που παρουσιάστηκε παραπάνω για το υπόγειο μεταλλείο Ολυμπιάδας.

Αναφορικά με τη **Λειτουργία του Εργοστασίου Εμπλουτισμού**, το μέταλλευμα που εξορύσσεται από το μεταλλείο των Σκουριών υφίσταται επεξεργασία στο εργοστάσιο εμπλουτισμού που κατασκευάζεται πλησίον του μεταλλείου για την ανάκτηση με επίπλευση συμπυκνώματος χαλκού – χρυσού. Ένα ποσοστό της τάξεως του 18% - 30% του χρυσού που περιέχεται στο μέταλλευμα είναι ελεύθερος και ανακτάται επίσης στο εργοστάσιο αυτό με βαρτομετρικές μεθόδους και μετατρέπεται απευθείας σε κράμα χρυσού doré. Το συμπύκνωμα χαλκού – χρυσού μεταφέρεται μέσω του δρόμου μεταφοράς προϊόντων από το εργοστάσιο εμπλουτισμού των Σκουριών στις εγκαταστάσεις φόρτωσης Στρατωνίου για φόρτωση σε πλοία. Εναλλακτικά, τα συμπυκνώματα των Σκουριών μπορούν να μεταφέρονται μέσω του δημόσιου οδικού δικτύου απευθείας σε ευρωπαϊκές μεταλλουργίες πέραν των συνόρων (π.χ. Βουλγαρία) ή και δια της θαλάσσιας οδού μέσω του λιμένα της Θεσσαλονίκης. Τέλος, το κράμα χρυσού doré μεταφέρεται με ειδικά φορτηγά αυτοκίνητα για πώληση στην εγχώρια αγορά ή/και στο εξωτερικό.

Η ακολουθούμενη διαδικασία ανάκτησης των ωφέλιμων ορυκτών αποτελείται από τα εξής στάδια: Θραύση – Λειοτριβήση – Επίπλευση 6 σταδίων – Επαναλειοτριβήση – Βαρτομετρική ανάκτηση ελεύθερου χρυσού – Ξήρανση και τήξη στη μονάδα χρυσού – Πύκνωση και διήθηση συμπυκνώματος επίπλευσης – Πύκνωση αποβλήτου εμπλουτισμού – Διήθηση αποβλήτου εμπλουτισμού.

Οι μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Σκουριών υποστηρίζονται από τις απαραίτητες βοηθητικές εγκαταστάσεις όπως Εγκαταστάσεις ασφαλείας Μεταλλείου, Μονάδα Πρόθραυσης μεταλλεύματος, Μονάδα θραύσης Κροκάλων, Φορητούς θραυστήρες αδρανών για χρήση στη συντήρηση οδών,

Πλατεία προθραυσμένου μεταλλεύματος, Περιοχή απόθεσης ROM χαμηλής περιεκτικότητας, Βοηθητικές εγκαταστάσεις ανοιχτού ορύγματος, Μονάδα παρασκευής υλικού λιθογόμωσης και λοιπές βοηθητικές επιφανειακές εγκαταστάσεις υπόγειου μεταλλείου, Αποθήκες καυσίμου και επιφανειακές εγκαταστάσεις διανομής, Πύργος φρέατος ανέλκυσης, Ανεμιστήρες αερισμού υπογείων, Αποθήκη εκρηκτικών, Κινητή μονάδα παραγωγής εκρηκτικών, Κτίρια παρασκευής αντιδραστηρίων εργοστασίου εμπλουτισμού και Εσωτερικό οδικό δίκτυο.

Όσον αφορά την **Εγκατάσταση Διαχείρισης Εξορυκτικών Αποβλήτων**, η Ενιαία Ολοκληρωμένη Εγκατάσταση Διαχείρισης Εξορυκτικών Αποβλήτων (Ε.Ο.Ε.Δ.Ε.Α.) χωροθετείται στον Καρατζά Λάκκο, που αποτελεί κλάδο του κυρίως ρέματος του Τσαρκιά Λάκκου, ο οποίος αποτελεί το ανάντη τμήμα του κύριου υδατορέματος της λεκάνης Ασπρόλακκα – Καρόλακκα. Χωροθετείται περίπου ~0,3 km ΒΑ του επιφανειακού ορύγματος και ~0,6 km Α-ΝΑ του εργοστασίου εμπλουτισμού.

Οι βασικές παράμετροι που ελήφθησαν υπόψη στον σχεδιασμό (χωροθέτηση, αριθμός χώρων, αλληλουχία κατασκευής, γεωμετρία) της εγκατάστασης απόθεσης είναι οι ακόλουθες:

- Ο σχεδιασμός και η κατασκευή του χώρου να είναι σε συμφωνία με τα προβλεπόμενα από την Οδηγία 2006/21/ΕΚ όπως αυτή ενσωματώθηκε στην ελληνική νομοθεσία με την Κ.Υ.Α 39624/2209/Ε103 καθώς και τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές.
- Τα απόβλητα του εμπλουτισμού να αποτεθούν υπό ξηρή μορφή (πυκνότητας 84-88% κ.β. στερεά) με σκοπό την μείωση των αποθηκευτικών απαιτήσεων (λόγω ελαχιστοποίησης των αποθηκευτικών αναγκών του περιεχόμενου νερού και ταυτόχρονα της δυνατότητας επίτευξης μεγαλύτερων τελικών κλίσεων απόθεσης) και την εξάλειψη διήθησης νερού προς το υπόβαθρο της περιοχής απόθεσης.
- Οι κατεισδύσεις ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων και η διήθησή τους προς το υπόβαθρο στο χώρο απόθεσης ελέγχεται εν μέρει από τη χαμηλή διαπερατότητα των αποβλήτων εμπλουτισμού. Λόγω των γεωχημικών και γεωτεχνικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων, δεν απαιτείται στεγανοποίηση των εγκαταστάσεων απόθεσης ούτε εφαρμογή φραγμού στις πρώτες στρώσεις των αποθέσεων.
- Για την αποτελεσματική διαχείριση των επιφανειακών νερών αλλά και την υδραυλική προστασία της εγκατάστασης απόθεσης, ακόμα και σε πλημμυρικά φαινόμενα, ο σχεδιασμός του έργου προβλέπει περιμετρικές τάφρους γύρω από τη λεκάνη απόθεσης για την εκτροπή των επιφανειακών νερών των λεκανών ανάντη της εγκατάστασης απόθεσης και απόδοσή τους στο ρέμα Καρόλακκας, κατάντη της εγκατάστασης απόθεσης. Το σχέδιο διαχείρισης προβλέπει τη διαχείριση υδάτων εντός της εγκατάστασης υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας και την ανακύκλωση των υδάτων που συλλέγονται στην εγκατάσταση.
- Για λόγους περιβαλλοντικής προστασίας, σε περιόδους κανονικής λειτουργίας, η διαχείριση των υδάτων που συγκεντρώνονται εντός του χώρου απόθεσης πραγματοποιείται εσωτερικά των εγκαταστάσεων, μέσω λιμνών διαχείρισης των εν δυνάμει επιβαρυνμένων υδάτων κατάλληλης χωρητικότητας τα οποία είτε ανακυκλώνονται στο εργοστάσιο εμπλουτισμού για την κάλυψη των αναγκών του σε νερό κατεργασίας ή χρησιμοποιούνται επιτόπου για την καταστολή της σκόνης.

Ο σχεδιασμός του αναχώματος Καρατζά Λάκκου και της αντίστοιχης λεκάνης απόθεσης αποβλήτων, έχει πραγματοποιηθεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ακολουθεί την πρόοδο της 1ης φάσης εκμετάλλευσης του κοιτάσματος Σκουριών που ολοκληρώνεται στο 10<sup>ο</sup> έτος λειτουργίας του μεταλλείου.

Τα απόβλητα εμπλουτισμού θα τοποθετηθούν και θα διαμορφωθούν κατάλληλα, ανάντη του αναχώματος Καρατζά Λάκκου και απόθεσης στείρων. Η συνολική κατασκευή του αναχώματος και της ανάντη απόθεσης στείρων, θα ολοκληρωθεί στο 5<sup>ο</sup> έτος λειτουργίας. Σε όλες τις φάσεις ανύψωσης του αναχώματος (6 Στάδια) εξασφαλίζεται ελεύθερο περιθώριο (freeboard) ύψους τουλάχιστον 5 m. Οι συνολικές ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται από την 1<sup>η</sup> φάση εκμετάλλευσης και προβλέπεται είτε να αξιοποιηθούν στη λιθογόμωση/επαναπλήρωση των κενών αλλά και στην κατασκευή του υπό εξέταση χώρου απόθεσης είτε να αποτεθούν σε αυτό παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4-2** που ακολουθεί:

**Πίνακας 4-2:** Τρόπος διαχείρισης εξορυκτικών αποβλήτων της 1<sup>ης</sup> Φάσης Εκμετάλλευσης των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών

Είδος αποβλήτου	Τρόπος διαχείρισης		
	Αξιοποίηση (Mt)		
		Απόθεση(Mt)	
Αδρανή εξόρυξης (στείρα εξόρυξης)	<b>28,15</b>	Για την κατασκευή του προφράγματος, των λιμνών διαχείρισης εν δυνάμει επιβαρυνμένων υδάτων, της διαμόρφωσης πλατείας απόθεσης υλικού LGO και του αναχώματος της Ε.Ο.Ε.Δ.Ε.Α.	<b>22,40</b> <sup>(1)</sup>
Απόβλητα εμπλουτισμού	<b>11,37</b>	Αξιοποίηση στη λιθογώμωση του υπογείου μεταλλείου	<b>22,40</b> <sup>(1)</sup>
	<b>10,81</b>	Αξιοποίηση στην επαναπλήρωση του ανοιχτού ορύγματος	<b>63,31</b> Σε ξηρή απόθεση

<sup>1</sup> Προσωρινή απόθεση και μελλοντική αξιοποίησή τους για την επαναπλήρωση του ανοιχτού ορύγματος.

Τα παραγόμενα από τη Β' φάση εκμετάλλευσης απόβλητα εμπλουτισμού 87,38 Mt αξιοποιούνται είτε στη λιθογώμωση των κενών του υπόγειου μεταλλείου (44,48 Mt), είτε στην επαναπλήρωση του ανοιχτού ορύγματος (42,90 Mt). Τα αδρανή (στείρα) εξόρυξης 0,71 Mt που παράγονται από την Β' φάση εκμετάλλευσης αξιοποιούνται στην επαναπλήρωση του ανοιχτού ορύγματος.

Σημειώνεται ότι τα αδρανή απόβλητα εξόρυξης που δεν αξιοποιούνται στις κατασκευές της Ε.Ο.Ε.Δ.Ε.Α. κατά την 1<sup>η</sup> φάση εκμετάλλευσης θα αξιοποιηθούν στην αποκατάσταση του ενοποιημένου ορύγματος μετά το πέρας και της δεύτερης φάσης εκμετάλλευσης. Κατά τη διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης προβλέπεται απόθεση των αδρανών υλικών εξόρυξης σε ειδικό χώρο απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων για τη ρύθμιση των αναγκών της κατασκευής με την παραγωγή.

Βάσει των κριτηρίων ταξινόμησης της Κ.Υ.Α. 39624/Ε103/25-9-2009, η Ενιαία Ολοκληρωμένη Εγκατάσταση Διαχείρισης Εξορυκτικών δεν ταξινομείται ως εγκατάσταση κατηγορίας Α.

Τέλος, σημειώνεται ότι ο σχεδιασμός του κλεισίματος και αποκατάστασης της Ενιαίας Ολοκληρωμένης Εγκατάστασης Διαχείρισης Εξορυκτικών Αποβλήτων προβλέπει την προοδευτική αποκατάσταση της εγκατάστασης, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα γρηγορότερης απόδοσής της στο φυσικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, ταυτόχρονα με τις εργασίες απόθεσης, αρχίζει η σταδιακή αποκατάσταση του χώρου, με τις απαιτούμενες εργασίες να εκκινούν από το Δυτικό άκρο της απόθεσης και να επεκτείνονται χρονικά προς την αποκατάσταση της κατάντη περιοχής απόθεσης, με τρόπο συμβατό με τις λειτουργικές απαιτήσεις του μεταλλείου.

Ο Πίνακας 4-3 συνοψίζει το είδος και τις ποσότητες των παραγόμενων πρώτων υλών και προϊόντων των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών. Τα μεταλλευτικά αποθέματα με βάση τα στοιχεία γεωλογικής έρευνας του έτους 2021 ανέρχονται σε 175,78 Mt και αναμένεται η ανάκτηση τους σε περίπου 28 χρόνια (2 χρόνια για την ολοκλήρωση της κατασκευής και 26 χρόνια παραγωγής). Η ετήσια παραγωγή του μεταλλείου θα είναι κατά μέσο όρο 8 Mt ROM στην Α' φάση και 6,5 Mt ROM στην Β' φάση με μέση περιεκτικότητα Cu: 0,48% και Au: 0,70 g/t.

**Πίνακας 4-3:** Πρώτες ύλες και προϊόντα Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών

Περιγραφή	Ξηρό βάρος (Mt)	Τρόπος διαχείρισης
		Αξιοποίηση (Mt)
<b>Υλικά προς κατεργασία / Πρώτες ύλες</b>		
Μετάλλευμα ROM	175,78	Κατεργασία στο εργοστάσιο για την παραγωγή συμπυκνώματος χαλκού – χρυσού και κράματος χρυσού doré
<b>Προϊόντα</b>		
Συμπύκνωμα Cu-Au	2,90	προϊόν
Κράμα Au doré	0,594 (Moz)	προϊόν

Τέλος, σύμφωνα με τον σχεδιασμό, **οι δραστηριότητες παύσης λειτουργίας, κλεισίματος και περιβαλλοντικής αποκατάστασης** για τις μεταλλευτικές εγκαταστάσεις των Σκουριών αφορούν τις εργασίες για το κλείσιμο του επιφανειακού και του υπόγειου μεταλλείου Σκουριών, το κλείσιμο της εγκατάστασης απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων στον Καρατζά Λάκκο, το κλείσιμο της μονάδας λιθογόμωσης Σκουριών, το κλείσιμο του εργοστασίου εμπλουτισμού Σκουριών και την περιβαλλοντική αποκατάσταση της συνολικής περιοχής επέμβασης.

Παράλληλα με την εξόρυξη των μεταλλευτικών αποθεμάτων του μεταλλείου Σκουριών, γίνεται σταδιακή αποκατάσταση του συνόλου των εγκαταστάσεων του υποέργου «Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Σκουριών». Ειδικότερα για την εκμετάλλευση, το κλείσιμο των κενών εκμετάλλευσης ολοκληρώνεται παράλληλα με την εξόρυξη. Επιπροσθέτως, στην Ε.Ο.Ε.Δ.Ε.Α. προβλέπεται προοδευτική αποκατάσταση της εγκατάστασης, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα γρηγορότερης απόδοσής της στο φυσικό περιβάλλον. Οι μόνες εγκαταστάσεις που θα παραμείνουν μετά την ολοκλήρωση της εκμετάλλευσης θα είναι το οδικό δίκτυο και άλλες εγκαταστάσεις που θα ενταχθούν στο σχεδιασμό των μετα-μεταλλευτικών χρήσεων γης.

## 4.2 ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ

Στις ενότητες που ακολουθούν δίνεται αναλυτική περιγραφή του συστήματος διαχείρισης και των ποσοτικών και ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών των ακόλουθων μεταλλείων μικτών θειούχων του συμπλέγματος των Μεταλλείων Κασσάνδρας:

- του ενεργού μεταλλείου Ολυμπιάδας
- του υπό καθεστώς φροντίδας και συντήρησης μεταλλείου Μαύρων Πετρών, και
- του εξοφλημένου μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου

Το μεταλλείο χαλκού-χρυσού Σκουριών είναι σε φάση ανάπτυξης και κατασκευής και ως εκ τούτου δεν υφίσταται σύστημα διαχείρισης νερών μεταλλείου.

### 4.2.1 ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ

#### 4.2.1.1 Γενικά

Όπως προαναφέρθηκε, το μεταλλείο Ολυμπιάδας είναι ένα ενεργό υπόγειο μεταλλείο μικτών θειούχων. Σύμφωνα με τις υδρογεωλογικές μελέτες που έχουν εκπονηθεί στην ευρύτερη περιοχή των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας (Βεράνης, 2000; Golder, 2021), τα νερά που εισρέουν στα υπόγεια μεταλλευτικά έργα προέρχονται από:

- Απευθείας κατείδυση ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων
- Διηθήσεις και κατεισδύσεις επιφανειακών νερών, κυρίως μέσα από την παλαιά ζώνη των καθίψεων. Σημαντικές ποσότητες νερού κατεισδύουν στο υπόγειο μεταλλείο μέσω των ασυνεχειών που παρατηρούνται στο Μπασδέκη ρέμα στην περιοχή της ζώνης καθίψης του εδάφους. Μετά την αλλαγή της μεθόδου εξόρυξης το 1987 εκτιμάται ότι οι ρωγματώσεις που δημιουργήθηκαν από τις κατακόρυφες κινήσεις προοδευτικά έχουν κλίσει από την απόθεση αργιλικών ορυκτών και η καθίψη του εδάφους έχει σταματήσει. Μετρήσεις παροχών στην κοίτη του Μπασδέκη Λάκκου σε θέσεις που το ρέμα διέρχεται πάνω από τη ζώνη καθίψης του εδάφους δείχνουν ότι οι απώλειες κατά την ξηρά περίοδο είναι 50-100 m<sup>3</sup>/h, ενώ κατά την υγρά περίοδο εκτιμάται ότι είναι 100-200 m<sup>3</sup>/h. Τα νερά αυτά κατεισδύουν από την ζώνη καθίψης και τις τεκτονικές ασυνέχειες της κοίτης του Μπασδέκη Λάκκου προς το μεταλλευτικό έργο.
- Πλευρική διήθηση από το μάρμαρο και από την εκφόρτιση μέσα στο μεταλλείο των υπό πίεση βαθέων υδροφορέων που κυκλοφορούν στα ρήγματα και γενικότερα στο δευτερογενές πορώδες που αναπτύσσεται στους γνευσίους της ευρύτερης περιοχής του μεταλλείου. Συγκεκριμένα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθοι μηχανισμοί εισροής υδάτων:
  - Απομάκρυνση νερού από το μάρμαρο και το γνεύσιο. Με την πρόοδο των μεταλλευτικών εργασιών σε χαμηλότερα επίπεδα γίνεται εκφόρτιση του νερού με την βαρύτητα, που έχει αποταμιευθεί στο μάρμαρο και στους γειτονικούς γνευσίους που περιβάλλουν το μάρμαρο.
  - Άμεση επαναφόρτιση από το μάρμαρο. Λόγω της καρστικοποίησης του μαρμάρου και της απουσίας εδαφικού καλύμματος ο συντελεστής κατείδυσης στο μάρμαρο είναι υψηλός και η άμεση επαναφόρτιση από το μάρμαρο εκτιμάται κατά μέσο όρο στο 40% των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων.
  - Κατείδυση μέσω ρηγμάτων. Από παρατηρήσεις στις υπόγειες εργασίες των μεταλλείων προκύπτει ότι τα ρήγματα είναι σημαντικοί αγωγοί κατείδυσης των υπόγειων νερών. Επίσης, οι άξονες των υδρορεμάτων στην γειτονιά του μεταλλείου (Μπασδέκη Λάκκος), είναι ζώνες τεκτονικής ασυνέχειας και είναι αγωγοί κατείδυσης της επιφανειακής απορροής προς τα μεταλλευτικά έργα.
  - Τροφοδοσία από τα αλλουβιακά ιζήματα της πεδινής περιοχής Ολυμπιάδας.

Στην παρούσα ενότητα δίνεται κατ' αρχήν μία συνοπτική περιγραφή των υφιστάμενων υπόγειων εγκαταστάσεων συλλογής και διαχείρισης των νερών του Μεταλλείου Ολυμπιάδας. Ακολουθώντας, δίνονται τα ποσοτικά χαρακτηριστικά του συνολικού ρεύματος των νερών που απορρέουν από το εν λόγω μεταλλείο. Τέλος, παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του συνολικού ρεύματος των νερών του εν λόγω μεταλλείου πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία.

#### 4.2.1.2 Διαχείριση νερών μεταλλείου – Σύστημα συλλογής

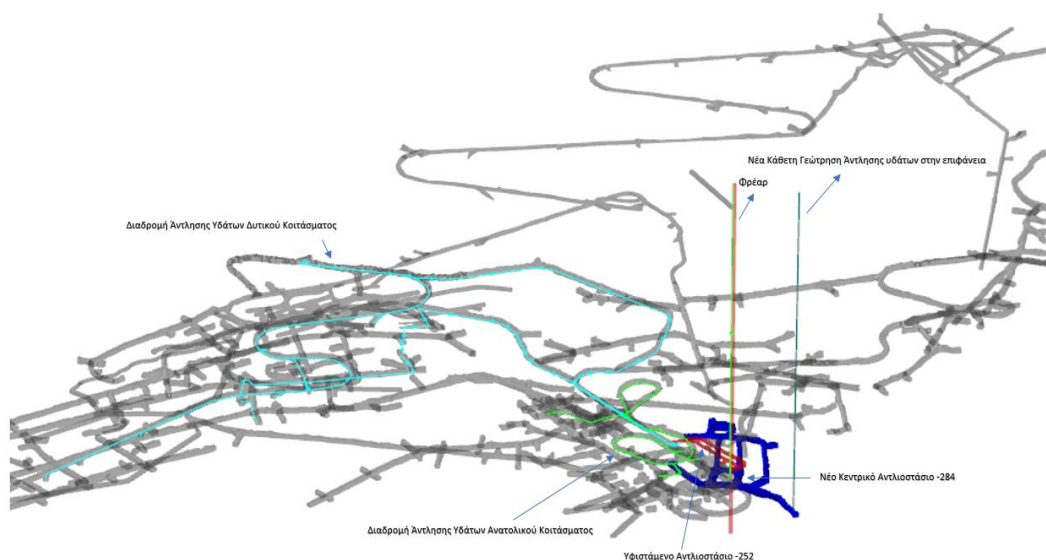
Η διαχείριση του συνόλου των νερών του μεταλλείου Ολυμπιάδας πραγματοποιείται μέσω του κεντρικού αντλιοστασίου στο -284 και απευθείας άντληση στη μονάδα κατεργασίας. Συγκεκριμένα, τα νερά του δυτικού και του ανατολικού κοιτάσματος συγκεντρώνονται με συνδυασμό άντλησης και βαρύτητας στο κεντρικό αντλιοστάσιο που βρίσκεται στην περιοχή του -284 και είναι δυναμικότητας  $1.300 \text{ m}^3/\text{h}$ , με εφεδρεία βασικού εξοπλισμού 50% προκειμένου να εξασφαλιστεί η κατάλληλη διαχείριση σε περίπτωση βλάβης. Το νερό αντλείται μέσω 2 μεταλλικών δικτύων 12” τα οποία μέσω κάθετης γεώτρησης πλησίον του φρέατος οδηγούν το νερό στην επιφάνεια και απευθείας στη μονάδα κατεργασίας νερών μεταλλείου που βρίσκεται στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού.

Το κεντρικό αντλιοστάσιο στο -284 αποτελείται από τους εξής χώρους:

- Χώρος διήθησης: Στο χώρο αυτό καταλήγουν μέσω σωληνώσεων το σύνολο των υδάτων που συλλέγεται στα υπόλοιπα επιμέρους αντλιοστάσια τα οποία καλύπτουν τις τοπικές ανάγκες σε κάθε περιοχή ή πάτωμα του μεταλλείου.
- Δεξαμενή νερού. Πρόκειται για μια διαμερισματοποιημένη δεξαμενή αποτελούμενη από δύο διαμερίσματα εφοδιασμένη με σύστημα τοιχίων και βανών προκειμένου να εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος καθαρισμός της.
- Χώροι αντλιών. Υπάρχουν δύο κύριοι χώροι αντλιών στον καθένα από τους οποίους είναι εγκατεστημένο σύστημα 3 αντλιών 850 kW έκαστη, ήτοι συνολικά 6 αντλίες συνολικής ισχύος 5.100 kW.
- Χώρος Ηλεκτρολογικών εγκαταστάσεων. Αποτελείται από το χώρο Μέσης τάσης (διακοπών 20 kV και μετασχηματιστών 20 kV/690 VAC ) και από το χώρο Χαμηλής τάσης (Χώρος inverter).
- Χώρος αντιπληγματικών δοχείων. Στον χώρο αυτό υπάρχει και ξεχωριστή δεξαμενή συλλογής των υπόγειων νερών. Το νερό αυτό δεδομένου ότι δεν είναι επιβαρυνόμενο από τη δραστηριότητα συλλέγεται και χρησιμοποιείται κατά προτεραιότητα σαν βιομηχανικό νερό του μεταλλείου ή αποστέλλεται στην κεντρική δεξαμενή του αντλιοστασίου (χώρος διήθησης).

Κατά την εξέλιξη του έργου στα κατώτερα επίπεδα, θα ενσωματωθούν στο κεντρικό σύστημα άντλησης και άλλα 2 νέα αντλιοστάσια αντίστοιχης διάταξης φιλοσοφίας και δυναμικότητας ( $650 \text{ m}^3/\text{h}$ ), στις περιοχές Δυτικά περί του υψομέτρου -570 και Ανατολικά περί του υψομέτρου -540. Από τα αντλιοστάσια αυτά τα νερά μεταλλείου θα οδηγούνται μέσω δικτύου 12” στο κεντρικό αντλιοστάσιο -284 προκειμένου να καταλήξουν στην επιφάνεια προς κατάλληλη διαχείριση στη μονάδα κατεργασίας νερών μεταλλείου.

Το κύκλωμα διαχείρισης των νερών του μεταλλείου Ολυμπιάδας παρουσιάζεται και στο **Σχήμα 4-4**.



**Σχήμα 4-4:** Κύκλωμα διαχείρισης νερών του μεταλλείου Ολυμπιάδας

#### 4.2.1.3 Ποσοτικά χαρακτηριστικά

Τα διαθέσιμα ιστορικά στοιχεία παροχής του συνολικού ρεύματος νερών που αποστραγγίζουν από τα υπόγεια έργα του μεταλλείου Ολυμπιάδας δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.1** και συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 4-4**). Στα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνονται η περίοδος παρακολούθησής των, ο αριθμός δειγματοληψιών τους, η διακύμανση της παροχής που έχει καταγραφεί καθώς και η μέση τιμή και η διάμεσος των μετρήσεων αυτών. Η σχετική θέση των σταθμών παρακολούθησης των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν και μετά την κατεργασία δίνεται στο χάρτη του **Σχήματος 4-5**.

**Πίνακας 4-4:** Παροχή νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας  
(Περίοδος παρακολούθησης 2014-2021)

Α/Α	Κωδικός Θέσης	Περιγραφή	Αριθμός δειγματοληψιών	Παροχή Q (m <sup>3</sup> /h)		
				Διακύμανση	Μέση τιμή	Διάμεσος
1	OMW01	Νερά που αποστραγγίζουν από τις εκμεταλλεύσεις Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία	Συνεχής	248 - 672	416	419
2	OMW02	Νερά που αποστραγγίζουν από τις εκμεταλλεύσεις Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία	Συνεχής	212 - 716	410	410

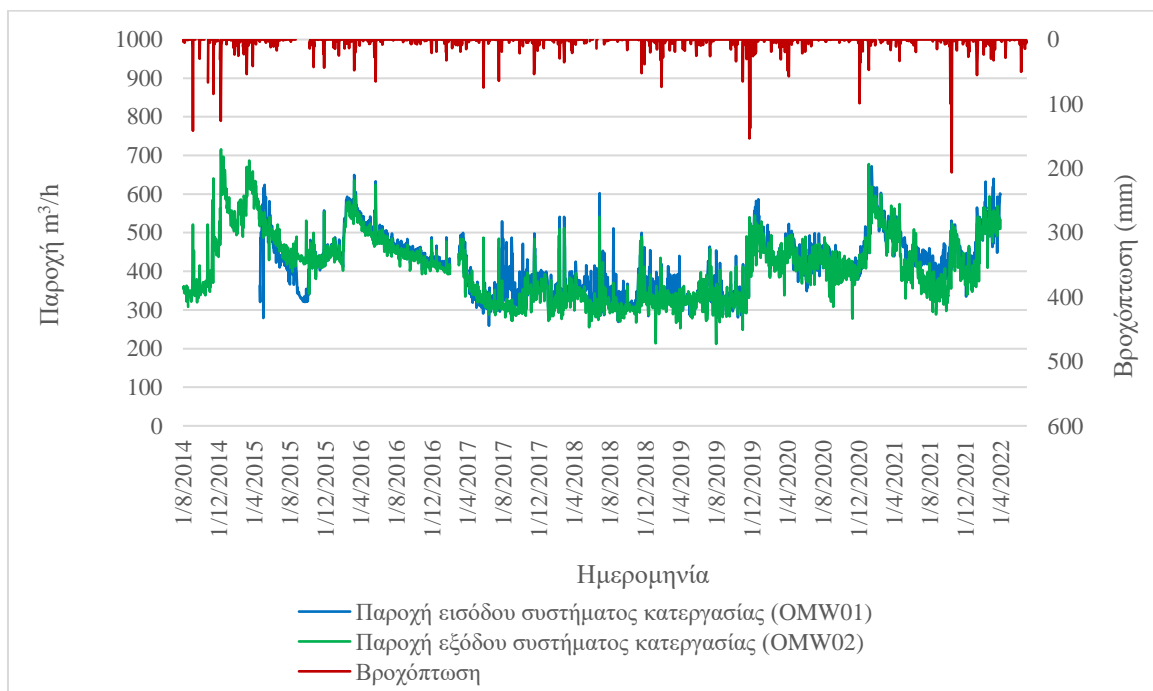


**Σχήμα 4-5:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας

Όπως προκύπτει από τα διαθέσιμα στοιχεία, το σύνολο των νερών που συλλέγονται από το μεταλλείο Ολυμπιάδας ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 420 m<sup>3</sup>/h. Στο παρελθόν τα νερά μεταλλείου παρουσίαζαν εποχιακές διακυμάνσεις καθώς σε περιόδους υψηλών βροχοπτώσεων τα επιφανειακά νερά διηθούνται μέσα από τις ζώνες των καθιζήσεων που είχαν δημιουργηθεί από την παλαιά (προ του 1987) εφαρμογή της μεθόδου εκμετάλλευσης της κατακρήμνισης οροφής στο ανώτερο δυτικό κοίτασμα και αύξαναν παροδικά την παροχή (ανέρχονταν κατά μέσο όρο σε 460 m<sup>3</sup>/h ενώ καταγράφηκαν παροχές μέχρι και 670 m<sup>3</sup>/h).

Το 2017 υλοποιήθηκε ένα σημαντικό έργο εκτροπής των επιφανειακών νερών τμήματος του ρέματος Μπασδέκη μήκους 825 m με σκοπό την προστασία του χώρου των μεταλλείων που βρίσκονται κάτω από το υπό μελέτη τμήμα του ρέματος, από τη βαθιά διήθηση των υδάτων λόγω των καθιζήσεων. Το έργο είχε αποτέλεσμα η συνολική παροχή να μειωθεί σημαντικά και να κυμαίνεται κατά μέσο όρο στα 350 m<sup>3</sup>/h ενώ ταυτόχρονα ήταν σταθερή χωρίς επιρροές από τις βροχοπτώσεις.

Από το 2020 που η ανάπτυξη του κοιτάσματος προχώρησε σε βαθύτερους ορίζοντες, η παροχή των νερών έχει αυξηθεί και κυμαίνεται κατά μέσο όρο στα 450 m<sup>3</sup>/h (ίδη **Σχήμα 4-6**). Η παροχή αυτή αναμένεται να αυξάνεται σταδιακά όσο το μεταλλείο αναπτύσσεται σε βάθος ενώ βάσει των ειδικών μελετών που έχουν εκπονηθεί, η μέγιστη εισροή υδάτων στην πλήρη ανάπτυξή του (στο -660masl) αναμένεται να είναι της τάξης των 650 m<sup>3</sup>/h.



**Σχήμα 4-6:** Μεταβολή της παροχής των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης (Περίοδος παρακολούθησης 2014-2021)



#### 4.2.1.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του συνόλου των νερών που αντλούνται από τα υπόγεια μεταλλευτικά έργα του Μεταλλείου Ολυμπιάδας την περίοδο 1996-2021, πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.2** και συνοψίζονται στην παρούσα ενότητα.

Συγκεκριμένα, ο **Πίνακας 4-5** δίνει τον αριθμό των δειγματοληψιών, τη διακύμανση των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων, τη μέση τιμή και τη διάμεσο. Στον ίδιο Πίνακα, και για λόγους σύγκρισης, δίνονται επίσης οι ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις διαλελυμένων συστατικών και αιωρούμενων στερεών που ισχύουν για τη διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) και ο αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτό το όριο. Τέλος, στον Πίνακα αυτό δίνονται και οι Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων (Τιμή Στόχος ΜΕΣ) και ο αντίστοιχος αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτές τις τιμές. Να σημειωθεί πως όπου η μέση συγκέντρωση του διαλελυμένου κλάσματος είναι μεγαλύτερη του ολικού, οφείλεται στη έλλειψη μέτρησης του ολικού κλάσματος σε ημερομηνίες που μετρήθηκε μόνο το διαλελυμένο.

Επιπροσθέτως, ο **Πίνακας 4-6** παρουσιάζει τις ετήσιες μέσες τιμές των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της ΚΥΑ 51354/20 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων (Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

Τέλος, στα **Σχήματα 4-7** και **4-8** που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή των κυριότερων ρυπαντών εκφρασμένες σαν ημερήσιες (ΜΕΣ) και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.

**Πίνακας 4-5:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία τους (OMW01)  
 Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		676	12,3	6,1	8,1	8,2	6,0 -8,5	83	-	-
Αγωγιμότητα	μS/cm	659	4930	160	609	583	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	617	32,0	9,1	20,7	20,6	35,0	0	-	-
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	382	100000,00	5,00	690,70	110,00	-	-	-	-
As <sub>διαλ.</sub>	μg/L	628	1000,00	1,72	65,26	43,88	500	11	-	-
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	382	3283,00	<0,05	19,45	3,45	-	-	-	-
Cd <sub>διαλ.</sub>	μg/L	670	730,00	<0,05	11,72	1,59	20	70	1,5	342
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	382	12730,00	<5	153,25	9,37	-	-	-	-
Cu <sub>διαλ.</sub>	μg/L	673	9784,00	<5	54,52	<5	500	10	-	-
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	643	266000,00	<5	3341,57	1121,00	15000	18	-	-
Fe <sub>διαλ.</sub>	μg/L	469	2425,92	<5	62,75	9,80	-	-	-	-
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	382	208800,00	5,48	1946,48	505,05	-	-	-	-
Mn <sub>διαλ.</sub>	μg/L	684	37400,00	<5	1198,94	242,11	2000	99	-	-
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	379	359,40	<5	11,03	<5	-	-	-	-
Ni <sub>διαλ.</sub>	μg/L	485	630,00	<5	6,35	<5	2000	0	34	7
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	428	169500,00	<1	871,14	87,57	-	-	-	-

Παράμετρος	Μονάδες	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	628	500,00	<1	29,82	14,27	100	18	14	320
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	382	381200,00	<5	3726,41	887,07	-	-	-	-
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	684	114400,00	<5	2332,45	287,06	2000	111	-	-
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L	457	8827000,00	4520,00	128055,14	74330,00	-	-	-	-
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	503	638100,00	666,24	68614,40	64367,47	-	-	-	-
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L	456	138700,00	8500,00	28613,49	27438,04	-	-	-	-
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L	398	148100,00	2,50	27666,08	26375,64	-	-	-	-
K <sub>ολικό</sub>	μg/L	457	58590,00	50,00	5961,33	4765,64	-	-	-	-
K <sub>διαλ</sub>	μg/L	396	105000,00	144,42	6177,36	4497,50	-	-	-	-
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L	380	382000,00	2,50	3982,26	672,45	-	-	-	-
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L	422	221000,00	2,50	856,54	16,00	-	-	-	-
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L	458	527300,00	50,00	24019,39	21332,60	-	-	-	-
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	522	115800,00	89,60	20431,53	19582,50	-	-	-	-
DOC	mg/L	52	<5	<5	<5	<5	-	-	-	-
Cl	mg/L	321	1962,00	7,00	35,50	22,10	-	-	-	-
SO4 <sup>=</sup>	mg/L	595	2242,71	4,00	134,10	102,90	-	-	-	-
TSS	mg/L	678	24253	0	183	44	40	347	-	-

Περιβαλλοντικό Όριο: Νομαρχιακή απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (Φ.Ε.Κ. 573/Β/24.9.1985) – Πίνακας ΙΙΑ

Τιμή Στόχος ΜΕΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010) - Μ.Ε.Σ. (Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση)

**Πίνακας 4-6:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (EMΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία τους (OMW01)  
Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος EMΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH		8,3	7,8	7,8	7,6	8,0	8,0	8,0			
Αγωγιμότητα	μS/cm	520	474	616	623	636	688	587			
Θερμοκρασία	°C	22,4	21,4	19,0	20,0	18,6	19,4	20,2			
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L		50050,00	240,00							30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	87,71	282,38	61,38	64,64	51,15	137,59	52,90			
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L		0,10	185,63							
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	13,07	20,31	42,02	17,19	15,61	27,13	10,28			0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L		50,00	265,96							26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	12,02	44,67	26,92	8,69	8,48	5,17	<5			
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	174,68	84,24	4244,34	2175,60	996,68	1446,86	1389,60			
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L		92,50	121,36	50,00	155,56	108,89	93,33			
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L		100,00	8140,00							
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1914,39	233,59	3371,54	1492,00	1279,38	2269,72	604,40			
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L		10,00	10,00	5,46	27,37	10,23	5,00			20,00
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	105,78	50,45	351,95							

Παράμετρος	Μονάδες	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L		212,89	31,83	22,63	13,93	21,72	13,89			7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L		150,00	39260,00							125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	3213,06	226,70	7751,01	3553,73	3222,51	7816,72	2262,04			
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L		56000,00	64111,67	62344,40	64986,36	69521,67	65913,48			
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	107293,33	56106,94	73691,04	68458,33		63950,00	39000,00			
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L			35490,00	31160,80	28543,64	32568,33	21162,17			
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L		176,67	6707,50	41464,55						
K <sub>ολικό</sub>	μg/L			4906,00	1936,92	3310,00	7553,33	3685,65			
K <sub>διαλ</sub>	μg/L		7587,50	5132,00	34364,00						
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L		7,50	10,00	22487,50		150,00	156,54			
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L		17000,00	23870,00	23291,20	18354,55	15403,33	22606,52			
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	33131,92	18746,80	24931,34	21145,83		21500,00				
DOC	mg/L										
Cl	mg/L		27,70	21,37	18,93	20,08	19,40	21,03			
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	193,73	52,92	159,43	151,19	123,42	211,68	146,75			
TSS	mg/L	111,46	58,36	179,47	50,93	5,74	9,21	5,39			

Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909-Β'/8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

**Πίνακας 4-6 (συνέχεια):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία τους (ΟΜW01). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH			8,0	8,4	8,3	8,2	7,9	8,3	8,2	8,1	
Αγωγιμότητα	μS/cm		615	588	574	576	666	592	527	686	
Θερμοκρασία	°C				19,5	19,7	21,7	20,4	20,8	22,4	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L		28,20	20,96	28,70	96,43	135,63	85,96	78,70	144,74	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L		5,00	8,58	6,59	14,07	18,42	11,15	5,00	23,38	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L		6,43	3,71	4,28	6,83	19,73	6,49	8,01	11,93	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L		5,40	2,25	3,02	3,78	12,46	2,14	1,88	4,55	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L		<5	6,23	7,85	9,27	8,96	9,78	11,91	20,99	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L		<5	<5	5,23	5,11	<5	<5	6,24	5,69	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L		547,93	586,73	735,87	1831,92	2318,83	1755,83	3262,90	4541,07	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L		79,85	36,92	68,32	135,04	79,45	127,10	14,52	104,70	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L		630,53	153,08	374,71	582,77	2368,01	915,94	587,16	1049,00	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L		609,27	138,69	333,65	561,87	2213,53	644,41	392,50	803,20	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L		7,12	<5	<5	6,29	<5	<5	<5	<5	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L		<5	<5	<5	5,54	<5	<5	<5	<5	20,00
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L		23,30	29,52	75,62	48,37	43,98	88,50	166,62	176,55	

Παράμετρος	Μονάδες	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L		10,13	13,13	24,25	15,62	13,24	19,51	23,65	16,09	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L		1968,47	730,98	1443,60	2117,27	6585,75	2293,52	1709,02	2814,51	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L		1465,73	442,39	704,20	848,47	3022,77	671,26	296,16	864,41	
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L		73133,33	73206,25	67224,26	72421,34	80758,80	85943,12	73375,48	84934,06	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L		71546,67	71009,17	65184,18	69933,16	77832,79	79035,46	65258,58	63003,98	
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L		26800,00	21344,58	19754,79	24157,72	23817,96	24291,52	27061,98	26531,83	
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L		25533,33	20711,25	18815,12	23106,99	22907,56	22244,34	25833,21	25964,42	
K <sub>ολικό</sub>	μg/L		3684,00	4004,87	3872,90	4297,81	4501,11	3829,23	4070,42	4777,70	
K <sub>διαλ</sub>	μg/L		3442,67	3860,73	3662,57	4073,77	4090,23	3470,41	3810,72	4118,51	
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L		67,70	157,24	207,01	111,76	181,91	4597,84	16557,72	2189,75	
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L		36,42	104,62	81,04	81,19	26,51	1126,79	9297,51	47,20	
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L		23160,00	21744,58	20817,49	22298,41	23893,07	23112,34	20639,50	21721,12	
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L		22800,00	21220,83	20071,75	21613,87	23146,85	21189,63	19273,46	19863,13	
DOC	mg/L										
Cl	mg/L										
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	mg/L		92,37	86,32	80,72	85,67	138,38	101,83	101,98	104,81	
TSS	mg/L		1,92	1,10	15,20	7,09	14,03	22,08	37,60	171,20	

Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

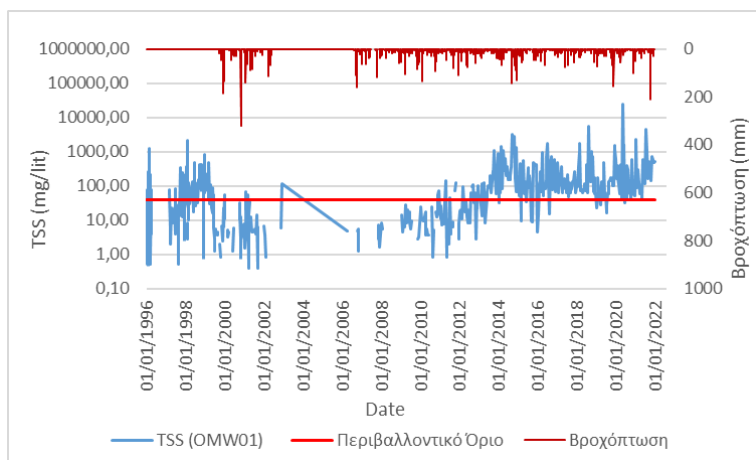
**Πίνακας 4-6 (συνέχεια):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία τους (ΟΜW01). Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		8,0	8,3	8,3	8,3	8,6	8,3	8,9	9,4	
Αγωγιμότητα	μS/cm	637	627	536	515	569	902	902	745	
Θερμοκρασία	°C	22,1	20,9	21,9	21,1	21,7	22,0	22,0	21,7	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	859,88	232,88	131,66	127,39	765,01	2845,08	2845,08	615,22	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	61,94	44,94	47,98	68,57	91,18	94,65	94,65	85,25	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	29,71	13,57	3,44	1,23	10,74	143,95	143,95	7,78	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	5,60	3,88	0,65	0,06	0,62	0,64	0,64	0,30	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	67,49	18,98	14,89	5,97	95,42	1537,93	1537,93	398,82	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	<5	<5	<5	<5	<5	947,95	947,95	218,60	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	14372,99	4971,70	4051,74	1489,86	6705,29	13018,11	13018,11	5148,39	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	13,99	114,03	4,26<5	<5	28,41	<5	<5	<5	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	3891,94	3175,93	1168,23	237,13	1317,26	10347,46	10347,46	1798,60	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1490,48	2115,49	453,08	28,42	256,72	836,26	836,26	22,46	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	20,34	11,66	20,37	5,87	10,64	38,13	38,13	21,88	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	<5	<5	<5	<5	<5	18,85	18,85	<5	20,00

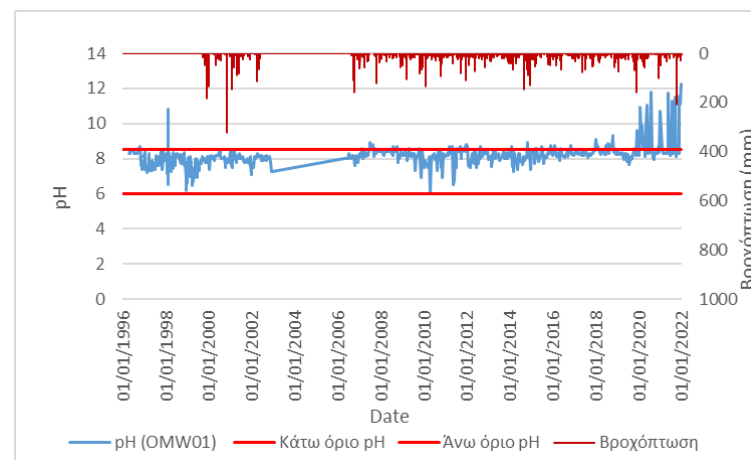


Παράμετρος	Μονάδες	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	1053,70	253,58	160,03	187,63	2197,18	7462,57	7462,57	1721,55	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	11,82	13,33	20,31	12,50	17,76	9,27	9,27	11,68	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	7678,14	5085,28	1247,94	242,02	2020,60	16785,42	16785,42	1544,77	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1108,39	1343,22	344,19	8,85	117,24	73,15	73,15	5,68	
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L	166850,76	135498,75	142702,50	80455,83	179054,00	496210,00	496210,00	263519,42	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	72641,46	75107,08	53886,67	47265,42	48138,80	105786,15	105786,15	75324,19	
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L	25477,03	24625,00	27797,92	30977,92	30229,80	30527,31	47073,46	43449,77	
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L	24660,66	23919,67	26852,92	30345,42	29456,40	29977,31	45146,35	42736,00	
K <sub>ολικό</sub>	μg/L	7794,74	5961,00	6185,38	5408,26	7744,00	7100,81	15827,19	10773,38	
K <sub>διαλ</sub>	μg/L	5164,41	4651,17	4793,33	4899,58	6358,60	6394,23	13155,19	9045,92	
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L	7892,43	3956,90	3858,28	1267,99	4144,57	1903,33	6223,75	7224,06	
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L	62,95	11,03	54,37	9,25	15,04	21,47	20,83	31,41	
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L	32026,29	28334,58	24365,42	18791,25	22372,00	20015,38	39662,69	27910,46	
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	21653,15	22803,33	17160,83	16095,42	15176,36	16209,50	14500,72	12385,75	
DOC	mg/L							<5	<5	
Cl	mg/L	25,63	28,78	32,63	29,45	38,74	29,74	124,75	44,08	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	154,93	179,00	99,24	75,70	112,88	309,13	309,13	162,81	
TSS	mg/L	659,14	193,48	316,77	134,31	497,36	194,85	1168,03	550,20	

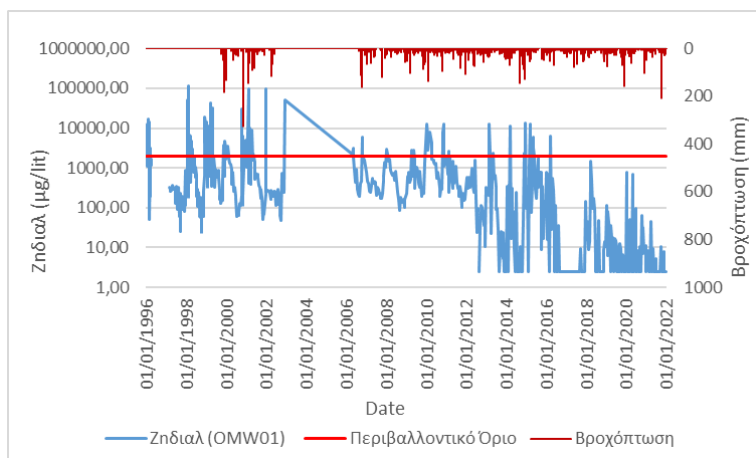
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



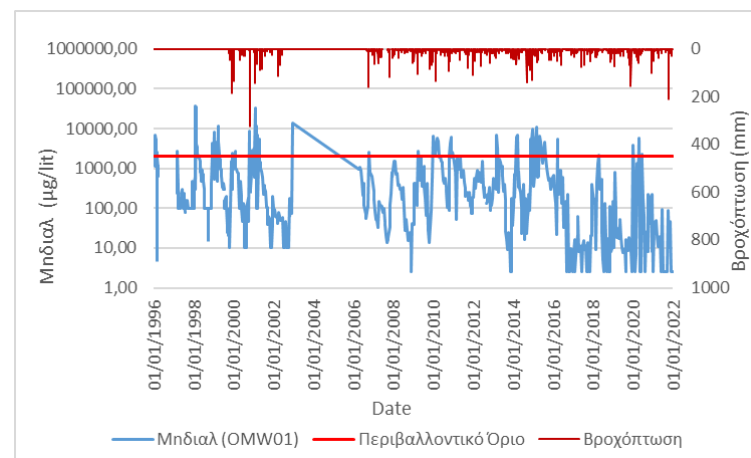
(α) TSS



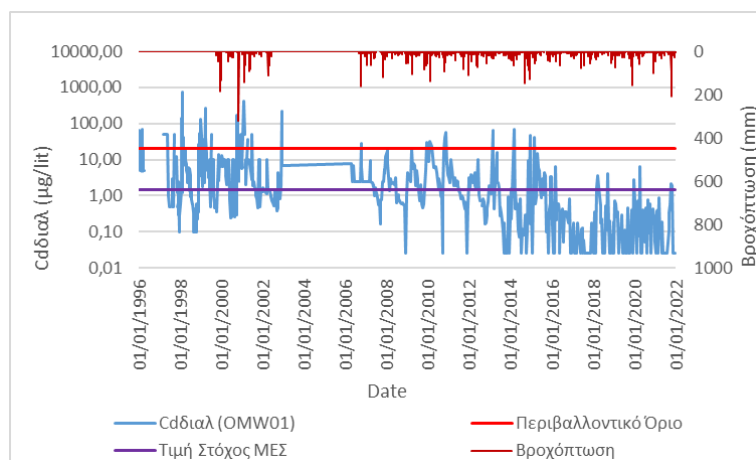
(β) pH



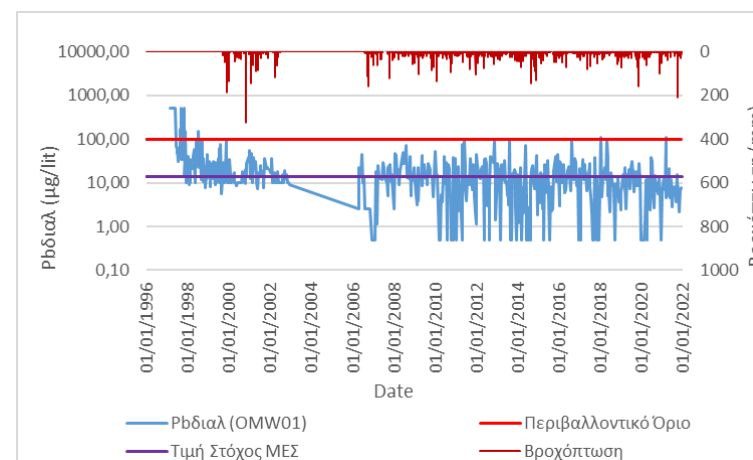
(γ) Zn<sub>διαλυμένο</sub>



(δ) Mn<sub>διαλυμένο</sub>

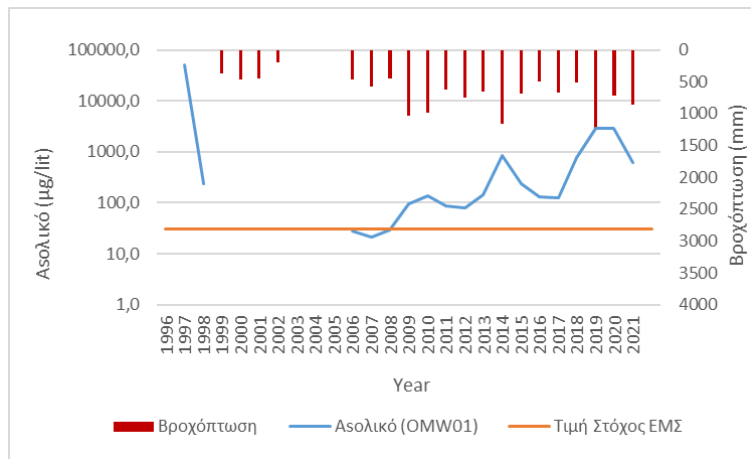


(ε) Cd<sub>διαλελυμένο</sub>

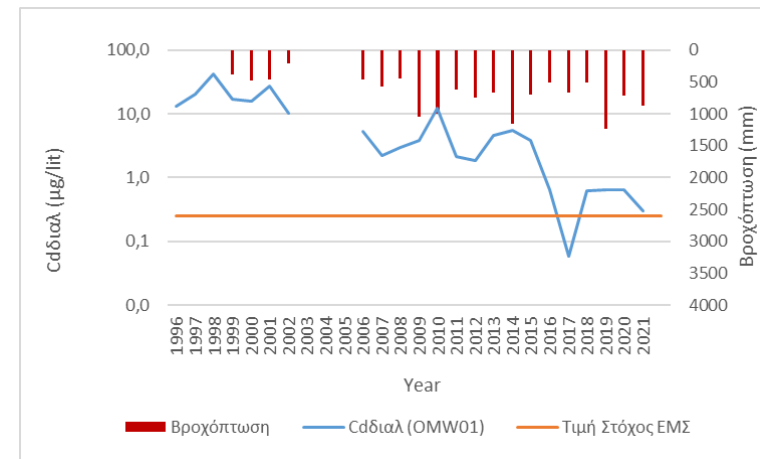


(στ) Pb<sub>διαλελυμένο</sub>

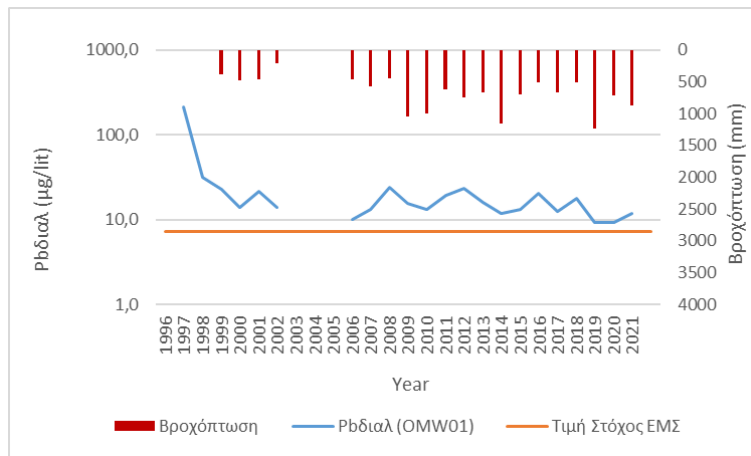
**Σχήμα 4-7:** Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας (OMW01) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης



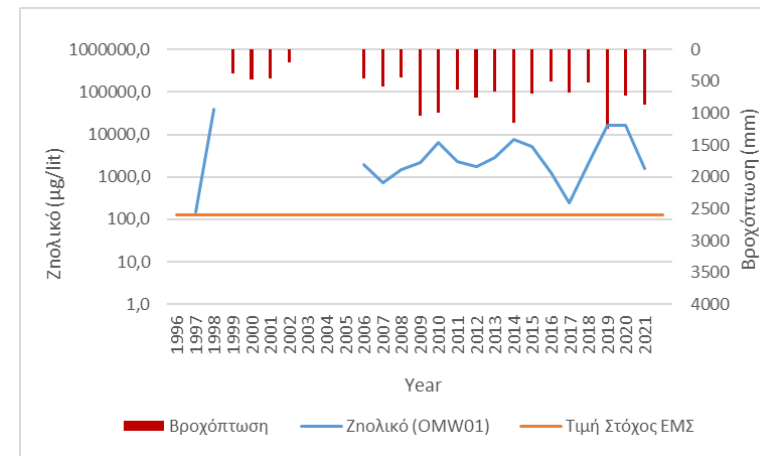
(α) ASολικό



(β) Cdδιαλελυμένο



(γ) Pbδιαλελυμένο



(δ) Znολικό

**Σχήμα 4-8:** Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας (OMW01) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (EMΣ) συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης

Από τη σύγκριση των παραπάνω διαθέσιμων αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων των νερών που αντλούνται από τα υπόγεια έργα του Μεταλλείου Ολυμπιάδας την περίοδο 1996 – 2021, πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, με τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια για απόρριψη στους υδάτινους αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids) αποτελούν σημαντικό φορτίο στα νερά του Μεταλλείου Ολυμπιάδας σε όλη τη διάρκεια του έτους διαχρονικά (βλ. **Πίνακα 4-5**, 347/678 υπερβάσεις του ορίου και **Σχήμα 4-7(α)**). Τα αιωρούμενα στερεά συνίστανται από λεπτομερή σωματίδια καολίνη και θειούχων ορυκτών και σχετίζονται με την παρουσία των απλιτικών φλεβών που παρεμβάλλονται στην μεταλλοφορία.
- Όσον αφορά τις άλλες παραμέτρους, το pH των νερών είναι ως επί το πλείστον αλκαλικό και κυμαίνεται από 6,1 έως 8,5. Κατά περίπτωση (βλ. **Πίνακας-5**, 83/676 μετρήσεις) παρατηρούνται τιμές pH πλέον αλκαλικές του ανώτερου επιτρεπτού περιβαλλοντικού ορίου (βλ. **Σχήμα 4-7(β)**).
- Παράλληλα, οι συγκεντρώσεις των περισσότερων εκ των μετάλλων όπως  $As_{\text{διαλ}}$ ,  $Cu_{\text{διαλ}}$ ,  $Fe_{\text{ολικό}}$ ,  $Pb_{\text{διαλ}}$ ,  $Ni_{\text{διαλ}}$  πριν την κατεργασία είναι σε γενικές γραμμές χαμηλές και πληρούν τις τιμές του περιβαλλοντικού ορίου. Εξαιρέση αποτελούν τα μέταλλα  $Zn_{\text{διαλ}}$ ,  $Mn_{\text{διαλ}}$  και  $Cd_{\text{διαλ}}$  τα οποία παρουσιάζουν περιορισμένες υπερβάσεις, και ως εκ τούτου απαιτείται κατεργασία πριν την διάθεσή τους (βλ. **Σχήματα 4-7(γ) έως (ε)Σχήμα 4-**). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν 111 τιμές πάνω από το όριο επί συνόλου 684 μετρήσεων για τον διαλελυμένο Ψευδάργυρο ( $Zn_{\text{διαλ}}$ , συχνότητα υπερβάσεων 16%), 99 τιμές πάνω από το όριο επί συνόλου 684 μετρήσεων για το διαλελυμένο Μαγγάνιο ( $Mn_{\text{διαλ}}$ , συχνότητα υπερβάσεων 15%), και 70 τιμές πάνω από το όριο επί συνόλου 670 μετρήσεων για το διαλελυμένο Κάδμιο ( $Cd_{\text{διαλ}}$ , συχνότητα υπερβάσεων 10%).
- Η αλκαλικότητα των νερών και οι χαμηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένων συστατικών υποδεικνύουν ότι στις υπόγειες μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας **δεν σχηματίζεται όξινη απορροή**. Οι παράγοντες που συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της δημιουργίας όξινης απορροής στο μεταλλείο Ολυμπιάδας περιλαμβάνουν την εκτεταμένη χρήση της μεθόδου εκμετάλλευσης με λιθογόμωση που προσδίδει περίσσεια αλκαλικότητας, το σημαντικό βάθος ανάπτυξης των θειούχων κοιτασμάτων και την σημαντική παρουσία αλκαλικών ορυκτών στην στείρα παραγέννεση που προσδίδει περίσσεια δυναμικού εξουδετέρωσης.

Επιπροσθέτως, από την σύγκριση των χημικών αναλύσεων με τις Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις - τιμές στόχους που έχουν τεθεί για τα επιφανειακά νερά - αποδέκτες με την ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 (Τιμή Στόχος ΜΕΣ), προκύπτει ότι τα νερά του Μεταλλείου Ολυμπιάδας, πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, εμφανίζουν σημαντικές υπερβάσεις στην συγκέντρωση του διαλελυμένου Καδμίου ( $Cd_{\text{διαλ}}$ , συχνότητα υπερβάσεων 51%) και διαλελυμένου Μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλ}}$ , συχνότητα υπερβάσεων 51%), βλ. **Σχήμα 4-7(ε) και (στ)**.

Τέλος, καταγράφονται συστηματικές διαχρονικές υπερβάσεις των Ετήσιων Μέσων Συγκεντρώσεων - Τιμών Στόχων που έχουν τεθεί για τα επιφανειακά νερά - αποδέκτες με την ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 (Τιμή Στόχος ΕΜΣ) σε  $As_{\text{ολικό}}$ ,  $Cd_{\text{διαλελυμένο}}$ ,  $Pb_{\text{διαλελυμένο}}$  και  $Zn_{\text{ολικό}}$  (βλ. **Σχήμα 4-8**).

## 4.2.2 ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

### 4.2.2.1 Γενικά

Το κύκλωμα των υπογείων νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών αποτελείται από επί μέρους ανεξάρτητες ροές ανοικτών και κλειστών αγωγών, οι οποίες αναμιγνύονται σε διάφορα στάδια.

Σύμφωνα με τις υδρογεωλογικές μελέτες που έχουν εκπονηθεί στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Μαύρων Πετρών - Στρατωνίου (Καραμούζης κ.ά, 2000; Βεράνης, 1999; Goldner, 2021), τα νερά που απαντώνται στα υπόγεια μεταλλευτικά έργα προέρχονται από:

- Κατείσδυση ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων
- Διήθηση και κατείσδυση επιφανειακών νερών μέσα από τις ζώνες των καθιζήσεων
- Πλάγιες εισροές από γειτονικούς υδροφορείς – καρστικοποιημένα μάρμαρα

Τα νερά του μεταλλείου όταν έρχονται σε επαφή με το μέταλλευμα και με την παρουσία αέρα, συνεισφέρουν στην οξειδωση των περιεχομένων θειούχων ορυκτών. Αποτέλεσμα της οξειδωτικής δράσης είναι η παραγωγή όξινων νερών με αυξημένες συγκεντρώσεις διαλελυμένων μετάλλων, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη κατεργασία τους πριν τη διάθεσή τους σε φυσικό υδάτινο αποδέκτη.

Η διαχείριση των νερών των υπογείων μεταλλευτικών έργων του μεταλλείου Μαύρων Πετρών αποτελεί θέμα ιδιαίτερα σημαντικό για την ασφαλή λειτουργία των Μεταλλείων Κασσάνδρας. Η παροχή των νερών που συλλέγονται στα υπόγεια έργα κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε 320 m<sup>3</sup>/h, σε περιόδους όμως έντονων βροχοπτώσεων, αυτή μπορεί να αυξηθεί σημαντικά.

Στην παρούσα ενότητα δίνεται αρχικά μία συνοπτική περιγραφή των υπόγειων εγκαταστάσεων συλλογής και διαχείρισης των νερών που αποστραγγίζονται από τα υπόγεια έργα του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών. Ακολουθώντας, δίνονται τα ποσοτικά χαρακτηριστικά του συνολικού ρεύματος των νερών που απορρέουν από το εν λόγω μεταλλείο. Τέλος, παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του συνολικού ρεύματος των νερών του εν λόγω μεταλλείου πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία.

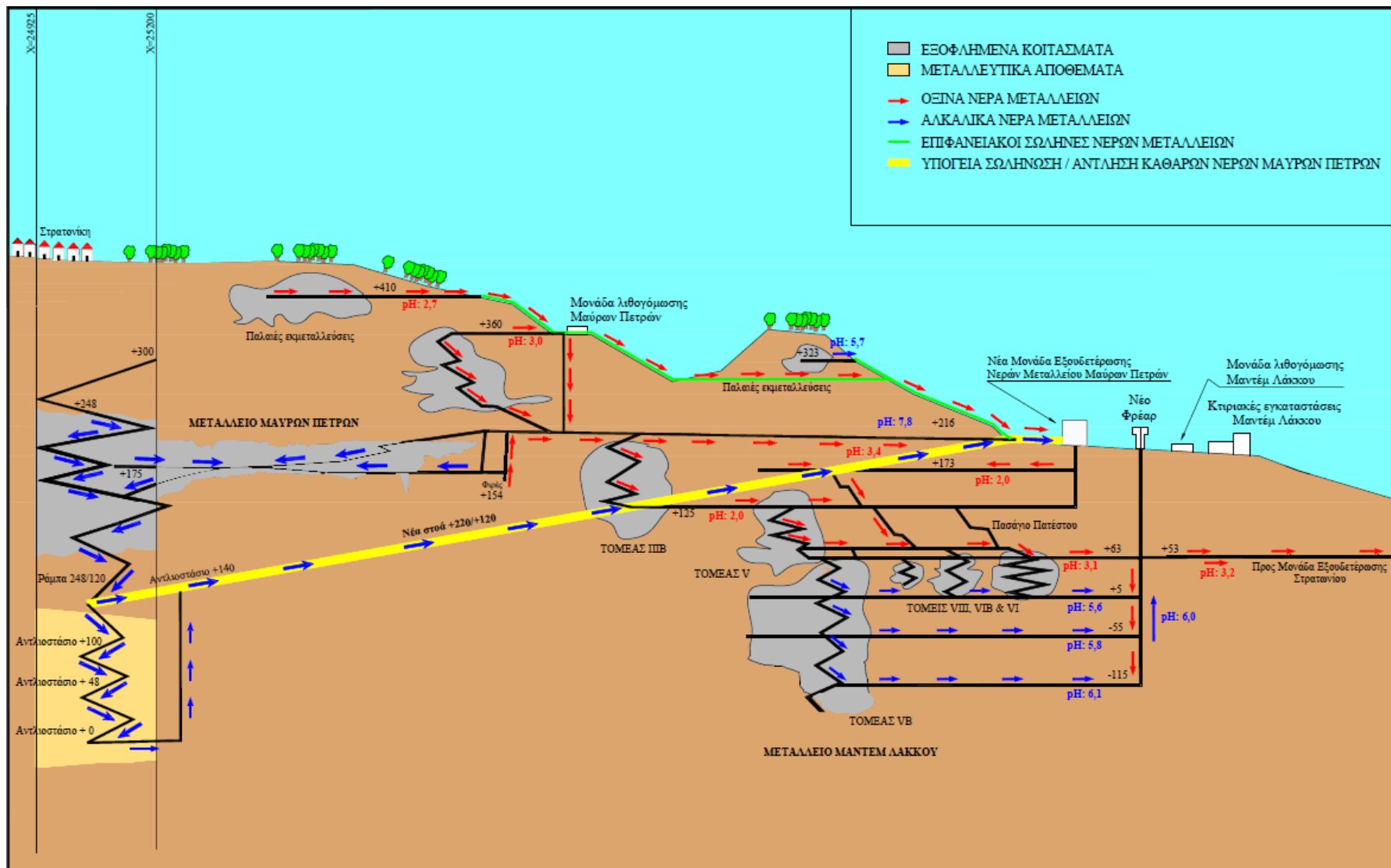
Επισημαίνεται ότι το υπόγειο μεταλλείο Μαύρων Πετρών και οι συνοδές εγκαταστάσεις επεξεργασίας του μεταλλεύματος στο Στρατόνι έχουν περιέλθει από τον Δεκέμβριο του 2021 σε καθεστώς εποπτείας και συντήρησης.

### 4.2.2.2 Διαχείριση νερών μεταλλείου – Σύστημα συλλογής

Τα νερά που συλλέγονται από το Μεταλλείο Μαύρων Πετρών συνίστανται από:

- α) τα νερά που αποστραγγίζονται από τις παλαιές εκμεταλλεύσεις (όπου εφαρμόζονταν κατά το παρελθόν, έως το 1987, η μέθοδος εκμετάλλευσης της κατακρήμνισης της οροφής), οι οποίες χωροθετούνται στα ανώτερα και ανατολικά τμήματα του κοιτάσματος (μεταξύ των επιπέδων +410m και +175m και ανατολικά του άξονα X=+25200) και,
- β) αυτά των σύγχρονων εκμεταλλεύσεων (με τη μέθοδο λιθογόμωσης), οι οποίες χωροθετούνται στα κατώτερα και δυτικά τμήματα του κοιτάσματος (κάτω από το επίπεδο +300 και προς τα δυτικά).

Στο **Σχήμα 4-9** δίνεται ένα απλοποιημένο μοντέλο του υφιστάμενου συστήματος συλλογής των νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών.



Σχήμα 4-9: Απλοποιημένο μοντέλο υφιστάμενου κυκλώματος διαχείρισης νερών μεταλλείων Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου

Συγκεκριμένα:

Τα νερά +410, τα οποία προέρχονται αποκλειστικά από την κατείδυση επιφανειακών νερών μέσα από τη ζώνη των καθιζήσεων στις παλαιές εκμεταλλεύσεις, οδηγούνται από την έξοδο της στοάς +410, μέσω φρεατίου, είτε δια βαρύτητας είτε μέσω άντλησης σε εξωτερικούς επιφανειακούς σωλήνες διαμέτρου Ø8'' για να καταλήξουν στη δεξαμενή τροφοδοσίας της μονάδας κατεργασίας νερών στην πλατεία της στοάς +216. Στη δεξαμενή αυτή οδηγούνται και τα νερά των παλαιών εκμεταλλεύσεων της στοάς +323. Τα νερά της στοάς +360, τα οποία είναι τα νερά από την είσοδο της στοάς +360 έως το +300, όπου βρίσκεται το αντλιοστάσιο, αντλούνται και οδηγούνται στο κανάλι της στοάς +216 μέσω τρυπανιάς.

Τα νερά των παλαιών εκμεταλλεύσεων που προέρχονται από τους ορίζοντες μεταξύ +360 και +228, οδηγούνται είτε με άντληση ή με βαρύτητα υπογείως στο κανάλι των νερών της στοάς +228/+216. Το σύνολο των νερών του καναλιού της στοάς +216 οδηγούνται μέσω τσιμεντένιου καναλιού επίσης στη δεξαμενή συλλογής νερών μεταλλείου της μονάδας κατεργασίας που βρίσκεται στην περιοχή της στοάς +216.

Τέλος, όσον αφορά τα «καθαρά» αλκαλικά νερά που συλλέγονται από τις σχετικά σύγχρονες εκμεταλλεύσεις, ήτοι μεταξύ των επιπέδων +300 (το υψηλότερο σημείο της συνδετήριας στοάς / ράμπας) και +0 (το αντίστοιχο χαμηλότερο σημείο της συνδετήριας στοάς / ράμπας), συλλέγονται στο μέτωπο της ράμπας, από όπου αντλούνται μέσω τρυπανιάς στο αντλιοστάσιο της συνδετήριας στοάς / ράμπας στο υψόμετρο +140 όπου βρίσκεται μία υπόγεια διπλή δεξαμενή διαύγασης. Η διαυγής υπερχειλίση της δεξαμενής αντλείται απ' ευθείας και φθάνει σωληνωμένη μέσω δικτύου διαμέτρου Ø8'' κατά μήκος της στοάς προσπέλασης +220/+120 στην είσοδό της. Από την είσοδο της στοάς +220, τα νερά οδηγούνται προς κατεργασία στην παρακείμενη μονάδα κατεργασίας νερών μεταλλείου στην περιοχή της στοάς +216.

Επισημαίνεται ότι η μονάδα κατεργασίας νερών στην περιοχή της στοάς +216 κατασκευάστηκε και τέθηκε σε λειτουργία μόλις το 2013. Μέχρι τότε, τα νερά του μεταλλείου Μαύρων Πετρών οδηγούνταν μαζί με τα νερά του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μέσω του φρέατος και της στοάς +63/+53 στη μονάδα κατεργασίας νερών μεταλλείου που βρίσκεται στο Στρατώνι (βλέπε **ενότητα 4.2.3**).

Ο διαχωρισμός των νερών του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών από τα νερά του Μαντέμ Λάκκου και η κατεργασία των νερών των Μαύρων Πετρών σε ξεχωριστή μονάδα, στην περιοχή της στοάς +216 του εν λόγω Μεταλλείου έγινε στο πλαίσιο της αναβάθμισης της διαθέσιμης συνολικής δυναμικότητας κατεργασίας νερών μεταλλείου των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Μαύρων Πετρών - Στρατωνίου και την αποτελεσματική αντιμετώπιση των απορροών ακόμα και υπό συνθήκες ακραίων καιρικών φαινομένων. Η μονάδα κατεργασίας νερών του Στρατωνίου κατεργάζεται από το 2013 μόνο τα νερά του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου.

#### **4.2.2.3 Ποσοτικά χαρακτηριστικά**

Τα διαθέσιμα ιστορικά στοιχεία παροχής του συνολικού ρεύματος νερών που αποστραγγίζουν από τις παλαιές και σύγχρονες εκμεταλλεύσεις του μεταλλείου Μαύρων Πετρών δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.3** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 4-7** που ακολουθεί. Στα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνονται η περίοδος παρακολούθησής τους, ο αριθμός δειγματοληψιών τους, η διακύμανση της παροχής που έχει καταγραφεί καθώς και η μέση τιμή και η διάμεσος των μετρήσεων αυτών. Επισημαίνεται και πάλι ότι ως παλαιές εκμεταλλεύσεις νοούνται οι εκμεταλλεύσεις που έγιναν με τη μέθοδο της κατακρήμνισης οροφής, προ του 1987, και ως σύγχρονες αυτές που έγιναν με την μέθοδο των εναλλασσόμενων κοπών και λιθογομώσεων.

Η σχετική θέση των σταθμών παρακολούθησης των νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν και μετά την κατεργασία δίνεται στον Χάρτη του **Σχήματος 4-10**.



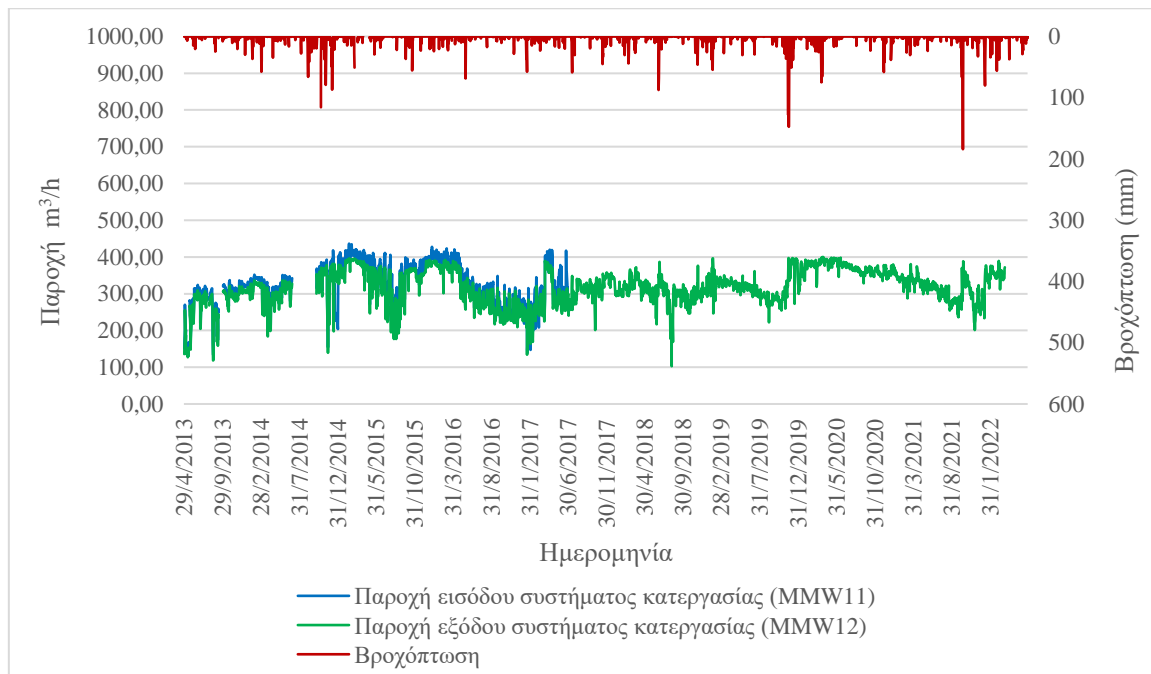
**Πίνακας 4-7:** Παροχή νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών  
(Περίοδος παρακολούθησης 2013-2021)

Α/Α	Κωδικός Θέσης	Περιγραφή	Αριθμός δειγματοληψιών	Παροχή Q (m <sup>3</sup> /h)		
				Διακύμανση	Μέση τιμή	Διάμεσος
1	MMW11	Νερά που αποστραγγίζονται από τις παλαιές και σύγχρονες εκμεταλλεύσεις Μαύρων Πετρών πριν την κατεργασία	Συνεχής	134 - 436	323	321
2	MMW12	Νερά που αποστραγγίζονται από τις παλαιές και σύγχρονες εκμεταλλεύσεις Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία	Συνεχής	103-400	317	318



**Σχήμα 4-10:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών

Όπως προκύπτει από τα διαθέσιμα στοιχεία, το σύνολο των νερών που συλλέγονται από το μεταλλείο Μαύρων Πετρών ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 320 m<sup>3</sup>/h. Τα νερά προέρχονται κατά κύριο λόγο από τον υπόγειο υδροφόρο των μαρμάρων που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία και ενδεχομένως και από γενεύσιους της στρώσης της μεταλλοφορίας. Σε περιόδους υψηλών βροχοπτώσεων τα επιφανειακά νερά κατεισδύουν μέσα από τις ζώνες των καθιζήσεων και αυξάνουν παροδικά την παροχή (ίδη **Σχήμα 4-11**).



**Σχήμα 4-11:** Μεταβολή της παροχής των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης (Περίοδος παρακολούθησης 2013-2021)

#### 4.2.2.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του συνόλου των νερών που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Μαύρων Πετρών την δεκαετία 2012-2021 δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.4** και συνοψίζονται στην παρούσα ενότητα.

Συγκεκριμένα, ο **Πίνακας 4-8** δίνει τον αριθμό των δειγματοληψιών, τη διακύμανση των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων, τη μέση τιμή και τη διάμεσο. Στον ίδιο Πίνακα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι μέγιστες οριακές τιμές για την διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) και ο αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτό το όριο, καθώς και οι Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΜΕΣ) και ο αντίστοιχος αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτές τις τιμές.

Ακολουθώς, ο **Πίνακας 4-9** δίνει τις ετήσιες μέσες τιμές των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

Τέλος, στα **Σχήματα 4-12** και **4-13** που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή των κυριότερων ρύπων εκφρασμένοι σαν ημερήσιες (ΜΕΣ) και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.

**Πίνακας 4-8:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν την κατεργασία τους (MMW11).  
Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		235	12,7	2,7	8,5	8,5	6,0 -8,5	13	-	-
Αγωγιμότητα	μS/cm	235	10540,0	161,8	1301,5	986,0	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	235	27,1	15,0	21,4	21,3	35	0	-	-
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	287700,00	5,00	4999,12	1480,00	-	-	-	-
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	9384,00	1,29	162,19	31,21	500	9	-	-
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	4357,00	585,50	121,39	39,99	-	-	-	-
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	0,21	<0,05	21,21	0,40	20	24	1,5	84
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	13970,00	<5	241,23	40,40	-	-	-	-
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	6784,00	<5	59,04	<5	500	4	-	-
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	3977000,00	68,20	86427,91	20520,00	15000	148	-	-
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	506000,00	<5	8863,48	12,80	-	-	-	-
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	603100,00	138,33	25788,22	9371,00	-	-	-	-
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	370800,00	<5	14651,68	2563,61	2000	124	-	-
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	1603,00	<5	82,29	36,20	-	-	-	-
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	417,00	<5	23,04	<5	2000	0	34	28

Παράμετρος	Μονάδες	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	128600,00	3,54	10180,49	4321,00	-	-	-	-
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	2423,00	<1	51,21	11,24	100	12	14	98
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	490500,00	56,95	29372,52	10970,00	-	-	-	-
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	213300,00	<5	8273,30	60,10	2000	57	-	-
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	2914000,00	62893,87	290826,92	215300,00	-	-	-	-
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	798900,00	5000,00	157997,98	124100,00	-	-	-	-
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	1579000,00	10450,48	49687,00	28450,00	-	-	-	-
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	1525000,00	0,00	47992,02	27520,00	-	-	-	-
K <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	64860,00	2392,85	11346,58	9945,00	-	-	-	-
K <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	52530,00	1950,19	10003,04	8920,00	-	-	-	-
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	321000,00	79,90	9986,95	4399,00	-	-	-	-
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	40340,00	<5	433,16	14,90	-	-	-	-
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L	235	1230000,00	10770,00	59717,40	38940,00	-	-	-	-
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	235	206800,00	2,50	32767,30	25640,00	-	-	-	-
DOC	mg/L	52	<5	<5	<5	<5	-	-	-	-
Cl	mg/L	179	901,12	3,64	48,28	23,15	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	235	6236,56	83,97	653,13	448,00	-	-	-	-
TSS	mg/L	235	27555,00	<1	961,71	457,60	40	228	-	-

Περιβαλλοντικό Όριο: Νομαρχιακή απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (Φ.Ε.Κ. 573/Β/24.9.1985) – Πίνακας II

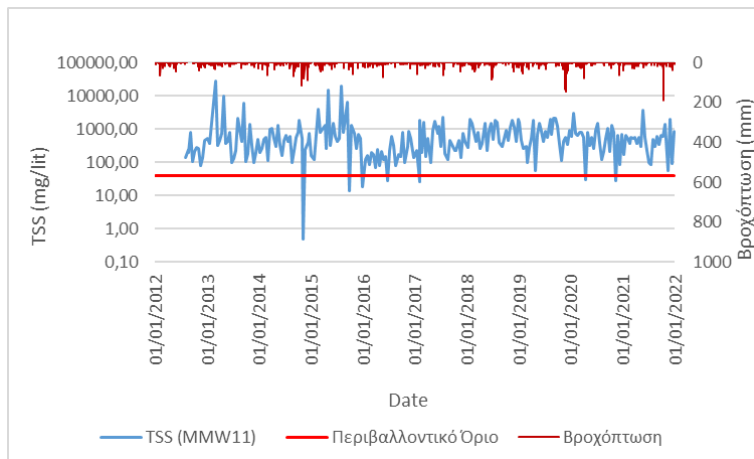
Τιμή Στόχος ΜΕΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010) - Μ.Ε.Σ. (Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση)

**Πίνακας 4-9:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν την κατεργασία τους (MMW11).  
Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη)

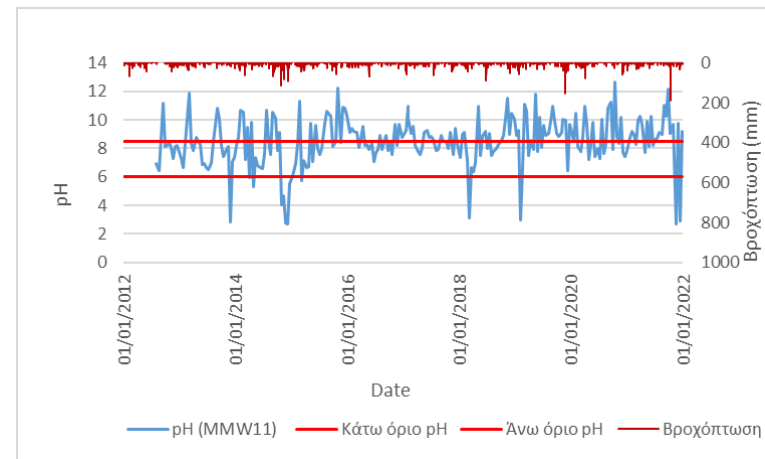
Παράμετρος	Μονάδες	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>												
pH		8,06	7,82	7,51	8,71	8,52	8,72	8,78	8,95	8,88	8,82	
Αγωγιμότητα	μS/cm	774,64	888,70	1299,85	2421,75	1113,35	888,27	1319,19	1279,30	1337,77	1337,50	
Θερμοκρασία	°C	21,29	21,56	21,82	20,95	21,63	20,56	21,56	22,03	21,53	21,45	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>												
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	1464,06	15587,75	5004,65	10594,12	1571,72	2453,47	3098,90	4067,31	1859,39	1168,27	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	69,65	25,70	804,10	58,20	32,68	41,52	123,04	276,06	73,05	83,25	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	46,03	281,56	138,06	229,56	36,07	50,34	100,70	140,51	60,83	56,17	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,89	6,05	79,70	10,61	2,25	2,11	23,13	34,18	11,39	21,36	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	47,86	757,39	661,33	447,70	34,87	68,39	80,83	82,73	51,27	60,18	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	6,70	5,67	428,86	7,86	<5	<5	21,43	18,38	13,53	24,56	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	16887,79	101842,79	96840,67	389565,46	14221,65	27634,01	47674,23	54245,38	25895,68	25207,93	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	23,41	326,04	44105,93	3370,14	109,60	61,99	8188,40	10733,75	5275,38	10403,34	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	6027,66	18500,06	51836,40	53866,10	6936,46	8797,00	24760,10	28440,69	19019,00	24723,00	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	3711,09	7186,85	45710,10	12615,74	4143,35	3350,25	15203,29	16987,37	9841,57	16204,03	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	18,39	100,42	82,33	166,00	19,76	64,63	84,25	99,03	63,95	67,68	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	8,52	8,75	62,51	23,43	6,60	6,11	25,50	32,83	18,47	27,11	20,00

Παράμετρος	Μονάδες	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	8101,62	12424,22	10318,81	20696,87	5941,27	7561,97	9014,06	9972,44	5877,34	3786,94	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	33,92	50,24	198,70	15,13	28,08	15,41	38,18	56,22	21,18	26,83	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	9048,69	36853,89	44093,96	74212,61	9531,52	11027,63	24605,84	31159,38	14281,87	16481,21	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1511,07	2882,82	30694,62	4893,87	1056,19	642,81	8786,50	13017,36	4594,53	8710,42	
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L	190638,00	212177,40	209044,62	631433,33	152148,33	203378,33	313058,51	341430,77	312987,06	289547,19	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	158667,36	133211,04	148652,55	226913,75	105054,17	93608,33	177102,28	193156,54	180649,52	171795,19	
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L	28352,04	23523,28	18778,36	165526,75	84590,83	36438,67	31334,56	32563,85	29006,92	41297,88	
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L	26980,57	22649,02	18251,19	159794,17	81837,92	33762,50	30558,80	31718,08	28045,92	40714,46	
K <sub>ολικό</sub>	μg/L	12749,47	10220,81	9128,17	17945,42	12078,83	11425,21	9153,16	9150,50	9777,77	13001,58	
K <sub>διαλ</sub>	μg/L	11283,83	8470,18	7583,01	15588,42	11480,67	10337,08	7451,80	8360,54	8657,04	11850,73	
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L	3157,27	20258,15	8408,50	22801,38	2305,89	9518,04	13270,80	7262,35	5310,70	5306,51	
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L	23,16	111,47	2343,78	78,47	13,71	17,13	602,97	261,48	34,40	486,38	
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L	40707,37	49705,94	52148,85	161202,50	28713,75	37318,75	53172,80	59020,38	53114,62	53393,50	
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	34503,13	27453,01	43406,38	41788,69	24200,00	22204,96	34427,58	36166,62	28136,46	35060,76	
DOC	mg/L									<5	<5	
Cl	mg/L			13,34	61,17	82,38	48,47	59,61	48,57	24,05	27,62	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	729,19	441,26	802,19	1186,58	531,77	384,80	621,18	664,89	594,34	641,38	
TSS	mg/L	262,84	2304,20	528,25	2392,04	245,65	621,12	758,91	805,08	649,31	631,37	

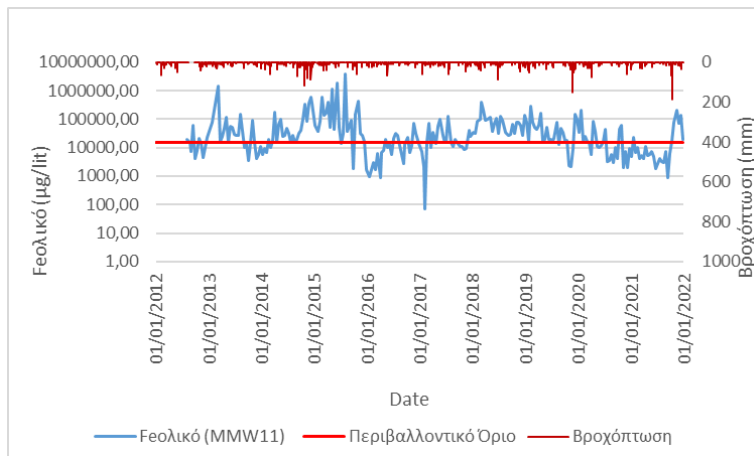
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



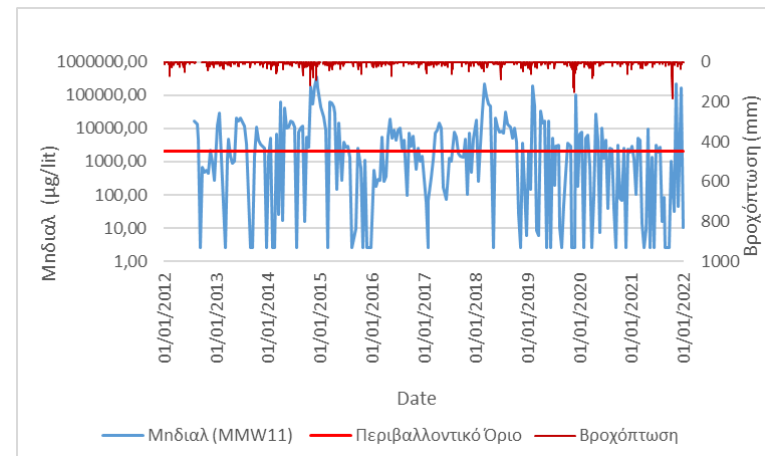
(α) TSS



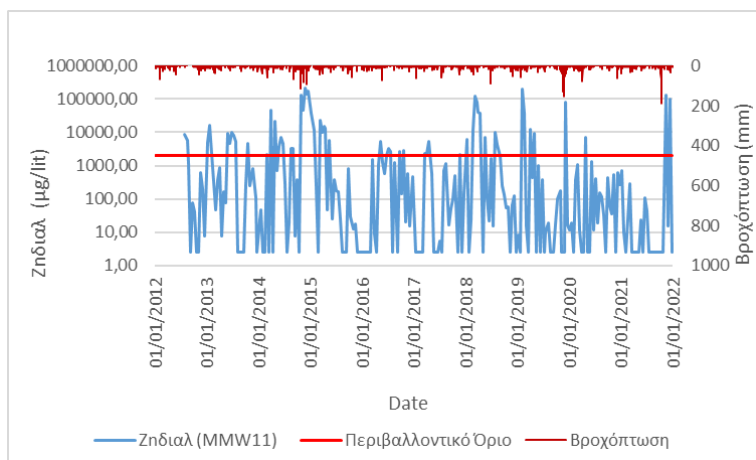
(β) pH



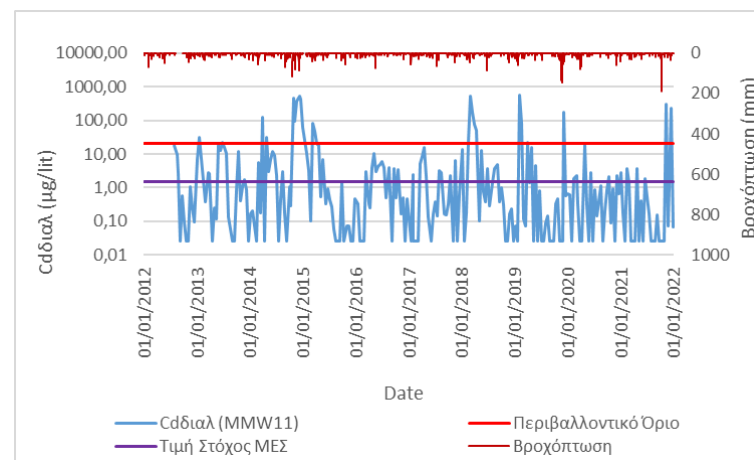
(γ) Fe<sub>ολικό</sub>



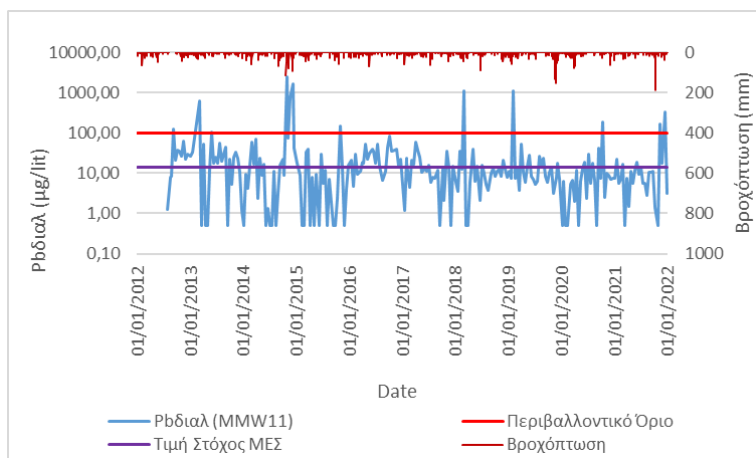
(δ) Mn<sub>διαλυμένο</sub>



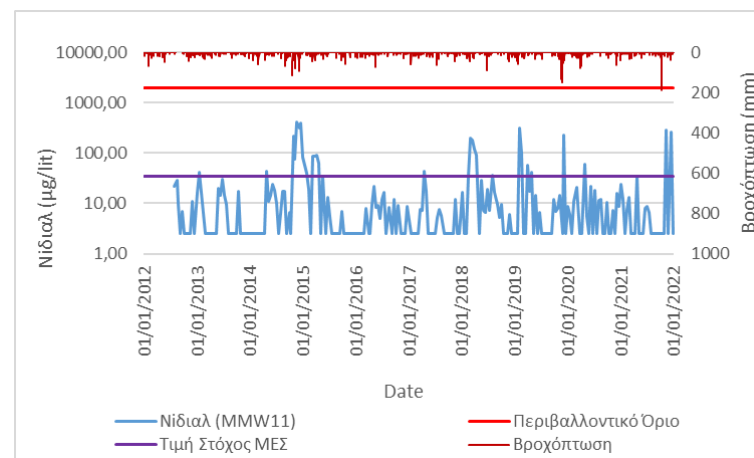
(ε) Ζnδιαλελυμένο



(στ) Cdδιαλελυμένο



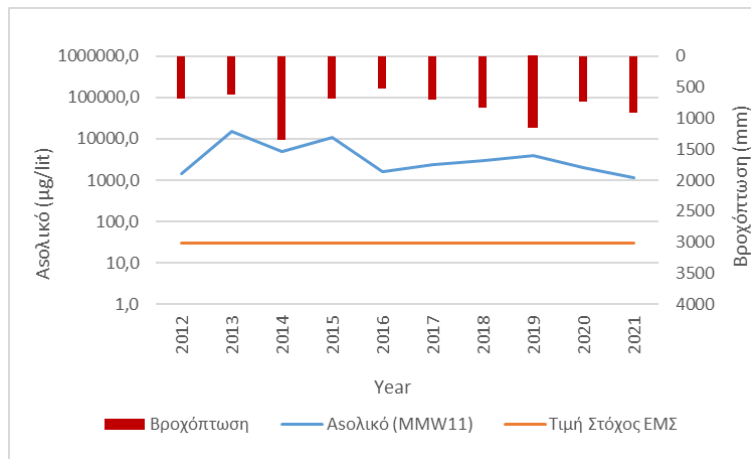
(ζ) Pbδιαλελυμένο



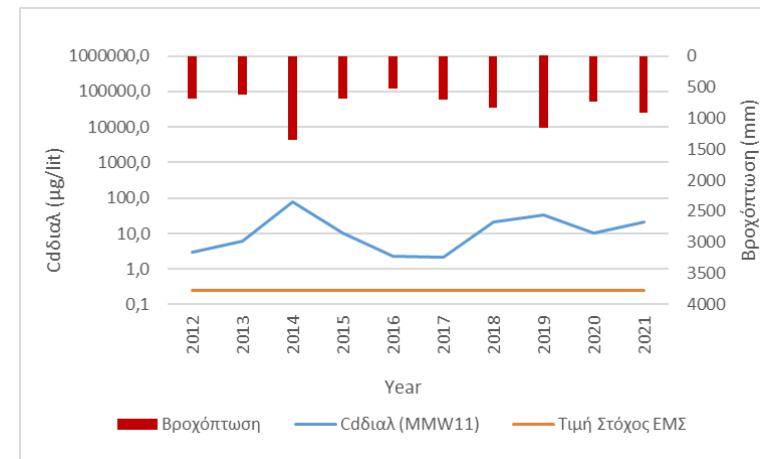
(η) Niδιαλελυμένο

**Σχήμα 4-12:** Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών (MMW11) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης

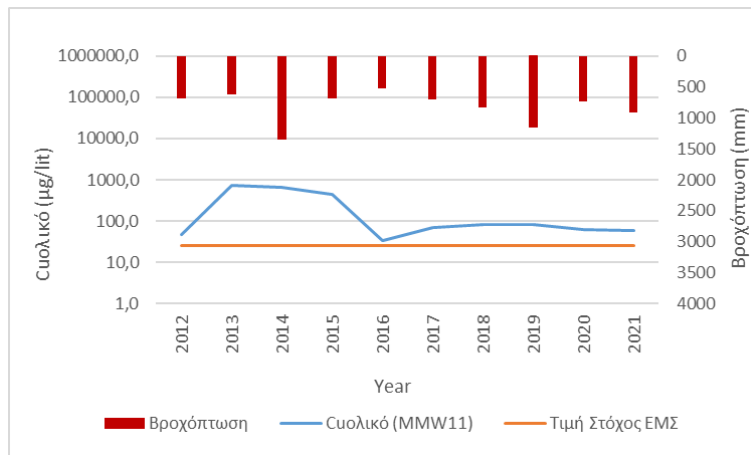




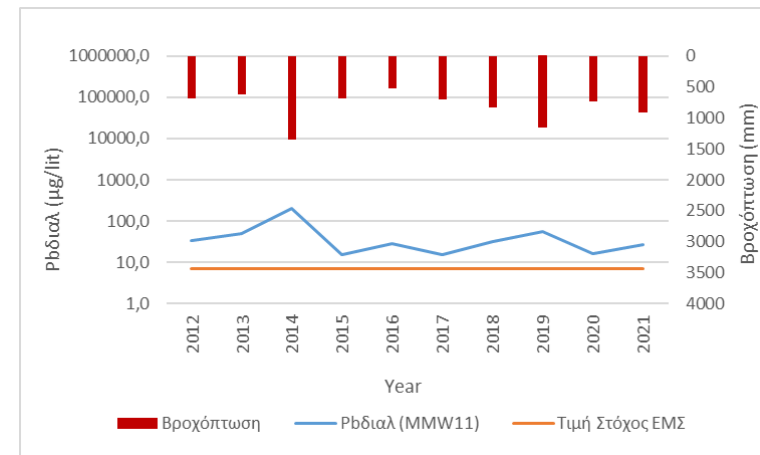
(α) Αsολικό



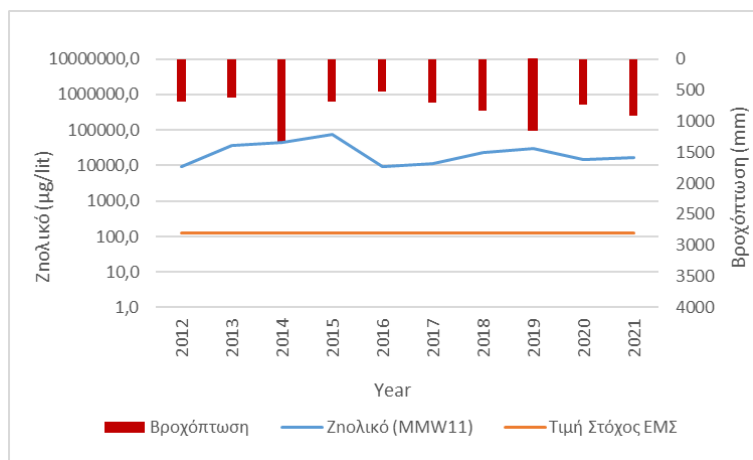
(β) Cd<sub>διαλυμένο</sub>



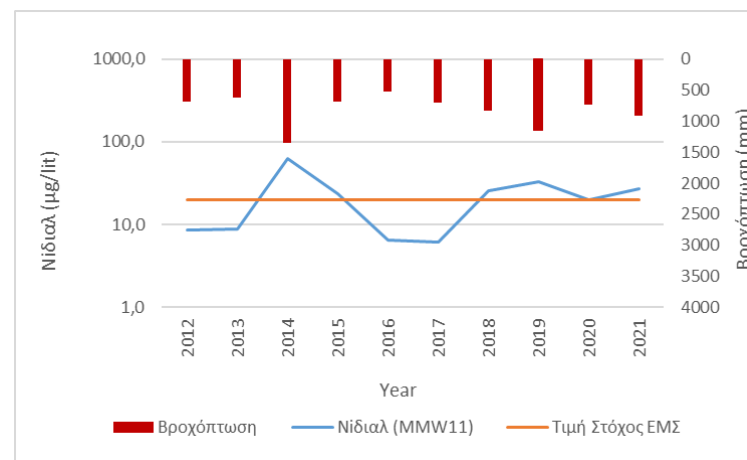
(γ) Cuολικό



(δ) Pb<sub>διαλυμένο</sub>



(ε) Ζηολικό



(στ) Νιδιαλυμένο

**Σχήμα 4-13:** Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών (MMW11) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης

Από τα παραπάνω διαθέσιμα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι τα νερά που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Μαύρων Πετρών την δεκαετία 2012 – 2021, πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, έχουν τα ακόλουθα ποιοτικά χαρακτηριστικά:

- Είναι ως επί τω πλείστον αλκαλικά. Ωστόσο σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων τα νερά γίνονται και όξινα λόγω της σημαντικής αύξησης της παροχής και του ρυπαντικού φορτίου των ρευμάτων που αποστραγγίζουν από τις παλαιές εκμεταλλεύσεις των Μαύρων Πετρών όπου είχε εφαρμοστεί η μέθοδος της κατακρήμνισης οροφής (βλ. **Σχήμα 4-12(α)**).
- Οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων είναι μεγαλύτερες των περιβαλλοντικών ορίων που έχουν τεθεί για τη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο), και ως εκ τούτου απαιτείται κατεργασία πριν την διάθεσή τους (βλ. **Σχήμα 4-12 (β) έως (στ)**). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν συστηματικές υπερβάσεις στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (TSS, συχνότητα υπερβάσεων 97%), γεγονός που οφείλεται στην έλλειψη καναλιών συλλογής κατά μήκος της ράμπας το οποίο οδηγεί σε αύξηση των συμπαρασυρόμενων αιωρούμενων στερεών. Επίσης, σημαντικές υπερβάσεις παρατηρήθηκαν για τον ολικό Σίδηρο (Fe ολικό, συχνότητα υπερβάσεων 63%) και το διαλελυμένο Μαγγάνιο (Mn διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 52,8%). Τέλος, σημειώθηκαν περιορισμένες υπερβάσεις για τον διαλελυμένο Ψευδάργυρο (Zn διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 24,3%), και το διαλελυμένο Κάδμιο (Cd διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 10,2%).

Επιπροσθέτως, οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων είναι μεγαλύτερες και των Μέγιστων Ετήσιων Συγκεντρώσεων - τιμών στόχων που έχουν τεθεί για τα επιφανειακά νερά – αποδέκτες με την ΚΥΑ 51354/2010 (Τιμή Στόχος ΜΕΣ), βλ. **Σχήμα 4-12 (στ) έως (η)**. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν σημαντικές υπερβάσεις στην συγκέντρωση του διαλελυμένου Μολύβδου (Pb διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 42%) και διαλελυμένου Καδμίου (Cd διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 36%) ενώ σημειώθηκαν περιορισμένες υπερβάσεις στη συγκέντρωση του διαλελυμένου Νικελίου (Ni διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 12%).

Τέλος, καταγράφονται συστηματικές υπερβάσεις κάθε χρόνο (10/10 έτη) των Ετήσιων Μέσων Συγκεντρώσεων - τιμών στόχων που έχουν τεθεί για τα επιφανειακά νερά - αποδέκτες με την ΚΥΑ 51354/2010 (Τιμή Στόχος ΕΜΣ) σε  $As_{ολικό}$ ,  $Cd_{διαλελυμένο}$ ,  $Cu_{ολικό}$ ,  $Pb_{διαλελυμένο}$  και  $Zn_{ολικό}$  ενώ παρουσιάζει περιστασιακές υπερβάσεις (5/10 έτη) σε  $Ni_{διαλυμένο}$  (βλ. **Σχήμα 4-13**).

## 4.2.3 ΝΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ

### 4.2.3.1 Γενικά

Στην παρούσα ενότητα δίνεται αρχικά μία συνοπτική περιγραφή των υπόγειων εγκαταστάσεων συλλογής και διαχείρισης των νερών που αποστραγγίζουν από τα υπόγεια έργα του εξοφλημένου από το 2002 Μεταλλείου Μαντέμ λάκκου. Ακολούθως, δίνονται τα ποσοτικά χαρακτηριστικά του συνολικού ρεύματος των νερών που απορρέουν από το εν λόγω μεταλλείο. Τέλος, παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του συνολικού ρεύματος των νερών του εν λόγω μεταλλείου πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία.

### 4.2.3.2 Διαχείριση νερών μεταλλείων – Σύστημα συλλογής

Τα νερά του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου, λόγω των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κοιτάσματος αλλά και της μακρόχρονης μεταλλευτικής δραστηριότητας συλλέγονται μέσω ενός σύνθετου δικτύου στοών και φρεάτων με βαρύτητα στο κανάλι της στοάς +53 (βλ. **Σχήμα 4-9**).

Τα νερά που αποστραγγίζουν από το δίκτυο στοών μεταξύ των επιπέδων +216m και +63m προέρχονται κατά κύριο λόγο από κατείδυση επιφανειακών νερών μέσω της ζώνης καθιζήσεων / περιοχές παλαιών εκμεταλλεύσεων, είναι όξινα και οδηγούνται με βαρύτητα στο κανάλι της +63/+53. Τα κύρια ρεύματα που προέρχονται από αυτούς τους ορίζοντες είναι τα νερά της παλιάς +216, της +173, της +125 και της +63.

Τα υπόγεια νερά κάτω από το επίπεδο της στοάς +63/+53, που αντιστοιχούν σε σύγχρονες εκμεταλλεύσεις με την μέθοδο της λιθογόμωσης, είναι κατά κύριο λόγο αλκαλικά. Τα νερά αυτά συγκεντρώνονται με φυσική ροή μέσα από τα μεταλλευτικά έργα (νερά από τις στοές +5, -55 και -115) στο νέο φρέαρ και από εκεί πάλι με βαρύτητα οδηγούνται στο κανάλι της στοάς +63/+53. Από το κανάλι της στοάς +53, το σύνολο των νερών του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου οδηγούνται στη μονάδα κατεργασίας νερών μεταλλείου που βρίσκεται στο Στρατόνι.

### 4.2.3.3 Ποσοτικά χαρακτηριστικά

Τα διαθέσιμα ιστορικά στοιχεία παροχής του συνολικού ρεύματος νερών που αποστραγγίζουν από τις παλαιές εκμεταλλεύσεις του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.5** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 4-10** που ακολουθεί. Στα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνονται η περίοδος παρακολούθησής των, ο αριθμός δειγματοληψιών τους, η διακύμανση της παροχής που έχει καταγραφεί καθώς και η μέση τιμή και η διάμεσος των μετρήσεων αυτών.

**Πίνακας 4-10:** Παροχή νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου  
(Περίοδος παρακολούθησης 2006-2021)

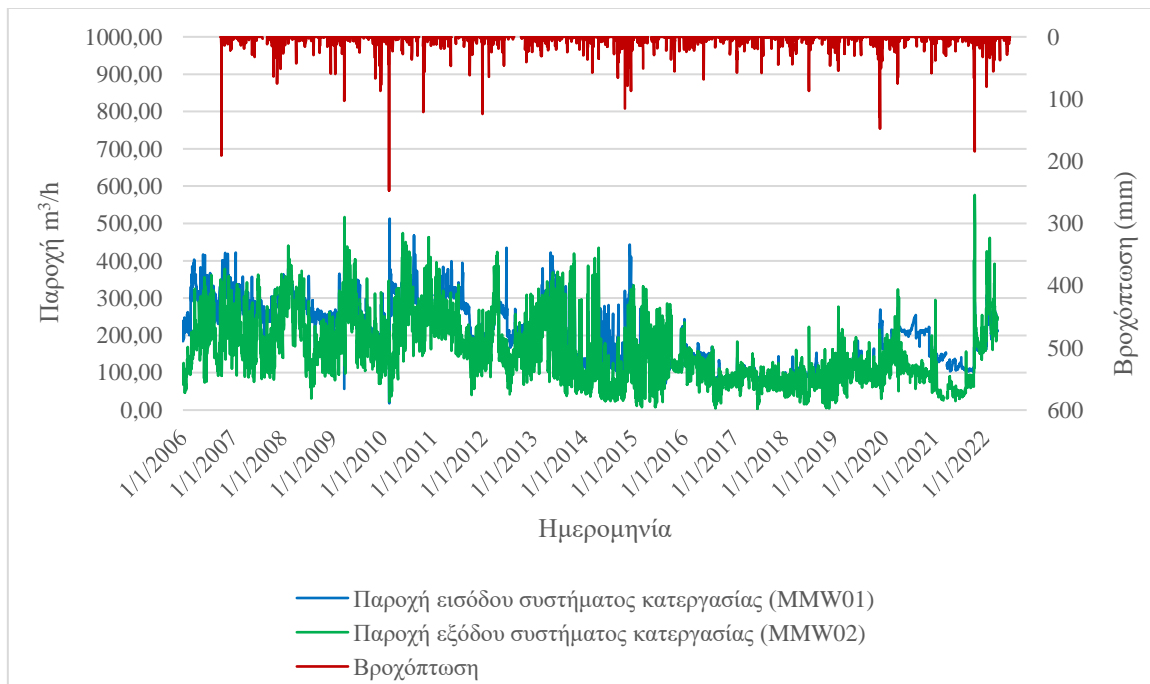
Α/Α	Κωδικός	Περιγραφή	Αριθμός δειγματοληψιών	Παροχή Q (m <sup>3</sup> /h)		
				Διακύμανση	Μέση τιμή	Διάμεσος
1	MMW01	Νερά που αποστραγγίζουν από τις παλαιές εκμεταλλεύσεις Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία	Συνεχής	18 - 513	198	194
2	MMW02	Νερά που αποστραγγίζουν από τις παλαιές εκμεταλλεύσεις Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία	Συνεχής	3-576	153	138

Η σχετική θέση των σταθμών παρακολούθησης των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν και μετά την κατεργασία δίνεται στο Χάρτη του **Σχήματος 4-14** που ακολουθεί.



**Σχήμα 4-14:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου

Όπως προκύπτει από τα διαθέσιμα στοιχεία, το σύνολο των νερών που συλλέγονται από το μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 200 m<sup>3</sup>/h. Σε περιόδους υψηλών βροχοπτώσεων τα επιφανειακά νερά κατεισδύουν μέσα από τις ζώνες των καθιζήσεων και αυξάνουν παροδικά την παροχή (ίδη **Σχήμα 4-15**).



**Σχήμα 4-15:** Μεταβολή της παροχής των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης (Περίοδος παρακολούθησης 2006-2021)

#### 4.2.3.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του συνόλου των νερών που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου την περίοδο 1996-2021 δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.6** και συνοψίζονται στην παρούσα ενότητα.

Συγκεκριμένα, ο **Πίνακας 4-11** δίνει τον αριθμό των δειγματοληψιών, τη διακύμανση των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων, τη μέση τιμή, τη διάμεσο, τις μέγιστες οριακές τιμές για την διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) και τον αριθμό των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτό το όριο και τέλος τις Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΜΕΣ) και τον αντίστοιχο αριθμό των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτές τις τιμές. Να σημειωθεί πως όπου η μέση συγκέντρωση του διαλελυμένου κλάσματος είναι μεγαλύτερη του ολικού, οφείλεται στη έλλειψη μέτρησης του ολικού κλάσματος σε ημερομηνίες που μετρήθηκε μόνο το διαλελυμένο.

Ακολούθως, ο **Πίνακας 4-12** δίνει τις ετήσιες μέσες τιμές των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

Τέλος, στα **Σχήματα 4-16** και **4-17** που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή των κυριότερων ρύπων εκφρασμένες σαν ημερήσιες (ΜΕΣ) και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης.

**Πίνακας 4-11:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία τους (MMW01).  
Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		837	13,9	1,5	3,8	3,4	6,0 -8,5	785	-	-
Αγωγιμότητα	μS/cm	690	27666,1	210,0	3937,2	2955,0	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	591	29,7	10,0	20,8	20,7	35	0	-	-
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	390	53970,00	2,5	3209,51	1616,50	-	-	-	-
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	701	40420,00	<1	1190,63	150,00	500	216	-	-
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	389	9457,00	0,84	366,45	178,10	-	-	-	-
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	760	9384,00	0,31	394,91	188,54	20	724	1,5	756
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	389	42040,00	<5	890,12	256,42	-	-	-	-
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	691	118000,00	<5	2401,66	610,00	500	370	-	-
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	745	19089980,00	100,00	843173,12	372525,00	15000	737	-	-
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	567	17972370,00	<5	906534,25	400000,00	-	-	-	-
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	389	402400,00	17914,09	75433,04	58869,30	-	-	-	-
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	649	396950,00	50,00	81644,64	58870,00	2000	645	-	-
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	389	2652,00	<5	233,70	148,90	-	-	-	-
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	514	2646,00	<5	186,59	117,69	2000	3	34	400
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	417	120500,00	<1	4122,76	674,00	-	-	-	-

Παράμετρος	Μονάδες	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	751	11200,00	<1	1151,03	665,84	100	605	14	716
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	390	2447000,00	14163,23	128850,00	65699,30	-	-	-	-
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	775	2214000,00	10,00	136260,70	71890,00	2000	765	-	-
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L	489	3217000,00	111790,00	408869,43	375700,00	-	-	-	-
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	511	762029,24	27660,00	327598,54	327000,00	-	-	-	-
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L	490	697500,00	50,00	52582,60	39647,18	-	-	-	-
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L	406	100500,00	5,00	37982,34	37510,00	-	-	-	-
K <sub>ολικό</sub>	μg/L	490	938000,00	50,00	49757,73	30000,00	-	-	-	-
K <sub>διαλ</sub>	μg/L	403	176600,00	2450,00	26623,21	24610,00	-	-	-	-
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L	389	1113000,00	2,50	35922,22	16500,00	-	-	-	-
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L	508	1280000,00	2,50	63026,97	12705,00	-	-	-	-
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L	489	3453000,00	50,00	386113,80	237400,00	-	-	-	-
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	533	2243000,00	16800,00	270607,12	204200,00	-	-	-	-
DOC	mg/L	52	<5	<5	<5	<5	-	-	-	-
Cl	mg/L	297	242,30	0,05	28,60	21,54	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	645	2769200,00	49,6	12046,18	2925,70	-	-	-	-
TSS	mg/L	739	13684,80	<1	380,69	217,20	40	608	-	-

Περιβαλλοντικό Όριο: Νομαρχιακή απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (Φ.Ε.Κ. 573/Β/24.9.1985) – Πίνακας ΙΙΑ

Τιμή Στόχος ΜΕΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Μ.Ε.Σ. (Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση)



**Πίνακας 4-12:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία τους (MMW01)  
Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
ρΗ		3,0	3,7	3,0	2,9	3,4	3,7	3,8	4,4		
Αγωγιμότητα	μS/cm		1735	2404	2845	4353	2769	2387			
Θερμοκρασία	°C		21	18	20	18	19	19			
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L										30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	1107,50	254,03	322,88	1350,65	3377,91	872,75	1426,52	319,82		
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	414,69	120,42	159,91	372,06	444,59	280,57	1005,67	1014,93		0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L										26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	7802,50	1107,46	2450,88	5248,24	6353,71	2522,40	10008,65	1539,93		
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	457959,25	34925,48	174744,44	447321,00	515782,56	275477,33	1709922,17	1424136,11		
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L		64380,00	292426,67	490333,33	456532,35	152173,45	1538131,58	1230296,59		
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	121544,85	35631,67	59942,76	109367,65	206235,56	92090,56	46156,25			
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L				5,00	5,00	13,70	83,86	578,75		20,00

Παράμετρος	Μονάδες	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L		2230,55								
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	1308,34	1039,33	1912,84	2422,69	1510,21	2600,90	1783,83	577,39		7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L								65500,00		125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	140406,87	45977,50	81388,10	124659,80	149420,93	81743,55	314620,85	295920,25		
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L			246190,00	315471,20	860639,09	267163,00	440649,00			
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L		189268,50	226148,21	249683,33	120400,00	300500,00	228000,00	390714,29		
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L			20060,00	17279,20	122416,67	27620,00	179765,67			
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L		500,00		16637,73	43700,00	30000,00				
K <sub>ολικό</sub>	μg/L			100613,33	84124,40	270182,42	7045,00	62240,33			
K <sub>διαλ</sub>	μg/L				5883,33	22500,00	8333,33				
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L		200,00		11550,00	96772,94	12927,50	246957,40	163918,20		
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L			211705,00	115200,40	1364658,18	155563,00	439754,67			
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	245100,00	115850,00	152999,11	166925,00	185900,00	160800,00				
DOC	mg/L										
Cl	mg/L		40,62	49,92	25,86	20,23	23,23	50,18			
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	3656,80	1279,02	1857,44	4954,71	5515,29	3011,47	9873,77			
TSS	mg/L	227,92	562,76	388,19	446,65	232,40	416,80	1025,88	1615,16		

Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

**Πίνακας 4-12 (συνέχεια):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία τους (MMW01) - Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	Μονάδες	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH			2,9	4,1	4,8	4,2	4,2	6,1	4,3	2,8	
Αγωγιμότητα	μS/cm		3379	2431	2602	2999	3476	2274	2908	3863	
Θερμοκρασία	°C				20	20	22	20	21	23	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L		2970,47	3357,32	3389,27	3496,92	5483,26	2764,62	455,81	233,25	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L		1193,42	29,72	14,64	160,04	182,76	5,00	241,33	105,70	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L		279,29	209,86	217,84	264,38	346,93	145,25	362,97	255,30	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L		317,58	97,45	124,32	183,34	188,48	63,97	339,09	249,73	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L		1246,00	530,79	462,77	947,87	1718,79	461,78	685,24	378,50	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L		1343,67	352,10	236,18	686,37	1273,96	207,04	632,06	367,28	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L		380291,67	200720,40	176112,38	213472,63	325778,50	140818,92	578095,00	500883,78	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L		248088,24	67192,40	80393,68	123055,60	187835,79	61960,93	541385,12	466758,20	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L		79794,12	36673,20	38591,76	57284,24	79656,63	46187,35	66836,40	67492,82	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L		84829,17	35280,80	35797,29	52516,77	71770,10	42765,15	62782,74	63387,41	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L		107,82	69,69	111,55	172,97	197,33	119,26	218,51	162,38	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L		124,50	63,82	88,53	152,20	175,01	89,56	204,33	158,89	20,00

Παράμετρος	Μονάδες	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L		10222,59	10115,69	13989,19	9641,71	14438,87	9983,18	738,46	278,36	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L		2259,79	2154,50	1292,89	1300,76	1538,99	566,99	383,04	154,13	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L		123323,53	49281,60	60654,05	73704,65	88764,00	47312,17	101452,34	87282,85	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L		125966,67	38130,28	47616,28	62190,13	63782,91	33712,23	94136,04	82199,68	
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L		351823,53	268076,00	281054,29	324881,26	325549,33	362891,98	313097,57	324191,53	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L		344294,12	261420,00	264666,61	279587,71	289837,16	335797,59	292792,02	314994,64	
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L		31300,00	26467,60	27277,50	28468,07	30254,98	28243,80	31179,09	35850,20	
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L		29517,65	25702,40	26329,86	26823,59	28579,42	26605,15	29495,42	34766,99	
K <sub>ολικό</sub>	μg/L		12087,65	14394,48	20645,96	17940,73	15951,86	14882,94	21067,08	24033,64	
K <sub>διαλ</sub>	μg/L		10901,76	13045,92	18618,21	15383,86	13592,90	13575,96	19898,06	23287,56	
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L		31094,12	12867,67	21262,58	32611,97	35943,92	11185,44	35378,61	26092,72	
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L		29211,76	8454,01	10840,97	23116,70	28170,30	3531,48	32748,34	25277,46	
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L		198529,41	115061,60	121629,09	155040,44	169589,01	118900,94	165772,23	231092,67	
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L		192764,71	111504,40	116982,73	146900,01	159059,78	111085,71	153518,88	224208,39	
DOC	mg/L										
Cl	mg/L										
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L		2513,37	1500,56	1806,76	2213,75	2522,15	1536,51	3347,55	3352,82	
TSS	mg/L		229,23	471,22	754,93	1186,71	667,90	479,88	77,75	20,39	

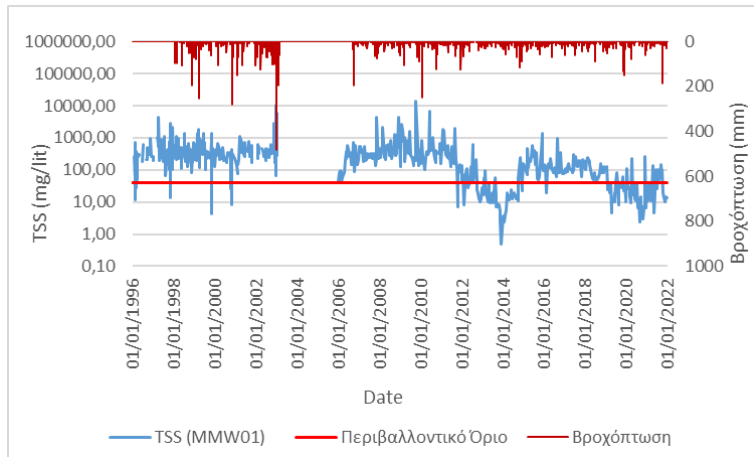
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

**Πίνακας 4-12 (συνέχεια):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία τους (MMW01) - Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

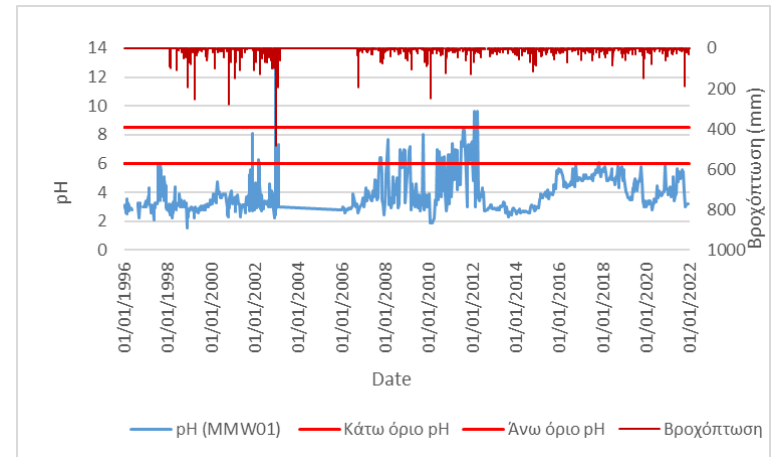
Παράμετρος	Μονάδες	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		2,7	3,9	4,9	5,1	5,2	4,2	3,7	4,3	
Αγωγιμότητα	μS/cm	4676	13108	7746	4936	8910	4542	5362	4104	
Θερμοκρασία	°C	23	22	23	21	22	22	23	22	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	298,11	15041,79	5931,50	2878,30	2359,92	1596,59	1699,16	941,25	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	229,86	10644,40	3081,73	317,24	890,06	1120,03	1118,11	507,99	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	263,26	2475,03	386,04	118,07	69,86	244,97	202,22	77,97	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	255,17	2418,19	367,47	107,14	63,06	237,56	196,55	73,87	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	2018,58	1090,17	10,19	<5	18,92	2638,57	1368,39	601,38	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	1980,35	1065,08	<5	<5	11,89	2605,45	1340,47	472,77	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	615028,55	7871606,25	2262579,17	826408,33	659292,00	603692,31	713076,92	450430,42	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	583774,77	7509920,00	2144366,67	782816,67	608192,00	575607,69	674526,92	439143,38	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	66337,80	196942,92	91682,92	39018,33	65423,08	94149,62	115237,31	65452,19	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	63807,70	190362,92	87282,92	38170,83	63500,40	90886,15	109633,08	64299,54	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	181,73	1113,66	340,51	145,49	136,95	205,63	285,41	153,40	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	176,76	1091,51	330,42	140,82	132,02	202,38	280,85	150,12	20,00

Παράμετρος	Μονάδες	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	294,24	991,35	449,75	503,60	345,54	404,37	401,64	285,06	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	262,05	709,70	186,51	68,74	57,64	279,41	320,11	156,69	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	91659,99	904995,83	183269,58	53583,33	45064,00	61945,00	81285,38	37646,77	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	88737,53	866237,50	175157,50	51483,75	43179,68	60992,31	77706,12	36899,50	
Ca <sub>ολικό</sub>	μg/L	407318,34	461018,33	471925,00	425733,33	441392,00	431853,85	432396,15	409997,58	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	389306,58	444591,67	443254,17	411700,00	421992,00	413957,69	412084,62	403815,35	
Na <sub>ολικό</sub>	μg/L	43219,93	48525,83	61524,58	58749,92	49454,80	45850,38	39415,77	50172,00	
Na <sub>διαλ</sub>	μg/L	41518,24	47470,42	59827,50	57632,92	47829,00	44939,23	38396,81	49606,69	
K <sub>ολικό</sub>	μg/L	30972,85	67323,33	48457,08	42577,08	36654,80	29597,38	25286,15	30950,23	
K <sub>διαλ</sub>	μg/L	29919,51	64946,67	46855,42	41520,83	35301,08	28947,54	24796,12	30545,96	
Al <sub>ολικό</sub>	μg/L	34791,35	249174,67	7807,75	1158,19	3611,73	23789,75	38801,04	13874,77	
Al <sub>διαλ</sub>	μg/L	33690,65	238419,59	4156,25	143,30	1238,65	22396,52	36745,90	12860,75	
Mg <sub>ολικό</sub>	μg/L	309366,58	1307158,33	755704,17	336337,50	282628,00	291276,92	344442,31	254335,77	
Mg <sub>διαλ</sub>	μg/L	296698,94	1250741,67	723612,50	326329,17	272692,00	284000,00	329369,23	250058,50	
DOC	mg/L							<5	<5	
Cl	mg/L	20,72	30,98	21,81	19,00	44,44	28,22	15,33	20,65	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	3967,73	20974,86	8038,16	4432,73	3649,66	3831,12	4491,88	3146,31	
TSS	mg/L	32,58	261,63	151,13	143,90	109,30	35,89	36,59	44,48	

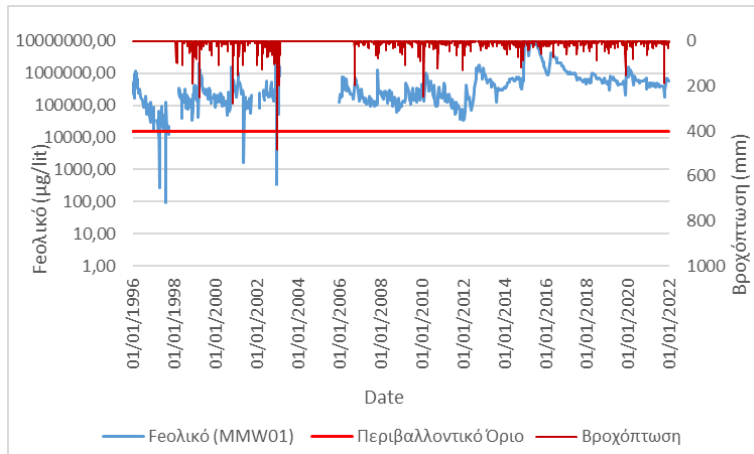
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



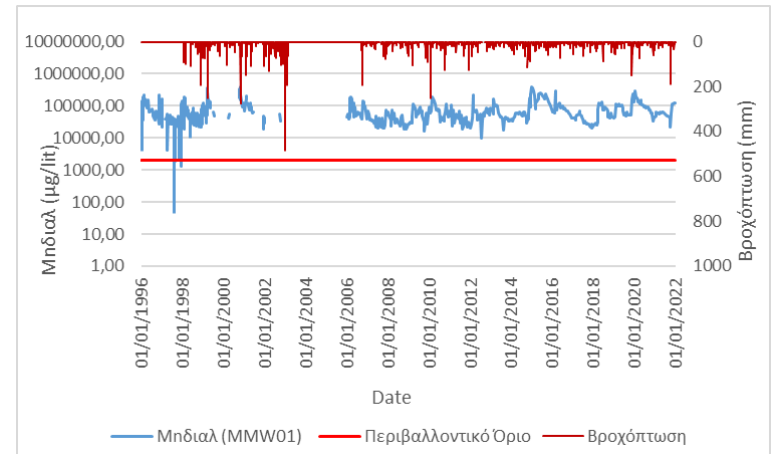
(α) TSS



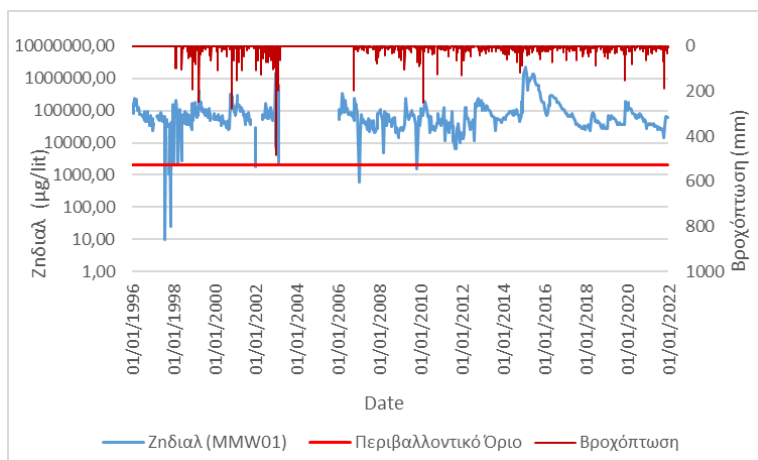
(β) pH



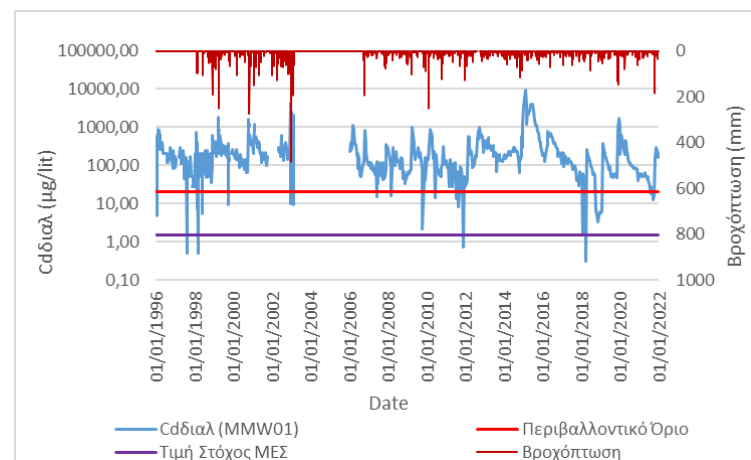
(γ) Fe<sub>ολικό</sub>



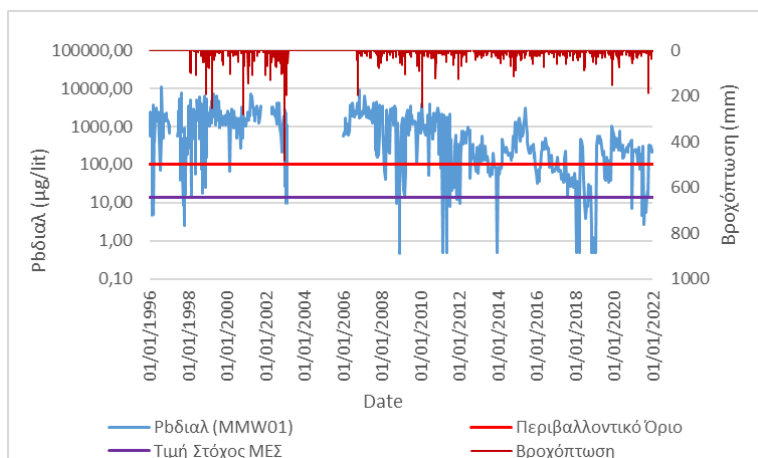
(δ) Mn<sub>διαλυμένο</sub>



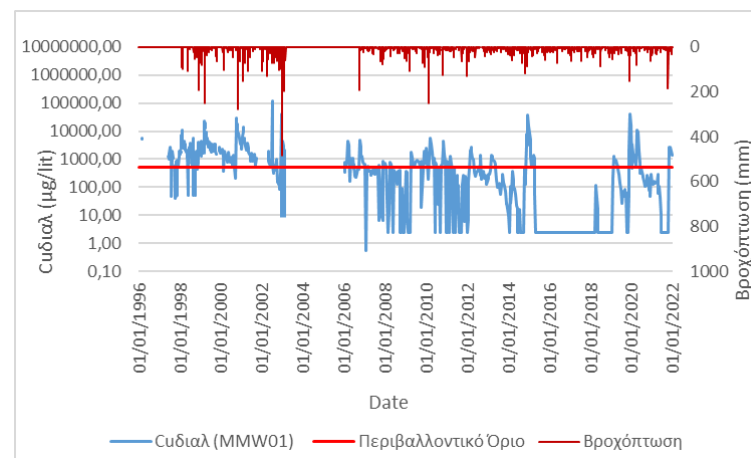
(ε) Zn<sub>διαλελυμένο</sub>



(στ) Cd<sub>διαλελυμένο</sub>

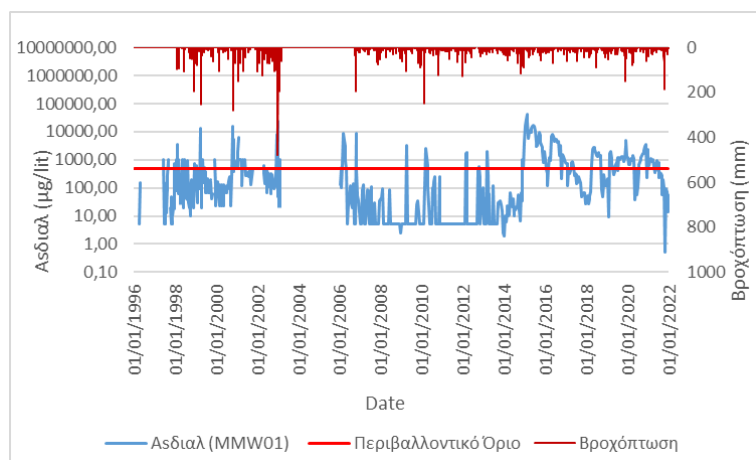


(ζ) Pb<sub>διαλελυμένο</sub>

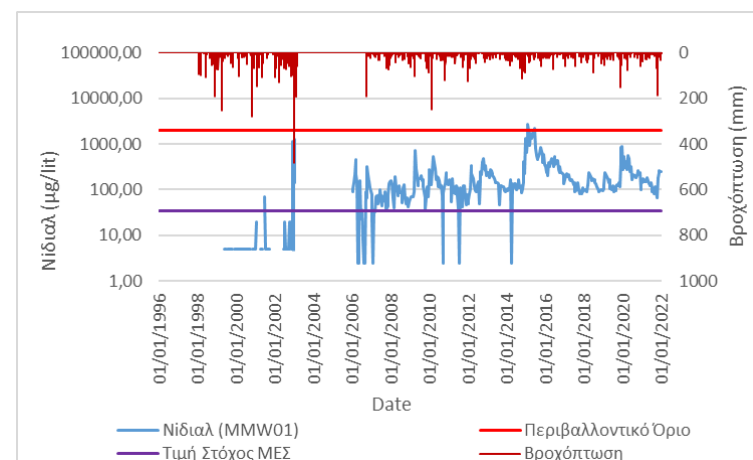


(η) Cu<sub>διαλελυμένο</sub>



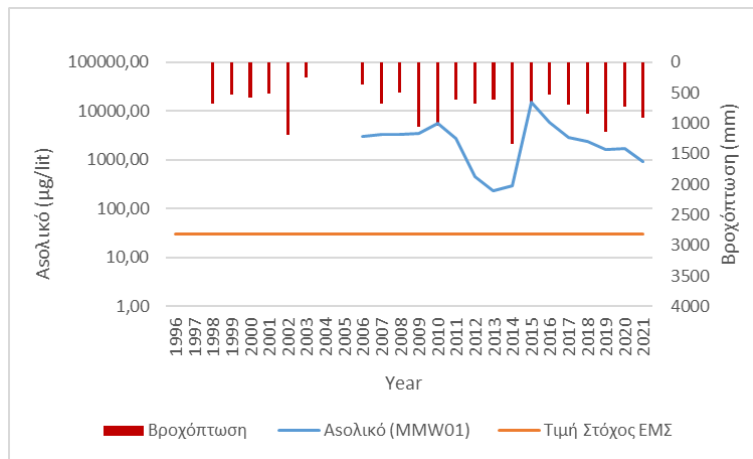


(θ) As<sub>διαλελυμένο</sub>

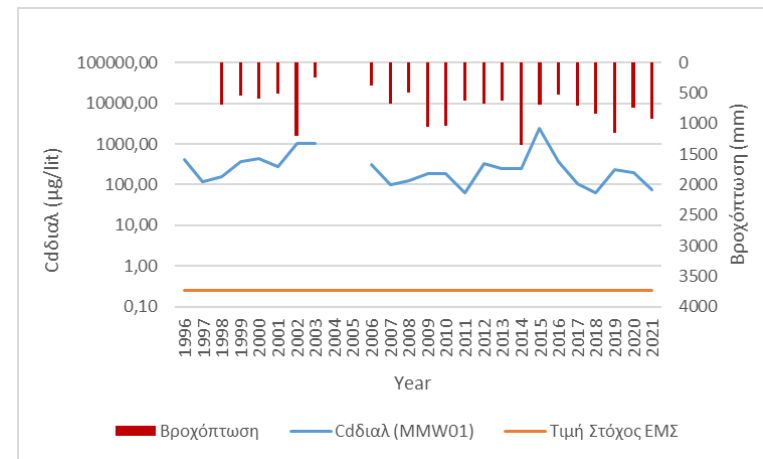


(ι) Ni<sub>διαλελυμένο</sub>

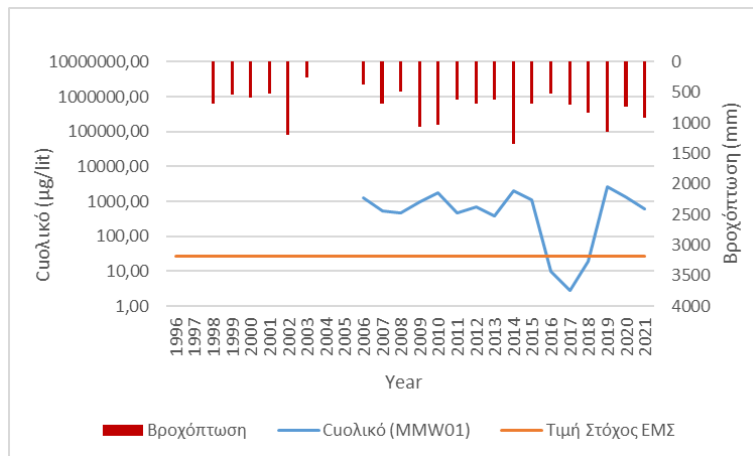
**Σχήμα 4-16:** Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (MMW01) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης



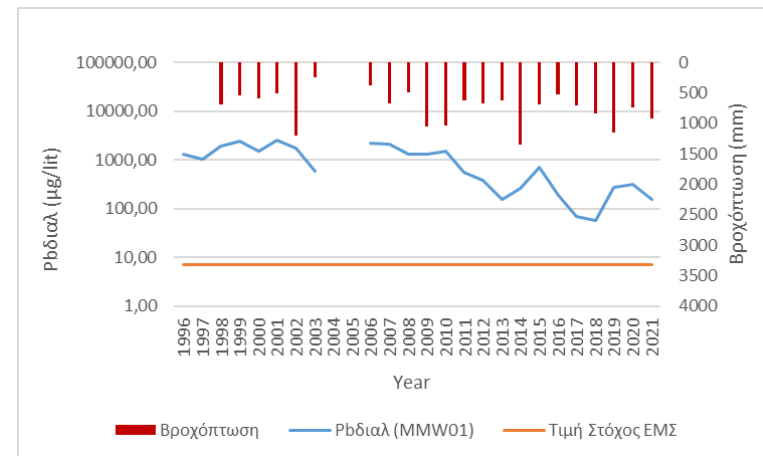
(α) ASολικό



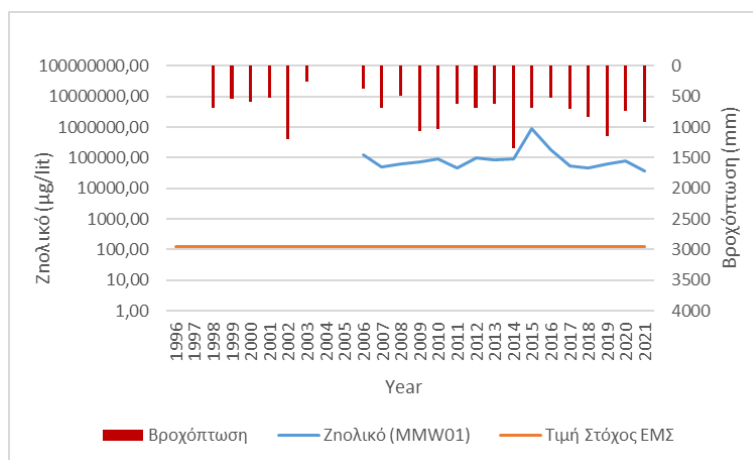
(β) Cdδιαλελυμένο



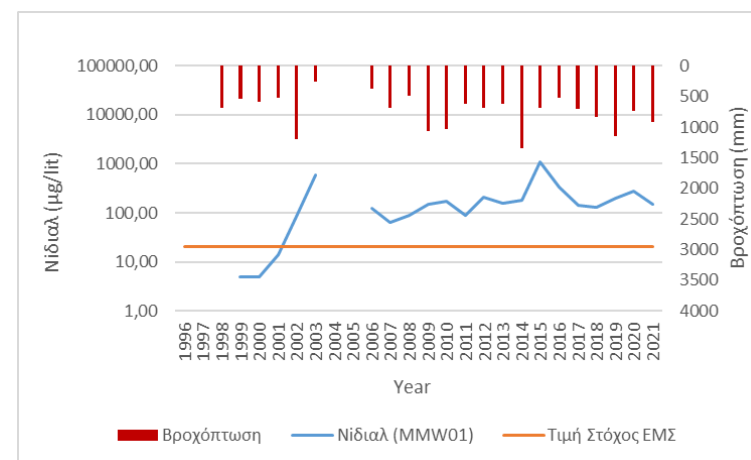
(γ) Cuολικό



(δ) Pbδιαλελυμένο



(ε) Znολικό



(στ) Νιδιαλυμένο

**Σχήμα 4-17:** Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (MMW01) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (EMΣ) συναρτήσει του χρόνου και της βροχόπτωσης

Από τα παραπάνω διαθέσιμα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι τα νερά που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου την περίοδο 1996 – 2021, πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, έχουν τα ακόλουθα ποιοτικά χαρακτηριστικά:

Τα νερά των υπογείων έργων του εξοφλημένου μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου είναι όξινα (pH: 3,4 median ενώ σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων έχουν καταγραφεί και τιμές pH: 1,5) με ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις σε διαλελυμένα μέταλλα, πολύ μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών. Η ποιότητα των νερών υποδεικνύει ότι στις παλιές στοές του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της όξινης απορροής.

Στην δημιουργία του φαινομένου της όξινης απορροής στα υπόγεια μεταλλευτικά έργα συμβάλλουν οι ακόλουθοι παράγοντες:

- Η εκτεταμένη κατά τη παρελθόν εφαρμογή της μεθόδου εκμετάλλευσης με κατακρήμνιση της οροφής που προκάλεσε τη δημιουργία εμφανών ρωγματώσεων στην επιφάνεια του εδάφους, οι οποίες δημιουργούν διόδους για την ανεμπόδιστη κυκλοφορία νερού και αέρα.
- Η γεωχημεία της ευρύτερης περιοχής με την εκτεταμένη παρουσία θειούχων ορυκτών.
- Η ταπείνωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα κατά την πρόοδο των μεταλλευτικών έργων και η επέκταση της μη κορεσμένης ζώνης όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες.

Σχετικά με την τελευταία παράμετρο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε περιοχές οι οποίες βρίσκονται κάτω από τη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα, δεν λαμβάνει χώρα οξειδωση των θειούχων ενώσεων διότι επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (έλλειψη οξυγόνου). Επομένως, σε υπόγειες εκμεταλλεύσεις, οι οποίες βρίσκονται κάτω από τη στάθμη της θάλασσας, η οξειδωση των θειούχων και η παραγωγή όξινων νερών μπορεί να ανασταλεί πλήρως μετά την παύση των εργασιών όταν αφεθούν τα νερά να πλημμυρίσουν τα υπόγεια έργα και δημιουργηθούν εκ νέου αναερόβιες συνθήκες.

Στο Μεταλλείο του Μαντέμ Λάκκου οι εργασίες εκμετάλλευσης περατώθηκαν στο 2002, και όλες οι εξοφλημένες περιοχές που βρίσκονται κάτω από το επίπεδο της στοάς +63 (+5, -55, -115) έχουν πλημμυρίσει και έχουν δημιουργηθεί αναερόβιες συνθήκες οπότε τα νερά αυτά αναμένεται να είναι αλκαλικά. Ωστόσο ένα μεγάλο μέρος των εξοφλημένων περιοχών και συγκεκριμένα το σύνολο των περιοχών που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο της στοάς +63 (+216, +173, +125 και +63 ΒΔ) παραμένει σε αερόβιες συνθήκες με αποτέλεσμα την παράταση του φαινομένου της όξινης απορροής και την παραγωγή όξινων νερών.

Οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων είναι μεγαλύτερες των περιβαλλοντικών ορίων που έχουν τεθεί για τη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο), και ως εκ τούτου απαιτείται κατεργασία πριν την διάθεσή τους (βλ. **Σχήμα 4-16(β) έως (ι)**). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν συστηματικές υπερβάσεις (συχνότητα υπερβάσεων >95%) στην συγκέντρωση για τον ολικό Σίδηρο (Fe ολικό), το διαλελυμένο Μαγγάνιο (Mn διαλ), τον διαλελυμένο Ψευδάργυρο (Zn διαλ) και το διαλελυμένο Κάδμιο (Cd διαλ.). Επίσης, σημαντικές υπερβάσεις (συχνότητα υπερβάσεων >80%) παρατηρήθηκαν για την συγκέντρωση του διαλελυμένου Μολύβδου (Pb διαλ) και των αιωρούμενων σωματιδίων (TSS). Τέλος, σημειώθηκαν περιστασιακές υπερβάσεις για τον διαλελυμένο Χαλκό (Cu διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 54%), και το διαλελυμένο Αρσενικό (As διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 31%).

Οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων είναι μεγαλύτερες και των Μέγιστων Ετήσιων Συγκεντρώσεων - τιμών στόχων που έχουν τεθεί για τα επιφανειακά νερά - αποδέκτες με την ΚΥΑ 51354/2010 (Τιμή Στόχος ΜΕΣ), βλ. **Σχήμα 4-16(στ), 4-16(ζ) και 4-16(ι)**. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν συστηματικές υπερβάσεις στην συγκέντρωση του διαλελυμένου Καδμίου (Cd διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 99%) και του διαλελυμένου Μολύβδου (Pb διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 95%), ενώ σημειώθηκαν σημαντικές υπερβάσεις και στη συγκέντρωση του διαλελυμένου Νικελίου (Ni διαλ, συχνότητα υπερβάσεων 78%).

Τέλος, καταγράφονται συστηματικές υπερβάσεις κάθε χρόνο των Ετήσιων Μέσων Συγκεντρώσεων - τιμών στόχων που έχουν τεθεί για τα επιφανειακά νερά – αποδέκτες με την ΚΥΑ 51354/2010 (Τιμή Στόχος ΕΜΣ) σε  $As_{ολικό}$ ,  $Cd_{διαλελυμένο}$ ,  $Cu_{ολικό}$ ,  $Pb_{διαλελυμένο}$ ,  $Zn_{ολικό}$  και  $Ni_{διαλελυμένο}$  (βλ. **Σχήμα 4-17**).

## 4.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ

### 4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα Μεταλλεία Κασσάνδρας βρίσκονται στο Υδατικό Διαμέρισμα (ΥΔ) Κεντρικής Μακεδονίας (EL10), σε ποσοστό 100%, με έκταση 10.163,38 m<sup>2</sup> και ανήκει στην Λεκάνη Απορροής Ποταμού (ΛΑΠ) EL1005: Χαλκιδική, σε ποσοστό 100% με έκταση 5.541,93 km<sup>2</sup>. Σημειώνεται ότι η ευρύτερη περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας χωροθετείται εντός δύο ΛΑΠ: της Χαλκιδικής και της Άθω (με κωδικό EL1043 και έκταση 239,26 km<sup>2</sup>). Το σύνολο των υδατικών συστημάτων (ΥΣ) της περιοχής και η σύγκριση τους με το σύνολο του ΥΔ Κεντρικής Μακεδονίας, συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακα 4-13).

Πίνακα 4-13: Αριθμός Επιφανειακών ΥΣ στο ΥΔ Κεντρικής Μακεδονίας (EL10) ανά ΛΑΠ

Τύπος ΥΣ	ΛΑΠ ευρύτερης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας		Σύνολο ΥΔ
	ΛΑΠ Χαλκιδικής (EL1005)	ΛΑΠ Άθω (EL1043)	
Ποτάμια ΥΣ	53	-	104
Λιμναία ΥΣ	3	-	6
Μεταβατικά ΥΣ	2	-	3
Παράκτια ΥΣ	9	2	11
<b>Σύνολο ΥΣ</b>	<b>67</b>	<b>2</b>	<b>124</b>

Για το Υδατικό Διαμέρισμα της Κεντρικής Μακεδονίας έχει εκπονηθεί Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ, κατ' εφαρμογή του Νόμου 3199/2003 και του Π.Δ. 51/2007 και έχει εγκριθεί με την Απόφαση 106 της Εθνικής Επιτροπής Υδάτων (ΦΕΚ 182/Β/31-01-2014). Επιπροσθέτως, έχει εγκριθεί και η 1<sup>η</sup> Αναθεώρηση του Σχεδίου Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Κεντρικής Μακεδονίας και της αντίστοιχης Στρατηγικής Μελέτης Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων με την Απόφαση 905 της Εθνικής Επιτροπής Υδάτων (ΦΕΚ 4675/Β/29-12-2017) ενώ έχει αναρτηθεί προς διαβούλευση το προσχέδιο της 2<sup>ης</sup> Αναθεώρησης του ΣΔΛΑΠ ΥΔ(EL10)<sup>1</sup>.

### 4.3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΕΚΑΝΩΝ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΩΝ

#### 4.3.2.1 ΛΑΠ Χαλκιδικής (EL1005)

Η ΛΑΠ Χαλκιδικής (EL1005), η οποία διοικητικά υπάγεται στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, είναι η μεγαλύτερη ΛΑΠ του ΥΔ EL10, αποτελείται από τις λεκάνες απορροής των λιμνών Βόλβη και Λαγκαδά (Κορώνεια), την τεχνητή λίμνη Μαυρούδας, των ποταμών Ανθεμούντα και Χαβρία, τις υδρολογικές λεκάνες του Πολεοδομικού Συγκροτήματος Θεσσαλονίκης και περί αυτού, καθώς και άλλες μικρότερες υπολεκάνες της ΠΕ Χαλκιδικής. Εκτείνεται από το κέντρο σχεδόν του ΥΔ έως το νότιο-ανατολικό τμήμα του, στο δυτικό και κεντρικό ακρωτήριο της Χαλκιδικής. Στο βόρειο τμήμα του βρίσκεται ο ορεινός όγκος Βερτίσκος και στο κεντρικό τμήμα του απαντώνται οι ορεινοί όγκοι του Χορτιάτη και του Χολομώντα. Μεταξύ των προαναφερθέντων ορεινών όγκων, όπως και νότια αυτών, μέχρι τα ακρωτήρια της Χαλκιδικής απλώνονται πεδινές εκτάσεις. Τα ακρωτήρια Κασσάνδρας και Σιθωνίας εμφανίζουν έντονο ανάγλυφο, με εντονότερο αυτό του ακρωτηρίου της Σιθωνίας, όπου εμφανίζονται και τα υψηλότερα υψόμετρα. Έτσι, από τη συνολική έκταση της ΛΑΠ, ποσοστό 27% έχει υψόμετρο κάτω από 100m, 20% έχει υψόμετρο 100-200 m, 14% έχει υψόμετρο 200-300 m και το υπόλοιπο 39% έχει μεγαλύτερο υψόμετρο, ενώ το μέσο υψόμετρο της ΛΑΠ είναι περίπου 275 m. Η συνολική προσφορά νερού στη ΛΑΠ ανέρχεται σε 653x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> <http://wfdver.ypeka.gr/el/project/consultation-el10-13-2revision-draft-manag-plans-gr-v01/>

#### 4.3.2.2 ΛΑΠ Αθω (EL1043)

Η ΛΑΠ Αθω (EL1043), είναι η μικρότερη σε έκταση ΛΑΠ του ΥΔ EL10 και αποτελεί το βορειοανατολικό τμήμα της ομώνυμης χερσονήσου, της ανατολικότερης από τις τρεις χερσονήσους της Χαλκιδικής. Βρέχεται ΒΑ από τον κόλπο Ορφανού (Στρυμωνικό). Το έδαφος της χερσονήσου του Αθω είναι ορεινό και δυσπρόσιτο. Το σχήμα της χερσονήσου είναι στενό και επίμηκες, με απόκρημνες ακτές, χωρίς φυσικά λιμάνια. Έτσι, από τη συνολική έκταση της ΛΑΠ το 37% έχει υψόμετρο κάτω από 100 m, 24% έχει υψόμετρο 100-200 m, 16% έχει υψόμετρο 200-300m και το υπόλοιπο 23% έχει μεγαλύτερο υψόμετρο, ενώ το μέσο υψόμετρο της ΛΑΠ είναι 220 m, περίπου. Η συνολική προσφορά νερού στη ΛΑΠ ανέρχεται σε  $58 \times 10^6 \text{ m}^3$ .

#### 4.3.3 ΠΟΤΑΜΙΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Οι Πίνακες 4-14 και 4-15 που ακολουθούν δίνουν περιγραφικά στοιχεία των επιφανειακών υδατικών συστημάτων (ΥΣ) που βρίσκονται εντός της ευρύτερης και της άμεσης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας, αντίστοιχα (βλ. και Σχήμα 4-18). Σημειώνεται, επίσης, ότι μόνο το ποτάμιο υδατικό σύστημα EL1005R000100021N «Μαύρος Λάκκος» διέρχεται από την περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας.

**Πίνακας 4-14:** Συνοπτικά στοιχεία περιγραφής ποτάμιων υδατικών συστημάτων ευρύτερης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας

Κωδικός ποτάμιου υδατικού συστήματος	Ονομασία ποτάμιου υδατικού συστήματος	Μήκος (km)	Άμεση λεκάνη απορροής (km <sup>2</sup> )	Μέση ετήσια απορροή (hm <sup>3</sup> )	Οικολογική κατάσταση	Χημική κατάσταση	Συνολική κατάσταση
EL1005R000100021N	Μαύρος Λάκκος	5,57	47,38	7,5	Καλή	Άγνωστη	Άγνωστη
EL1005R000300022N	Μπασδέκης	3,74	29,83	4,73	Μέτρια	Άγνωστη	Άγνωστη
EL1005R000500023N	Ασπρόλακκας	9,79	92,27	16,73	Καλή	Άγνωστη	Άγνωστη
EL1005R000700024N	Πετρένιο	9,55	50,74	6,34	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R003106051N	Ξινονέρι	10,19	65,51	12,14	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R003108052N	Χαβρίας	10,18	29,3	5,44	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R003111047N	Χαβρίας	8,29	69,73	12,93	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R003110053N	Χαβρίας	4,80	14,34	2,66	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R003109046N	Χαβρίας	3,67	5,68	15,59	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R003107045N	Χαβρίας	11,51	28,13	26,25	Μέτρια	Καλή	Μέτρια
EL1005R000206216N	Χολομώντας	10,38	46,44	4,6	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R000206115N	Βαρβάρας Ρ.	19,44	72,83	7,21	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R000204011N	Ασπρόπετρα	8,94	45,74	4,53	Καλή	Καλή	Καλή
EL1005R000206014N	Κουτσιακάρλη Ρ.	8,82	33,29	3,29	Καλή	Καλή	Καλή

**Πίνακας 4-15:** Μήκος ποτάμιων υδατικών συστημάτων άμεσης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας

Κωδικός ποτάμιου υδατικού συστήματος	Όνομασία ποτάμιου υδατικού συστήματος	Μήκος (km)
EL1005R000100021N	Μαύρος Λάκκος	5,18
EL1005R000300022N	Μπασδέκης	3,72
EL1005R000500023N	Ασπρόλακκας	3,62



**Σχήμα 4-18:** Απεικόνιση λεκανών απορροής άμεσης περιοχής Μεταλλείων Κασσάνδρας με ρέματα

#### 4.3.4 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

##### 4.3.4.1 Μέτρηση απορροών ποτάμιων υδάτων

Στο πλαίσιο του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης που υλοποιείται στην περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας, έχουν εγκατασταθεί από το 2016 σταθμοί παρακολούθησης των απορροών των επιφανειακών υδάτων στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας και Μαύρων Πετρών<sup>2</sup>. Συγκεκριμένα, βρίσκονται σε πλήρη λειτουργία δεκαεπτά (17) σταθμοί παρακολούθησης, οι οποίοι παρέχουν καταγραφές των ποσοτικών χαρακτηριστικών και της χημικής ποιότητας των επιφανειακών υδάτων και παρατίθενται στον επόμενο πίνακα (**Πίνακας 4-16**). Όσον αφορά τις Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Σκουριών, ο **Πίνακας 4-16** δίδει τα σημεία των σταθμών παρακολούθησης, οι οποίοι παρέχουν καταγραφές της χημικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων. Στις θέσεις των εν λόγω σταθμών, γίνεται και μέτρηση της παροχής σε μηνιαία βάση.

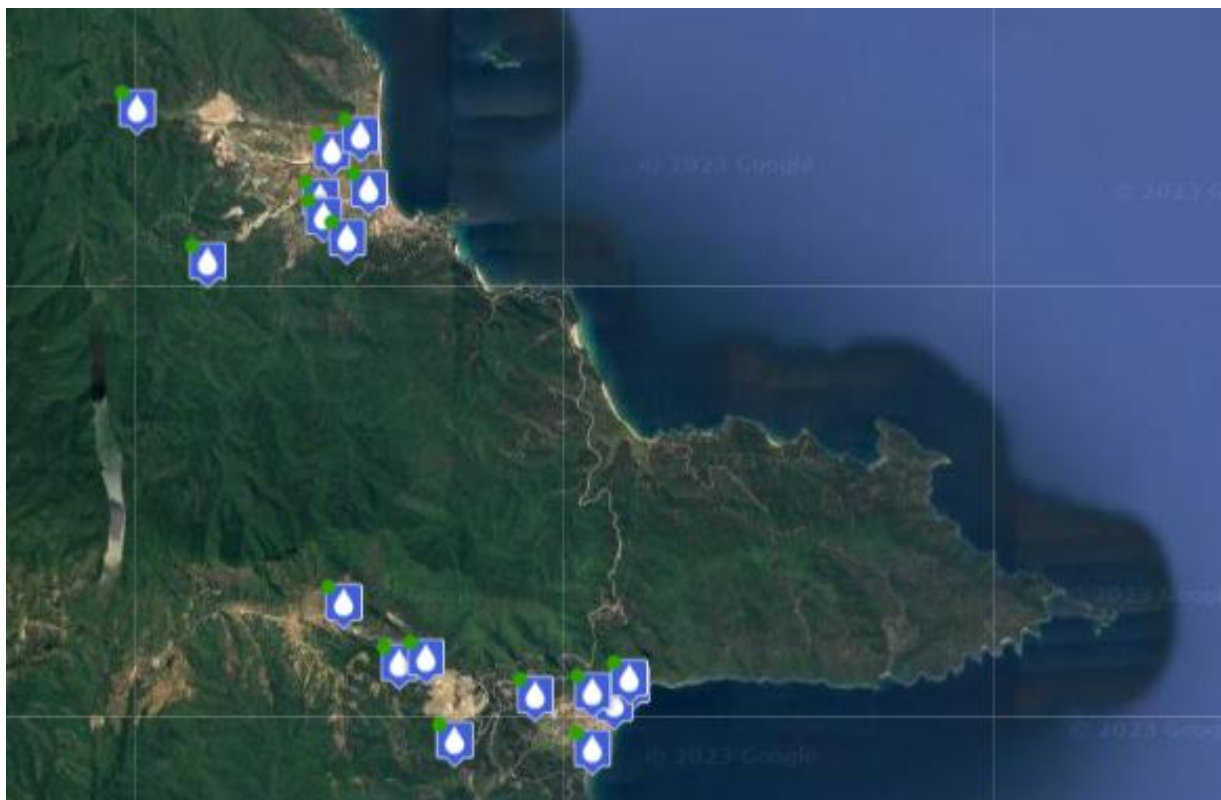
Στα **Σχήματα 4-19** και **4-20** δίνεται η σχετική θέση των σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής και ποιότητας των επιφανειακών υδάτων, αντίστοιχα.

<sup>2</sup> Πρόγραμμα Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης | Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. (hellas-gold.com)

**Πίνακας 4-16:** Θέσεις παρακολούθησης των επιφανειακών υδάτων της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας

A/A	Κωδικός θέσης	Περιγραφή
<b>Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας</b>		
<b>Ρέμα Μαυρόλακκα</b>		
1	OSW01	Ανάντη εγκαταστάσεων
2	OSW02	Ανάντη συμβολής με ρέμα Ξηρόλακκα
<b>Ρέμα Μπασδέκη</b>		
3	OSW11	Ανάντη ζώνης διηθήσης
4	OSW12	Ανάντη συμβολής με ρέμα Μπαζίνα
5	OSW13	Εκβολές
<b>Ρέμα Μπαζίνα</b>		
6	OSW21	Ανάντη συμβολής με ρέμα Μπασδέκη
<b>Ρέμα Πετρόλακκας</b>		
7	OSW31	Τελική απορροή
<b>Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Στρατωνίου - Μαύρων Πετρών</b>		
<b>Ρέμα Κοκκινόλακκα</b>		
8	MSW01	Κοκκινόλακκας ανάντη μεταλλευτικών εγκαταστάσεων
9	MSW02	Ανάντη συμβολής με ρέμα Βαθύλακκα
10	MSW11	Ρέμα Βαθύλακκα πριν την συμβολή του με το ρέμα Κοκκινόλακκα
11	MSW03	Κοκκινόλακκας 200 m κατάντη σήραγγας εκτροπής του ρέματος
<b>Ρέμα Καρβουνόσκαλας</b>		
12	MSW21	Ανάντη εργοταξιακού δρόμου
13	MSW22	Τελική απορροή ρέματος Καρβουνόσκαλας
<b>Ρέμα Αργυρώς</b>		
14	MSW31	Ανάντη εγκαταστάσεων εργοστασίου εμπλουτισμού
15	MSW32	Τελική απορροή ρέματος Αργυρώς
<b>Ρέμα Πόρτο</b>		
16	MSW41	Ανάντη εγκαταστάσεων εργοστασίου εμπλουτισμού
17	MSW42	Τελική απορροή ρέματος Πόρτο
<b>Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Σκουριών</b>		
<b>Ρέμα Τσαρκιάς</b>		
18	SSW01	Ανάντη συμβολής με Λοτσάνικο Λάκκο
<b>Ρέμα Λοτσάνικο</b>		
19	SSW11	Ανάντη χώρου απόθεσης Λοτσάνικου 1
20	SSW12	Ανάντη χώρου απόθεσης Λοτσάνικου 2
21	SSW13	Ανάντη χώρου απόθεσης Λοτσάνικου 3
22	SSW14	Κατάντη χώρου απόθεσης Λοτσάνικου
<b>Ρέμα Καρατζάς</b>		
23	SSW22	Ανάντη χώρου απόθεσης Καραντζά 2
24	SSW23	Ανάντη χώρου απόθεσης Καραντζά 3
25	SSW24	Κατάντη χώρου απόθεσης Καραντζά
<b>Ρέμα Καρόλακκα</b>		
26	SSW02	Κατάντη συμβολής με Καρατζά Λάκκο
27	SSW03	Ανάντη συμβολής με ρέμα Εκκλησιαστικού Μύλου
<b>Ρέμα Εκκλησιαστικός Μύλος</b>		
28	SSW31	Ανάντη συμβολής με ρέμα Ασπρόλακκα
<b>Ρέμα Ασπρόλακκα</b>		
29	SSW04	Κατάντη συμβολής με ρέμα Εκκλησιαστικού Μύλου
30	SSW05	Ανάντη συμβολής με ρέμα Κοκκινόλακκα
31	SSW06	Τελική Απορροή Ρέματος
<b>Ρέμα Κοκκινόλακκα</b>		
32	MSW04	Ανάντη συμβολής με ρέμα Ασπρόλακκα





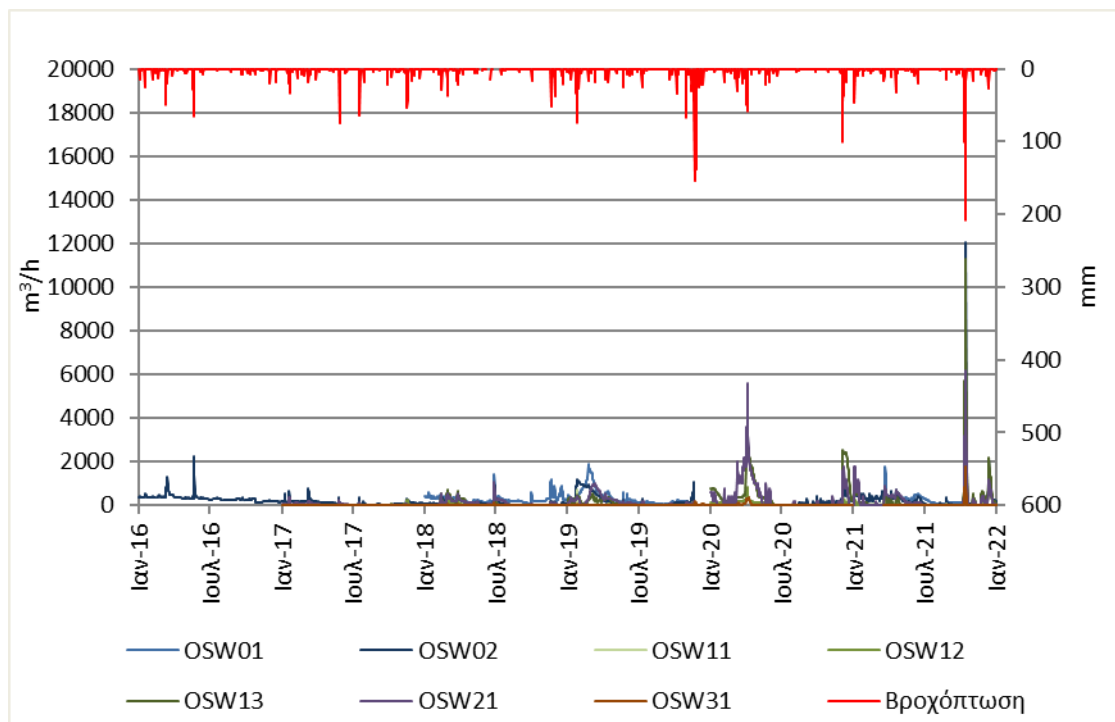
**Σχήμα 4-19:** Θέσεις σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής επιφανειακών υδάτων στην περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας και Μαύρων Πετρών-Στρατωνίου



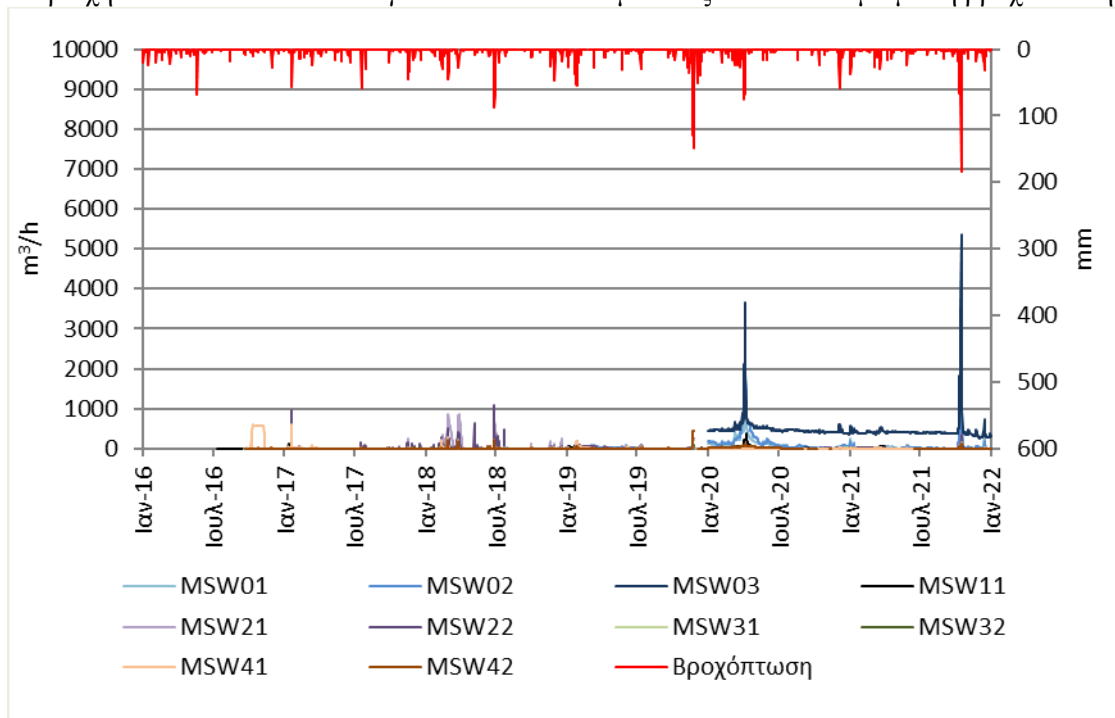
**Σχήμα 4-20:** Θέσεις παρακολούθησης της χημικής ποιότητας των επιφανειακών υδάτων στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των παροχών που καταγράφηκαν την περίοδο 2016 - 2021 δίνονται στην ιστοσελίδα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και συνοψίζονται στο **Παράρτημα IV.7**.

Στα **Σχήματα 4-21 και 4-22** απεικονίζεται η μέση μηνιαία παροχή των σταθμών παρακολούθησης των απορροών των επιφανειακών υδάτων στην ευρύτερη περιοχή των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας και Μαύρων Πετρών, αντίστοιχα, για την περίοδο 2016-2021.



**Σχήμα 4-21:** Καταγραφές σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής επιφανειακών υδάτων στην περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας σε συνδυασμό με τη βροχόπτωση



**Σχήμα 4-22:** Καταγραφές σταθμών συνεχούς παρακολούθησης παροχής επιφανειακών υδάτων στην περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Στρατωνίου - Μαύρων Πετρών σε συνδυασμό με τη βροχόπτωση

#### 4.3.4.2 Παρακολούθηση φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας ποτάμιων υδάτων

Στο πλαίσιο του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης που υλοποιείται στα Μεταλλεία Κασσάνδρας, μεταξύ άλλων παρακολουθείται και η ποιότητα των συστημάτων ποτάμιων υδάτων της ευρύτερης περιοχής ως προς τις φυσικοχημικές τους παραμέτρους. Για το σκοπό αυτό, σε μηνιαία βάση εκτός από υδρομέτρηση, λαμβάνεται και δείγμα νερού στο οποίο γίνονται μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων και πλήρεις χημικές αναλύσεις και συγκρίνονται με τα όρια της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής 96400/1985 (ΦΕΚ 573/Β'/24.9.1985) και τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (Κ.Υ.Α. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010 [ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010]) όπως αυτά έχουν τροποποιηθεί και ισχύουν (Κ.Υ.Α. 170766/2016 [ΦΕΚ 69/Β'/22.1.2016]). Τα αναλυτικά διαθέσιμα αποτελέσματα των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 1997-2021 δίνονται στην ιστοσελίδα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και συνοψίζονται στους πίνακες του **Παραρτήματος IV.8**. Τα κυριότερα συμπεράσματα δίνονται στις ενότητες που ακολουθούν.

##### Μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας

Με βάση τα στοιχεία ποιότητας των επιφανειακών νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας που καταγράφηκαν την περίοδο 1997-2021, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ποιότητα των νερών του ρέματος του Μαυρόλακκα, σε όλη τη διαδρομή του από τις πηγές του μέχρι και τις εκβολές του στον Στρυμονικό κόλπο, καθ' όλη τη διάρκεια του έτους 2021 πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση της Ν.Α.Χ. 96400/85. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το pH στον σταθμό παρακολούθησης που βρίσκεται ανάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων, όπου μετρήθηκαν περιστασιακά οριακές υπερβάσεις του άνω ορίου του.

Επιπροσθέτως, η ποιότητα των νερών του ρέματος Μαυρόλακκα πληροί συστηματικά και όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας νερών χειμάρρων Χαλκιδικής για κολύμβηση της Ν.Α.Χ. 96400/85, παρόλο που ο Μαυρόλακκας δεν χρησιμοποιείται για κολύμβηση, με εξαίρεση μία οριακή υπέρβαση  $Fe_{ολικού}$  στη δειγματοληψία Δεκεμβρίου 2021 στα ανάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων. Με τις υπό εξέλιξη εργασίες απομάκρυνσης, καθαρισμού και αποκατάστασης όλων των παλαιών αποθέσεων (χώρος απόθεσης παλαιών τελμάτων, κλπ.) που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας, αλλά και με την ολοκλήρωση των ανάλογων εργασιών π.χ. για τους παλαιούς σωρούς αρσενοπυρίτη, καταγράφεται ήδη σημαντική βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδατικών πόρων της περιοχής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά το έτος 2021 εξακολουθούν να μην εμφανίζονται οι συστηματικές και διαχρονικές αυξημένες συγκεντρώσεις των στοιχείων Mn και Zn που μετρούνταν τα προηγούμενα χρόνια στα κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων.

Τέλος, συγκρίνοντας την ποιότητα του ρέματος Μαυρόλακκα με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016 προκύπτει ότι δεν καταγράφονται υπερβάσεις των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ). Επιπλέον, δεν καταγράφονται υπερβάσεις ούτε της οριακής τιμής της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης (ΕΜΣ), αλλά ούτε και των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Ομοίως, η ποιότητα του ρέματος Μπασδέκη, πληροί τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση της Ν.Α.Χ. 96400/85, διαχρονικά τόσο στις πηγές του, όσο και στις εκβολές του.

Συγκρίνοντας την ποιότητα του ρέματος Μπασδέκη με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016 προκύπτει ότι δεν καταγράφονται υπερβάσεις των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ). Όσον αφορά την ετήσια μέση συγκέντρωση (ΕΜΣ), παρατηρείται το 2021 υπέρβαση στα ανάντη της συμβολής με Μπαξίνα μόνο για το στοιχείο ολικό As, με τη συγκέντρωσή του να βαίνει μειούμενη με την πάροδο των ετών. Τέλος, δεν παρατηρείται υπέρβαση των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Η ποιότητα του ρέματος Μπαζίνα, πληροί τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση της Ν.Α.Χ. 96400/85 διαχρονικά. Εξαιρέση αποτελεί το pH, το οποίο εμφανίζει το 2021 οριακές υπερβάσεις του άνω ορίου, στο ύψος του επαρχιακού δρόμου Σταυρού-Ουρανούπολης, θέση που δεν σχετίζεται με τη μεταλλευτική δραστηριότητα.

Συγκρίνοντας την ποιότητα του ρέματος Μπαζίνα με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016 δεν καταγράφονται υπερβάσεις των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ). Όσον αφορά την ετήσια μέση συγκέντρωση (ΕΜΣ), παρατηρείται εξάλειψη της διαχρονικής συστηματικής υπέρβασης για το στοιχείο ολικό As, το οποίο τα τελευταία 2 έτη (2020 – 2021) παρουσιάζει συγκεντρώσεις συστηματικά μικρότερες του θεσμοθετημένου ορίου. Τέλος, δεν παρατηρείται υπέρβαση των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Η ποιότητα του ρέματος Πετρόλακκας, όποτε είχε παροχή, πληροί τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση της Ν.Α.Χ. 96400/85.

Συγκρίνοντας την ποιότητα του ρέματος Πετρόλακκας με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, δεν παρατηρούνται υπερβάσεις τόσο των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ), όσο και της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης (ΕΜΣ), αλλά και των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Τέλος, όσον αφορά τα ρέμα Ξηρόλακκα, ήταν ξηρό σε όλες τις προγραμματισμένες ημερομηνίες δειγματοληψίας.

#### Μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Μαύρων Πετρών - Στρατωνίου

Με βάση τα στοιχεία ποιότητας των επιφανειακών νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Στρατωνίου - Μαύρων Πετρών που καταγράφηκαν την περίοδο 1997-2021, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ποιότητα των νερών του ρέματος του Κοκκινόλακκα, σε όλη τη διαδρομή του από τις πηγές του μέχρι και τη συμβολή του με το ρέμα Ασπρόλακκα, καθ' όλη τη διάρκεια του έτους 2021 πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών της Ν.Α.Χ. 96400/85, με εξαίρεση μία υπέρβαση του άνω ορίου του pH στη δειγματοληψία Οκτωβρίου 2021 στη θέση MSW03. Αξιοσημείωτο είναι ότι το στοιχείο/παράμετρος Mn, το οποίο εμφάνιζε διαχρονικά και συστηματικά αυξημένη συγκέντρωση στα κατάντη των παλαιών χώρων απόθεσης στερεών καταλοίπων (θέση δειγματοληψίας MSW03), καθ' όλη τη διάρκεια και του 2021 παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερες τιμές από το θεσμοθετημένο όριο, το οποίο αποτελεί δείκτη σταδιακής βελτίωσης του ρέματος. Με την ολοκλήρωση του ελεγχόμενου νέου χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα, οι ως άνω πηγές ρύπανσης (παλαιές αποθέσεις) απομακρύνονται και τοποθετούνται με ασφάλεια εντός του νέου χώρου, με αποτέλεσμα στο μέλλον να αναμένεται οι συγκεντρώσεις όλων ανεξαιρέτως των στοιχείων να είναι μικρότερες των οριακών τιμών.

Συγκρίνοντας την ποιότητα του ρέματος Κοκκινόλακκα με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016 προκύπτει ότι όσον αφορά τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις (ΜΕΣ), παρατηρούνται το 2021 περιστασιακά υψηλές τιμές για το διαλελυμένο Cd στη θέση MSW02 εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων. Όσον αφορά την ετήσια μέση συγκέντρωση (ΕΜΣ), καταγράφεται το 2021 υπέρβαση As στα ανάντη και εκτός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων (MSW01) και υπερβάσεις As, Zn και διαλελυμένου Cd στον επόμενο σταθμό μέτρησης που βρίσκεται εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων (MSW02), ενώ στους δύο επόμενους σταθμούς που βρίσκονται εντός και κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων δεν παρατηρείται καμία υπέρβαση. Είναι αξιοσημείωτο ότι όλες οι υπερβάσεις κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα, βαίνουν μειούμενες με την πάροδο των ετών, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην κατασκευή του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα και των έργων αποκατάστασης στην περιοχή. Τέλος, δεν παρατηρείται υπέρβαση των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Όσον αφορά το ρέμα του Βαθύλακκα, ήταν ξηρό στις προγραμματισμένες ημερομηνίες δειγματοληψίας.

- Το ρέμα της Καρβουνόσκαλας το οποίο κατά το έτος 2021, στις προγραμματισμένες ημερομηνίες δειγματοληψιών, είχε νερό μόνο κατάντη κατά το 1<sup>ο</sup> τρίμηνο του έτους, πληροί τα όρια της Ν.Α.Χ. 96400/85.

Συγκρίνοντας τις διαθέσιμες μετρήσεις του κατάντη για το 2021 με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, δεν παρατηρούνται υπερβάσεις τόσο των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ), όσο και της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης (ΕΜΣ), αλλά και των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Το ρέμα της Αργυρώς καθ' όλη τη διάρκεια του έτους 2021, είχε παροχή μόνο στα ανάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων (σταθμός παρακολούθησης MSW31) κατά τις προγραμματισμένες ημερομηνίες δειγματοληψίας, όπου παρουσιάζονται υπερβάσεις ως προς τα θεσμοθετημένα όρια της Ν.Α.Χ. 96400/85. Συγκεκριμένα καταγράφηκαν αυξημένες τιμές των στοιχείων/παραμέτρων pH, Zn, Mn, Cd, Pb, και Cu.

Συγκρίνοντας με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, τα στοιχεία Cd, Ni και Pb εμφανίζουν στα ανάντη διαχρονικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις (ΜΕΣ). Σε σύγκριση με τις ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ), εμφανίζονται υπερβάσεις για τα περισσότερα στοιχεία Pb, Zn, Cd, κλπ. Όσο αφορά τις βιοδιαθέσιμες τιμές Pb και Ni παρατηρείται επίσης υπέρβαση στις συγκεντρώσεις τους.

- Τέλος, στο ρέμα του Πόρτο στα κατάντη, όταν υπήρχε παροχή, οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων ήταν μικρότερες των οριακών τιμών της Ν.Α.Χ. 96400/1985.

Συγκρίνοντας με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, δεν παρατηρούνται υπερβάσεις τόσο των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ), όσο και της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης (ΕΜΣ) όλων των στοιχείων πλην του Cd. Όσο αφορά τις βιοδιαθέσιμες τιμές Pb και Ni δεν παρατηρείται υπέρβαση στις συγκεντρώσεις τους.

#### Μεταλλευτικές εγκαταστάσεις Σκουριών

Με βάση τα στοιχεία ποιότητας των επιφανειακών νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών που καταγράφηκαν την περίοδο 1997-2021, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ποιότητα των δύο κλάδων του ρέματος του Τσαρκιά, Καρατζάς Λάκκος και Λοτσάνικος Λάκκος, τόσο ανάντη όσο και κατάντη, πληροί τα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής της Ν.Α.Χ. 96400/85.

Συγκρίνοντας με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, δεν παρατηρούνται υπερβάσεις τόσο των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ), όσο και της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης (ΕΜΣ), αλλά και των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Η ποιότητα των νερών του ρέματος Τσαρκιάς-Καρόλακκας-Ασπρόλακκας, σε όλη τη διαδρομή του έως και τις εκβολές του στον κόλπο Ιερισσού, διαχρονικά, πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών της Ν.Α.Χ. 96400/85, με εξαίρεση μία οριακή υπέρβαση του άνω ορίου του pH στη θέση SSW01 το 2021 ανάντη των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών.

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από την σύγκριση με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, σε σχέση με τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση (ΜΕΣ). Από την σύγκριση με τις ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ), καταγράφηκε το 2021 υψηλή τιμή για το As στη θέση SSW01 ανάντη των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών (στον Τσαρκιά Λάκκο, ανάντη της συμβολής του με τα ρέματα Καρατζά Λάκκου και Λοτσάνικου). Επιπροσθέτως, δεν παρατηρείται υπέρβαση των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

- Τέλος, η ποιότητα του ρέματος του Εκκλησιαστικού Μύλου ο οποίος βρίσκεται εκτός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων και σε διαφορετική υδρολογική λεκάνη, πληροί τα θεσμοθετημένα όρια της Ν.Α.Χ. 96400/85 διαχρονικά.

Σε σύγκριση με την Υ.Α. Η.Π. 51354/2010 και την τροποποίησή της Υ.Α. οικ. 170766/2016, δεν παρατηρούνται υπερβάσεις τόσο των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ), όσο και της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης (ΕΜΣ), αλλά και των βιοδιαθέσιμων τιμών Pb και Ni.

#### 4.4 ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ

##### 4.4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Στις παραγράφους που ακολουθούν δίνονται περιγραφικά στοιχεία για τα Υπόγεια Υδατικά Συστήματα της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας.

- Το κοκκώδες Υπόγειο Υδατικό Σύστημα Ολυμπιάδας (ΥΥΣ Ολυμπιάδας - EL1000140) βρίσκεται στη λεκάνη απορροής του ποταμού της Χαλκιδικής (ΛΑΠ EL05) και ανήκει συνολικά στο Υδατικό Διαμέρισμα της Κεντρικής Μακεδονίας (EL10). Έχει έκταση 4,39 km<sup>2</sup>. Περιβάλλεται από το ρωγματικό υποσύστημα Ολυμπιάδας (EL1000192) και το ανατολικό του τμήμα είναι ανοικτό προς την θάλασσα. Υδρογεωλογικά χαρακτηρίζεται από έναν φρεάτιο υδροφόρο ορίζοντα ο οποίος μεταπίπτει στα βαθύτερα στρώματα σε υπό πίεση λόγω των εναλλαγών των υδροπερατών σχηματισμών με τα αδιαπέρατα αργιλικά στρώματα. Με βάση το ΣΔΛΑΠ και το ΙΓΜΕ (2010), εντοπίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις Mn και Fe που οφείλονται σε πρωτογενή αίτια - φυσικό υπόβαθρο. Συσχετίζεται με τα υδατορέματα Μαυρόλακκας και Μπασδέκη. Στο υδατόρεμα Μαυρόλακκα απορρίπτονται τα νερά του μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά από κατεργασία.
- Το Ρωγματικό Υδατικό Σύστημα Χολομώντα – Ωραιοκάστρου (ΥΥΣ Χολομώντα - Ωραιοκάστρου - EL1000190) βρίσκεται στη λεκάνη απορροής του ποταμού της Χαλκιδικής (ΛΑΠ EL1005) και ανήκει στο Υδατικό Διαμέρισμα της Κεντρικής Μακεδονίας (EL10). Διακρίνεται στα παρακάτω τρία υποσυστήματα:
  - Υποσύστημα Σκουριών με κωδικό EL1000191: Εντός του υποσυστήματος χωροθετούνται δύο μεταλλεία: το μεταλλείο Σκουριών και το μεταλλείο Μαύρων Πετρών – Μαντέμ Λάκκου. Αναπτύσσεται ένας ελεύθερος υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας ο οποίος εντοπίζεται στην επιφάνεια επαφής των υπερκείμενων χαλαρών σχηματισμών και του υποκείμενου υγιούς βραχώδους υποβάθρου και ένας υπό πίεση ή μερικώς υπό πίεση υπόγειος υδροφόρος, ο οποίος αναπτύσσεται εντός του υγιούς βραχώδους υποβάθρου.
  - Υποσύστημα Ολυμπιάδας με κωδικό EL1000192: Δομείται από τους σχηματισμούς της σειράς Κερδυλλίων, οι οποίοι αποτελούνται από βιοτικούς γνευσίους, αμφιβολιτικούς γνευσίους, μικροκλινικούς γνευσίους και μάρμαρα. Η σημαντικότερη εμφάνιση μαρμάρου είναι αυτή στην περιοχή του μεταλλείου Ολυμπιάδας, όπου αναπτύσσεται το κοίτασμα θειούχων βασικών μετάλλων και χρυσού (εντοπίζεται στην ανώτερη επαφή του μαρμάρου και υπερκείμενου βιοτιτικού γνευσίου). Αναπτύσσονται ένας ελεύθερος υδροφόρος ορίζοντας, ο οποίος εντοπίζεται στην επιφάνεια επαφής των υπερκείμενων χαλαρών σχηματισμών, ένας υπό πίεση υδροφορέας στους υγιείς γνευσίους και ένας (βαθύς) καρστικός υδροφόρος ορίζοντας στους ορίζοντες των μαρμάρων. Με βάση το ΣΔΛΑΠ, εντοπίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις As και Pb που οφείλονται σε πρωτογενή αίτια - φυσικό υπόβαθρο (γηγενής προέλευση). Η ποιοτική (χημική) κατάσταση του υποσυστήματος Ολυμπιάδας χαρακτηρίζεται καλή.
  - Υποσύστημα Χολομώντα - Ωραιοκάστρου με κωδικό EL1000193: Η ποιοτική (χημική) κατάσταση του υποσυστήματος Χολομώντα – Ωραιοκάστρου με βάση το ΣΔΛΑΠ χαρακτηρίζεται καλή.
- Το κοκκώδες Υπόγειο Υδατικό Σύστημα Ασπρόλακκα (ΥΥΣ Ασπρόλακκα - EL1000130), περιβάλλεται από το ρωγματικό υποσύστημα Σκουριών (EL1000191) ενώ το ανατολικό του τμήμα είναι ανοικτό προς τη θάλασσα. Το σύστημα διακρίνεται σε δύο υποσυστήματα:
  - Υποσύστημα Ασπρόλακκα με κωδικό EL1000131: Το κοκκώδες αυτό υποσύστημα αναπτύσσεται εντός των σύγχρονων ποτάμιων και παράκτιων αποθέσεων, οι οποίες

καλύπτουν την ευρύτερη κοίτη των ρεμάτων Ασπρόλακκα και Κοκκινόλακκα, την ευρύτερη κοίτη του ενιαίου κλάδου αμέσως κατάντη της συμβολής τους και την παράκτια περιοχή Κάμπου - Κρυονερίου. Το πάχος των χαλαρών ιζημάτων στο δυτικό τμήμα της πεδινής έκτασης είναι 15 έως 20 m και φθάνει τα 40 έως 60 m στην παράκτια ζώνη από την συμβολή των δύο ρεμάτων μέχρι την ακτή.

- Υποσύστημα Κοκκινόλακκα με κωδικό EL1000132: Το κοκκώδες αυτό υποσύστημα αναπτύσσεται εντός των σύγχρονων ποτάμιων αποθέσεων του υδατορέματος Κοκκινόλακκα. Με βάση το ΣΔΛΑΠ (στοιχεία πριν το 2005, που δεν είχαν αρχίσει τα έργα αποκατάστασης) παρουσιάζει ποιοτική επιβάρυνση από SO<sub>4</sub> και βαρέα μέταλλα λόγω της μακροχρόνιας προγενέστερης μεταλλευτικής δραστηριότητας. Με βάση το ΣΔΛΑΠ η ποιοτική (χημική) κατάστασή του χαρακτηρίζεται κακή. Ωστόσο, σήμερα εκτιμάται ότι η ποιότητα έχει βελτιωθεί σημαντικά καθώς έχει απομακρυνθεί σημαντικό ποσοστό των επιφανειακών σημειακών πιέσεων λόγω των υπό εξέλιξη έργων αποκατάστασης και την περιβαλλοντικά ασφαλή απόθεση των επιβαρυνμένων υλικών εντός του κατάλληλα προστατευμένου χώρου απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων Κοκκινόλακκα.
- Το κοκκώδες Υπόγειο Υδατικό Σύστημα Ιερισσού (ΥΥΣ Ιερισσού - EL1000110), βρίσκεται στην λεκάνη απορροής Άθως (ΛΑΠ EL1043) και ανήκει συνολικά στο Υδατικό Διαμέρισμα Κεντρικής Μακεδονίας (EL10). Έχει έκταση 2,72 km<sup>2</sup>. Είναι κοκκώδες και συνορεύει δυτικά με το ρωγματικό υποσύστημα Χολομώντα - Ωραιοκάστρου (EL1000193), νότια με το κοκκώδες ΥΥΣ Ν. Ρόδων (EL100200) και είναι ανοικτό προς την θάλασσα στο βόρειο και ανατολικό τμήμα του. Δεν γίνονται αντλήσεις για υδρευτικούς σκοπούς καθώς βρίσκεται σε λειτουργία ο αγωγός μεταφοράς νερού από το σύστημα Κάμπου - Κρυονερίου του συστήματος Ασπρόλακκα (EL1000130). Οι αντλήσεις για αρδευτικούς σκοπούς εκτιμάται ότι είναι της τάξης των 0,16 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/y. Η ποιοτική (χημική) κατάσταση του με βάση το ΣΔΛΑΠ χαρακτηρίζεται καλή.

**Πίνακας 4-17:** Παρουσίαση ΥΥΣ εντός της ευρύτερης περιοχής μελέτης

Κωδικός ΥΥΣ	Όνομασία ΥΥΣ	Κατάσταση ΥΥΣ		Αυξημένες τιμές στοιχείων λόγω φυσικού υποβάθρου	Κύριες πιέσεις	Θαλάσσια διείσδυση	Προστατευόμενες περιοχές
		Ποσοτική κατάσταση	Χημική κατάσταση				
EL1000140	ΥΥΣ Ολυμπιάδας	Καλή	Καλή	Fe, Mn, Zn, B	Γεωργία, Μεταλλεία, Αστικά Λύματα	OXI	OXI
EL1000192	Υποσύστημα Ολυμπιάδας	Καλή	Καλή	As, Pb	Μεταλλεία	OXI	OXI
EL1000191	Υποσύστημα Σκουριών	Καλή	Κακή	As, Pb	Μεταλλεία	OXI	OXI
EL1000110	ΥΥΣ Ιερισσού	Καλή	Καλή	-	Γεωργία Κτηνοτροφία Αστικά Λύματα	OXI	OXI
EL1000193	Υποσύστημα Χολομώντα - Ωραιοκάστρου	Καλή	Καλή	-	-	OXI	OXI
EL1000132	Υποσύστημα Κοκκινόλακκα	Καλή	Κακή	SO <sub>4</sub> , Βαρέα Μέταλλα	Μεταλλεία	OXI	OXI
EL1000131	Υποσύστημα Ασπρόλακκα	Καλή	Καλή	Fe, Mn	Γεωργία	OXI	OXI



**Πίνακας 4-18:** Παρουσίαση ΥΥΣ εντός της άμεσης περιοχής μελέτης

Κωδικός ΥΥΣ	Όνομασία ΥΥΣ	Κατάσταση ΥΥΣ		Έκταση εντός της άμεσης περιοχής μελέτης (ha)
		Ποσοτική κατάσταση	Χημική κατάσταση	
EL1000140	ΥΥΣ Ολυμπιάδας	Καλή	Καλή	377,8336
EL1000192	Υποσύστημα Ολυμπιάδας	Καλή	Καλή	6393,849
EL1000191	Υποσύστημα Σκουριών	Καλή	Κακή	9404,408
EL1000193	Υποσύστημα Χολομώντα - Ωραιοκάστρου	Καλή	Καλή	1340,497
EL1000132	Υποσύστημα Κοκκινόλακκα	Καλή	Κακή	139,5543
EL1000131	Υποσύστημα Ασπρόλακκα	Καλή	Καλή	106,0472

Σημειώνεται ότι η περιοχή επέμβασης Ολυμπιάδας χωροθετείται εντός των ΥΥΣ EL1000140 «ΥΥΣ Ολυμπιάδας» και EL1000192 «Υποσύστημα Ολυμπιάδας», ενώ η περιοχή επέμβασης Στρατωνίου εντός των ΥΥΣ EL1000191 «Υποσύστημα Σκουριών» και EL1000192 «Υποσύστημα Ολυμπιάδας».

#### 4.4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

##### 4.4.2.1 Μέτρηση στάθμης υπόγειου υδροφορέα

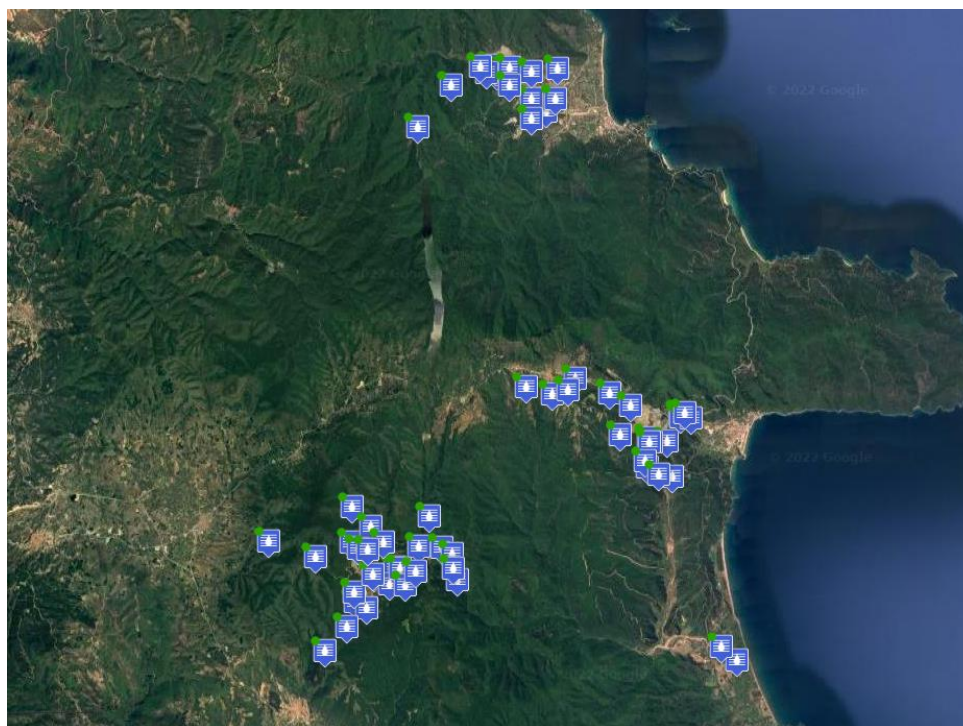
Στο πλαίσιο του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης που υλοποιείται στην περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας, έχουν εγκατασταθεί πιεζόμετρα με αυτόματα συστήματα συνεχούς μέτρησης και καταγραφής της στάθμης των υπογείων υδάτων στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Σκουριών. Οι θέσεις παρακολούθησης των υπογείων νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας δίνονται στον Πίνακα 4-19 και στο Χάρτη του Σχεδίου 4-23 που ακολουθούν.

**Πίνακας 4-19:** Θέσεις παρακολούθησης υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας

A/A	Κωδικός γεώτρησης	Περιοχή	Βάθος γεώτρησης (m)
<b>ΥΠΟΕΡΓΟ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ</b>			
<b>ΑΝΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
1	OGW03	Κλάδος Μαυρόλακκα ανάντη & πλησίον παλαιού χώρου απόθεσης τελμάτων	150,00
2	OGW04	Κλάδος Μαυρόλακκα ανάντη παλαιού χώρου απόθεσης τελμάτων	200,80
3	OGW07	Κηπουρίστρα	11,00
4	OGW112	Κλάδος Μαυρόλακκα ανάντη παλαιού χώρου απόθεσης τελμάτων	60,00
<b>ΕΝΤΟΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
5	OGW01	Πλατεία εργοστασίου εμπλουτισμού	30,00
6	OGW02	Κατάντη παλαιών σωρών Αρσеноπυρίτη πλατείας ελιάς	30,00
7	OGW101	Μαυρόλακκας κατάντη παλαιού χώρου απόθεσης Αρσеноπυρίτη	34,00
8	OGW111	Κλάδος Μαυρόλακκα κατάντη παλαιού χώρου απόθεσης τελμάτων	35,00
<b>ΚΑΤΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
9	OGW102	Κατάντη παλαιού χώρου απόθεσης Αρσеноπυρίτη, 500m μετά τον οικισμό Καλύβια	30,00
10	OGW103	Κατάντη παλαιού χώρου απόθεσης Αρσеноπυρίτη, πριν τον οικισμό Καλύβια	30,00
11	OGW104	Κατάντη παλαιού χώρου απόθεσης Αρσеноπυρίτη, 1500m πριν τον οικισμό Καλύβια Βαρβάρας	36,00

A/A	Κωδικός γεώτρησης	Περιοχή	Βάθος γεώτρησης (m)
12	OGW105A	1500m κατάντη εγκαταστάσεων μεταλλείου Ολυμπιάδας, μεταξύ των ρεμάτων Μπασδέκη και Μαυρόλακκα	204,00
13	OGW105B	1500m κατάντη εγκαταστάσεων μεταλλείου Ολυμπιάδας, μεταξύ των ρεμάτων Μπασδέκη και Μαυρόλακκα	36,00
14	OGW106	800m κατάντη εγκαταστάσεων μεταλλείου Ολυμπιάδας, πλησίον του ρέματος Μπασδέκη	36,00
15	OGW107	350m ανατολικά της Ι.Μ. Κοιμήσεως της Θεοτόκου	36,00
16	OGW108	Κατάντη της εισόδου των γραφείων του μεταλλείου Ολυμπιάδας	50,50
17	OGW110	Κατάντη των παλαιών χώρων απόθεσης τεμαχίων, πλησίον του ρέματος Μαυρόλακκα	45,00
<b>ΥΠΟΕΡΓΟ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ &amp; ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ</b>			
<b>ΑΝΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
18	MGW16	Στάγαιρα	180,00
19	MGW17	Προφήτης Ηλίας-Στρατονίκη	180,00
20	MGW18	Κατάντη του γηπέδου Στρατονίκης	175,00
21	MGW20	Άγιοι Ανάργυροι, ανάντη λιθογώμωσης Μαύρων Πετρών	123,00
<b>ΕΝΤΟΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
22	MGW14	Χώρος απόθεσης συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη Πλατεία Καρρά	36,80
23	MGW15	Χώρος απόθεσης συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη Πλατεία Καρρά	23,80
24	MGW109	Κατάντη του φράγματος του χώρου απόθεσης συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη Πλατεία Καρρά	80,00
25	MGW110	Ανάντη του φράγματος του χώρου απόθεσης συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη Πλατεία Καρρά	100,00
26	MGW114	Χώρος θεμελίωσης κυρίως φράγματος Κοκκινόλακκα	35,00
27	MGW11	Λίμνες Σεβαλιέ	28,10
<b>ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΟΚΚΙΝΟΛΑΚΚΑ</b>			
<b>ΑΝΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΟΚΚΙΝΟΛΑΚΚΑ</b>			
28	MGW101	Ανάντη Κοκκινόλακκα-περιοχή παλιού σχολείου Μαντέμ Λάκκου	152,00
29	MGW102	Ανάντη Κοκκινόλακκα-πλησίον της εισόδου της σήραγγας εκτροπής	119,91
<b>ΚΑΤΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΟΚΚΙΝΟΛΑΚΚΑ (ΖΩΝΗ &lt;100 m)</b>			
30	MW13	Κατάντη - νότια εγκαταστάσεων Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 100m	20,00
31	MW14	Κατάντη - νότια εγκαταστάσεων Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 100m	24,00
32	MGW107	Κατάντη - νότια εγκαταστάσεων Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 100m	120,00
<b>ΚΑΤΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΟΚΚΙΝΟΛΑΚΚΑ (ΖΩΝΗ &lt;500 m)</b>			
33	MGW103	Κατάντη – νοτιοανατολικά εγκαταστάσεων Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 500m	120,00
34	MGW108	Κατάντη - δυτικά εγκαταστάσεων Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 500m	140,00
<b>ΚΑΤΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΟΚΚΙΝΟΛΑΚΚΑ (ΖΩΝΗ 600-1200 m)</b>			
35	MGW01	Παλαιά υδρευτική γεώτρηση Στρατωνίου	100,00
36	MGW104	Κατάντη εγκαταστάσεων πλησίον κόμβου οδού Αρναίας-Ιερισσού	107,91
37	MGW105	Κατάντη εγκαταστάσεων πλησίον του ρέματος Κοκκινόλακκα	87,89
38	MGW106	Κατάντη εγκαταστάσεων πλησίον παλαιάς υδρευτικής γεώτρησης Στρατωνίου	119,66
<b>ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑΣ ΑΣΠΡΟΛΑΚΚΑ</b>			
39	MGW21	Εκβολές Ασπρόλακκα	35,80
40	MGW22	Εκβολές Ασπρόλακκα	11,60
<b>ΥΠΟΕΡΓΟ ΣΚΟΥΡΙΩΝ</b>			
<b>ΕΝΤΟΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
41	SGW126	Μεταξύ του μεταλλείου, του εργοστασίου εμπλουτισμού και του χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου	48,26
42	SGW127	Μεταξύ του μεταλλείου, του εργοστασίου εμπλουτισμού και του χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου	50,36
43	SGW08	Μεταξύ του μεταλλείου και του χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου	100,00
44	SGW128	Μεταξύ των χώρων απόθεσης Καρατζά Λάκκου και Λοτσάνικου	42,00
45	SGW129	Μεταξύ εργοστασίου εμπλουτισμού και χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου	30,52

A/A	Κωδικός γεώτρησης	Περιοχή	Βάθος γεώτρησης (m)
46	SGW(L)116	Μεταξύ εργοστασίου εμπλουτισμού και χώρου απόθεσης Λοτσάνικου	301,00
47	SGW(L)117	Μεταξύ εργοστασίου εμπλουτισμού και χώρου απόθεσης Λοτσάνικου	300,00
48	SGW(L)122	Βόρεια του ενοποιημένου επιφανειακού ορύγματος των Σκουριών	350,00
49	SGW(L)123	Δυτικά του ενοποιημένου επιφανειακού ορύγματος των Σκουριών	350,00
50	SGW(L)124	Νότια του ενοποιημένου επιφανειακού ορύγματος των Σκουριών	350,00
51	SGW21	Εντός του εργοστασίου εμπλουτισμού	75,00
52	SGW130	Εντός χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου	123,45
53	SGW131	Εντός χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου	30,10
<b>ΚΑΤΑΝΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ</b>			
54	SGW14	Πλησίον του ρέματος Καρόλακκα	40,00
55	SGW23	Πλησίον του ρέματος Τσαρκιά	170,30
56	SGW113	Κατάντη χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου-πλησίον του ρέματος Καρόλακκα	150,00
57	SGW114	Κατάντη χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου-πλησίον του ρέματος Καρόλακκα	150,00
58	SGW115	Κατάντη χώρου απόθεσης Καρατζά Λάκκου-πλησίον του ρέματος Καρόλακκα	150,00
<b>ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΣΚΟΥΡΙΩΝ ΚΑΙ ΠΛΗΣΙΕΣΤΕΡΩΝ ΟΙΚΙΣΜΩΝ</b>			
59	SGW102	Μεταξύ μεταλλείου Σκουριών και Νεοχωρίου	334,00
60	SGW103	Μεταξύ μεταλλείου Σκουριών και Νεοχωρίου	282,00
61	SGW105	Μεταξύ μεταλλείου Σκουριών και Παλαιοχωρίου	352,00
62	SGW106	Μεταξύ μεταλλείου Σκουριών και Παλαιοχωρίου	254,00
63	SGW107	Μεταξύ μεταλλείου Σκουριών και Μ. Παναγίας	504,00
64	SGW108	Μεταξύ μεταλλείου Σκουριών και Μ. Παναγίας	352,00



**Σχήμα 4-23:** Γεωτρήσεις παρακολούθησης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας

Οι διαχρονικές μεταβολές της στάθμης των υπογείων υδάτων δίνονται αναλυτικά στην ιστοσελίδα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και συνοψίζονται στα Σχήματα του **Παραρτήματος IV.9**. Τα κυριότερα συμπεράσματα δίνονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

#### Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας

- Οι γεωτρήσεις που βρίσκονται *ανάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων* έχουν σταθερή στάθμη, με διαχρονικά αμελητέες έως ανύπαρκτες μεταβολές από το 2007 έως και σήμερα, ανεξαρτήτως εποχής. Εξαιρέση αποτελεί η OGW112 που φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα, σε σχέση με τις άλλες, τις περιόδους έντονων βροχοπτώσεων.
- Οι μεταβολές της στάθμης *εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων* είναι μικρές σε γενικές γραμμές και συνδέονται αποκλειστικά με περιόδους έντονων βροχοπτώσεων.
- Οι γεωτρήσεις που βρίσκονται *κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων* έχουν επίσης σταθερή στάθμη, με εποχιακές μεταβολές. Τα περισσότερα πιεζόμετρα που βρίσκονται στα σχετικά αβαθή στρώματα φαίνεται να επηρεάζονται από τις εποχιακές περιόδους βροχοπτώσεων.

#### Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Μαύρων Πετρών & εγκαταστάσεων Μαντέμ Λάκκου

- Η υπόγεια υδροφορία του αμφιβολίτη, η οποία τροφοδοτεί τις *πηγές πόσιμου νερού του οικισμού Στρατονίκης*, δεν επηρεάζεται από την υποκείμενη μεταλλευτική δραστηριότητα.
- Οι μεταβολές της στάθμης όλων των γεωτρήσεων που βρίσκονται *εντός και αμέσως κατάντη των παλαιών χώρων απόθεσης*, τα οποία αντιπροσωπεύουν τα επιφανειακά ανώτερα στρώματα των εν λόγω χώρων, είναι αμελητέες.
- Οι μεταβολές της στάθμης των υπογείων υδάτων *ανάντη και κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα*, είναι αμελητέες.
- Η πιεζομετρία του *αλλουβιακού υδροφορέα του Ασπρόλακκα* που τροφοδοτεί με πόσιμο νερό μεγάλο τμήμα του πρώην Δ. Σταγείρων-Ακάνθου (α) δεν επηρεάζεται από τη μεταλλευτική δραστηριότητα λόγω της πολύ μεγάλης απόστασης από την περιοχή (> 6km), αλλά και της μικρής συμμετοχής του υδροφορέα του μαρμάρου στα ρυθμιστικά αποθέματα της λεκάνης και (β) δεν επηρεάζεται από τις αντλήσεις των υδρευτικών γεωτρήσεων του Δήμου.

#### Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Σκουριών

- Οι μεταβολές της στάθμης της πλειοψηφίας των γεωτρήσεων που βρίσκονται *εντός και κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων* είναι αμελητέες.
- Τέλος, όσον αφορά τις γεωτρήσεις που έχουν κατασκευαστεί *μεταξύ του μεταλλείου και των τριών γειτονικών οικισμών*, για την παρακολούθηση του κώνου αποστράγγισης του μεταλλείου, φαίνεται ότι σε γενικές γραμμές η υδροφορία της περιοχής είναι σταθερή, χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις στις στάθμες.

#### **4.4.2.2 Παρακολούθηση φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας υπογείων υδάτων**

Στο πλαίσιο του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης που υλοποιείται στα Μεταλλεία Κασσάνδρας, μεταξύ άλλων παρακολουθείται και η χημική ποιότητα των συστημάτων υπογείων υδάτων της ευρύτερης περιοχής ως προς τις φυσικοχημικές τους παραμέτρους. Για το σκοπό αυτό, στις υδρογεωτρήσεις παρακολούθησης, πέρα από τη μέτρηση της στάθμης σε μηνιαία βάση, λαμβάνεται και δείγμα νερού στο οποίο γίνονται μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων και πλήρεις χημικές αναλύσεις και συγκρίνονται με τα όρια της Υ.Α. οικ. 1811/2011 (ΦΕΚ 3322/Β'/30.11.2011). Τα αναλυτικά διαθέσιμα αποτελέσματα των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 1997-2021 δίνονται στην ιστοσελίδα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και συνοψίζονται στο **Παράρτημα IV.10**. Τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

### Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Ολυμπιάδας

*Ανάντη μεταλλευτικών εγκαταστάσεων:* Η ποιότητα του υπόγειου νερού ανάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων του υποέργου Ολυμπιάδας εμφανίζεται κατά το έτος 2021 να πληροί τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας υπογείων υδάτων. Εξαιρέση αποτελούν η γεώτρηση OGW07 που βρίσκεται στη λεκάνη της Κηπουρίστρας, η οποία παρουσιάζει συστηματικά και διαχρονικά μεγάλες συγκεντρώσεις As καθώς και περιστασιακά οριακές υπερβάσεις Pb, καθώς και η γεώτρηση OGW03 που βρίσκεται ανάντη της παλαιάς λίμνης τελμάτων η οποία εμφανίζει περιστασιακές υπερβάσεις του κάτω ορίου του pH, του Al και του Pb, οι οποίες σχετίζονται αποκλειστικά με την γεωχημεία (γηγενή μεταλλοφορία) της περιοχής, καθώς βρίσκονται ανάντη και πριν από οποιαδήποτε μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή του υποέργου Ολυμπιάδας.

*Εντός μεταλλευτικών εγκαταστάσεων:* Η ποιότητα του νερού που απαντάται στα αβαθή υδροφόρα στρώματα εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων του υποέργου Ολυμπιάδας, χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις σε αρκετά στοιχεία ενδιαφέροντος, συγκεντρώσεις που σχετίζονται με την γηγενή μεταλλοφορία της περιοχής αλλά και τις παλαιές αποθέσεις που έχουν συσσωρευτεί στην περιοχή από την προγενέστερη δραστηριότητα. Συγκεκριμένα η OGW01 εμφανίζει συστηματικά αυξημένες συγκεντρώσεις σε As και SO<sub>4</sub>, η OGW101 σε As και η OGW111 σε SO<sub>4</sub>. Τα έργα απομάκρυνσης, καθαρισμού και αποκατάστασης των παλαιών χώρων απόθεσης τα οποία βρίσκονται σε εξέλιξη, συμβάλλουν σημαντικά στη βελτίωση της ποιότητας των υπογείων υδάτων όχι μόνο εντός των εγκαταστάσεων αλλά και στην ευρύτερη περιοχή.

*Κατάντη μεταλλευτικών εγκαταστάσεων:* Όσον αφορά την ποιότητα των πιεζομέτρων που βρίσκονται ακριβώς κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας, πληροί τα θεσμοθετημένα όρια για τις περισσότερες παραμέτρους. Εξαιρέση αποτελεί το πιεζόμετρο OGW103 που βρίσκεται στην περιοχή κατάντη της παλιάς λίμνης τελμάτων όπου παρατηρούνται οριακά αυξημένες τιμές του As και των SO<sub>4</sub>. Παρόλα αυτά δεν φαίνεται να έχει κάποια γεωγραφική συνέχεια με το εν λόγω παλαιό χώρο απόθεσης, καθώς το πιο κοντινό πιεζόμετρο που είναι το OGW102 έχει μικρότερες συγκεντρώσεις As και SO<sub>4</sub> και πληροί τα όρια ποιότητας των υπογείων υδάτων. Επίσης, το πιεζόμετρο OGW108 εμφανίζει υπερβάσεις σε As και Ni, και το OGW110 σε Ni και SO<sub>4</sub>. Σε κάθε περίπτωση, τα έργα απομάκρυνσης, καθαρισμού και αποκατάστασης των παλαιών χώρων απόθεσης τα οποία βρίσκονται σε εξέλιξη, έχουν ήδη συμβάλει σημαντικά και είναι ήδη μετρήσιμη η βελτίωση της ποιότητας των υπογείων υδάτων όχι μόνο εντός αλλά και κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων.

*Αλλουβιακός υδροφορέας Ολυμπιάδας:* Όσον αφορά τις χημικές αναλύσεις των γεωτρήσεων που βρίσκονται κατάντη των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων του υποέργου Ολυμπιάδας και συγκεκριμένα στον αλλουβιακό υδροφορέα της Ολυμπιάδας, η ποιότητά τους είναι καλή ακόμη και για τη χρήση πόσιμου νερού με βάση τα όρια που βρίσκουν εφαρμογή σε δείγματα νερού τελικής κατανάλωσης. Εξαιρέση αποτελεί η γεώτρηση ODW01 για την οποία δίνεται εξήγηση στην **ενότητα 4.5** που ακολουθεί.

### Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Μαύρων Πετρών & Εγκαταστάσεων Μαντέμ Λάκκου

*Βαθιά υδροφόρα στρώματα:* Η ποιότητα του υδροφορέα του αμφιβολίτη, στην περιοχή του οικισμού Στρατονίκης που βρίσκεται πάνω από το Μεταλλείο Μαύρων Πετρών (MGW16, MGW17, MGW18, MGW20, MDW11), πληροί τα θεσμοθετημένα όρια υπογείων νερών για το σύνολο των παραμέτρων. Ειδικά για την MDW11, η οποία χρησιμοποιείται για παροχή πόσιμου νερού του οικισμού Στρατονίκης, δεν παρατηρείται καμιά απολύτως υπέρβαση ακόμα και των ποιοτικών ορίων νερών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση και που βρίσκουν εφαρμογή σε δείγματα νερού τελικής κατανάλωσης.

*Αβαθή υδροφόρα στρώματα:* Η ποιότητα του νερού που απαντάται στα αβαθή υδροφόρα στρώματα εντός των αναχωμάτων των παλαιών χώρων απόθεσης και γενικότερα εντός των εγκαταστάσεων εμφανίζει διαχρονικά αυξημένες συγκεντρώσεις στα περισσότερα στοιχεία ενδιαφέροντος. Με την ολοκλήρωση του νέου ελεγχόμενου χώρου απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων Κοκκινόλακκα, οι παλαιοί χώροι απόθεσης θα απομακρυνθούν και τα υλικά θα αποθεθούν στο σύνολό τους εντός του νέου κατάλληλα προστατευμένου χώρου.

*Υδροφόρα στρώματα ανάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα:* Η ποιότητα των υδροφόρων στρωμάτων ανάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα, εμφανίζει συστηματικές υπερβάσεις σε  $SO_4$  και περιστασιακές και οριακές υπερβάσεις σε As.

*Υδροφόρα στρώματα κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 100m:* Η ποιότητα των υδροφόρων στρωμάτων κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα εντός της ζώνης των 100m, εμφανίζει σε ορισμένες θέσεις υπερβάσεις σε  $SO_4$  και As, οι οποίες κρίνονται ως ένα βαθμό αναμενόμενες καθώς βρίσκονται σε άμεση γειτνίαση με τις παλιές αποθέσεις. Ειδικά το πιεζόμετρο MGW107 εμφανίζει υπερβάσεις και σε αγωγιμότητα και Ni. Με την απομάκρυνση, καθαρισμό και αποκατάσταση όλων των παλιών αποθέσεων και την απόθεσή τους εντός του χώρου απόθεσης εξορυκτικών αποβλήτων Κοκκινόλακκα, αναμένεται σημαντική βελτίωση.

*Υδροφόρα στρώματα κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 500m:* Η ποιότητα των υδροφόρων στρωμάτων κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα εντός της ζώνης των 500m, εμφανίζει επίσης διαχρονικά αυξημένες τιμές σε  $SO_4$  και περιστασιακά σε As, αλλά σαφώς μικρότερες από τις συγκεντρώσεις που καταγράφονται στα υδροφόρα στρώματα της ζώνης των 100 m.

*Υδροφόρα στρώματα κατάντη του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα εντός ζώνης 600-1200m:* Η ποιότητα των υδροφόρων στρωμάτων κατάντη των εγκαταστάσεων πληροί τα θεσμοθετημένα όρια υπόγειων νερών για τις περισσότερες παραμέτρους, με εξαίρεση το As που παρουσιάζει περιστασιακά αυξημένες τιμές. Στα πιεζόμετρα MGW105 και MGW106 καταγράφονται και αυξημένες τιμές σε  $SO_4$  οι οποίες δεν φαίνεται να έχουν κάποια γεωγραφική συνέχεια με τον χώρο απόθεσης Κοκκινόλακκα, καθώς η πιο κοντινή γεώτρηση που είναι η MGW01 έχει μικρότερες συγκεντρώσεις  $SO_4$  και πληροί τα όρια ποιότητας των υπογείων υδάτων.

*Αλλουβιακός υδροφορέας Ασπρόλακκα:* Η ποιότητα της υδρευτικής γεώτρησης του Κρουονερίου που τροφοδοτεί μεγάλο τμήμα του πρώην Δ. Σταγείρων-Ακάνθου (MDW03), καθώς και των υδρευτικών γεωτρήσεων της Τ.Κ. Στρατωνίου (MDW01 και MDW07), πληρούν συστηματικά τα όρια ποιότητας των υπογείων υδάτων. Επιπροσθέτως, με βάση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των πιεζομέτρων ελέγχου MGW21 και MGW22 τα οποία πληρούν επίσης τα όρια ποιότητας υπογείων υδάτων, επιβεβαιώνεται ότι δεν υπάρχουν επιπτώσεις στην ποιότητα του αλλουβιακού υδροφορέα ούτε από την μεταλλευτική δραστηριότητα, αλλά ούτε και από τις αντλήσεις των υδρευτικών γεωτρήσεων του Δήμου που βρίσκονται στην περιοχή.

#### Μεταλλευτικές Εγκαταστάσεις Σκουριών

Με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία ποιότητας των υπογείων νερών της ευρύτερης περιοχής του υποέργου Σκουριών διαπιστώνεται ότι η ποιότητα εντός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων παραμένει σταθερή και πληροί τα όρια ποιότητας.

Τέλος, όσον αφορά τα πιεζόμετρα που βρίσκονται μεταξύ του υποέργου Σκουριών και των γειτονικών οικισμών πληρούν στην πλειοψηφία τους τα όρια ποιότητας. Εξαίρεση αποτελεί το πιεζόμετρο SGW107 (προς Μεγάλη Παναγία) στο οποίο από την έναρξη της παρακολούθησής του καταγράφονται συστηματικά υψηλές τιμές pH.

#### 4.5 ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ

Στο πλαίσιο του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης που υλοποιείται στα Μεταλλεία Κασσάνδρας, μεταξύ άλλων παρακολουθείται και η χημική ποιότητα των πηγών και έργων υδροληψίας της περιοχής ανάπτυξης του έργου. Για το σκοπό αυτό, σε μηνιαία βάση, λαμβάνεται δείγμα νερού από όλες τις υδρευτικές πηγές και γεωτρήσεις των κοινοτήτων, στο οποίο γίνονται μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων και πλήρεις χημικές αναλύσεις και συγκρίνονται με τις παραμετρικές τιμές της ΚΥΑ Γ1(δ)/Γ.Π. οικ. 67322 (ΦΕΚ 3282/Β'/17).

Οι θέσεις παρακολούθησης των πόσιμων νερών των κοινοτήτων που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή του έργου και η αντιστοιχία ονοματολογίας τους δίνονται στον **Πίνακα 4-20** και η σχετική τους θέση απεικονίζεται στο Χάρτη του **Σχήματος 4-24** που ακολουθούν.

**Πίνακας 4-20:** Θέσεις παρακολούθησης υδροληψίας ποσίμου νερού στις κοινότητες της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Κασσάνδρας

A/A	Κωδικός θέσης	Περιγραφή
<b>Υποέργο Ολυμπιάδας</b>		
1	ODW01	Υδρευτική γεώτρηση Ολυμπιάδας, θέση "Σχολείο"
2	ODW02	Υδρευτική γεώτρηση Ολυμπιάδας, θέση "Κρανόλακκας"
3	ODW05	Υδρευτική πηγή Ολυμπιάδας, θέση "Μπάσκου - Μπασδέκη"
4	ODW06	Υδρευτική πηγή Ολυμπιάδας, θέση "Μπαζίνα"
5	ODW010	Υδρευτική γεώτρηση Ολυμπιάδας, θέση "Μηλιά"
6	ODW11	Υδρευτική γεώτρηση εργοταξίου Ολυμπιάδας, θέση "Στόλνα"
7	ODW011	Υδρευτική γεώτρηση Ολυμπιάδας, θέση "Ξυδάς"
<b>Υποέργο Μαύρων Πετρών &amp; Εγκαταστάσεων Μαντέμ Λάκκου</b>		
8	MDW01	Υδρευτική γεώτρηση Στρατωνίου (Α)
9	MDW02	Υδρευτική γεώτρηση Στρατωνίου (Β)
10	MDW03	Υδρευτική γεώτρηση Κρουονερίου (Α)
11	MDW04	Υδρευτική γεώτρηση Ιερισσού (Α)
12	MDW05	Υδρευτική γεώτρηση Ιερισσού (Β)
13	MDW06	Υδρευτική γεώτρηση Κρουονερίου (Β)
14	MDW07	Υδρευτική γεώτρηση Στρατωνίου (Γ)
15	MDW08	Υδρευτική γεώτρηση Κρουονερίου (Γ)
16	MDW011	Υδρευτική γεώτρηση Κρουονερίου (Δ)
17	MDW11	Υδρευτική γεώτρηση Στρατονίκης
18	MDW21	Υδρευτική γεώτρηση Σταγείρων
19	MDW31	Υδρευτική γεώτρηση εγκαταστάσεων μεταλλείου
<b>Υποέργο Σκουριών</b>		
20	SDW01	Υδρευτική γεώτρηση Μ. Παναγίας, θέση "Αγ. Αθανάσιος"
21	SDW02	Υδρευτική γεώτρηση Μ. Παναγίας, θέση "Αγ. Φανούριος"
22	SDW03	Υδρευτική γεώτρηση Μ. Παναγίας, θέση "Λόγγος"
23	SDW04	Υδρευτική γεώτρηση Μ. Παναγίας, θέση "Σταυροδρόμια"
24	SDW05	Υδρευτική γεώτρηση Μ. Παναγίας, θέση "Προφήτης Ηλίας"(βοηθητική)
25	SDW06	Υδρευτική γεώτρηση Μ. Παναγίας, θέση "Προφήτης Ηλίας"
26	SDW12	Υδρευτική γεώτρηση Παλαιοχωρίου
27	SDW13	Υδρευτική γεώτρηση Παλαιοχωρίου, θέση "Αμπελούδια"
28	SDW14	Υδρευτική γεώτρηση Παλαιοχωρίου, θέση "Πάτος"
29	SDW15	Νέα Υδρευτική γεώτρηση Παλαιοχωρίου2
30	SDW21	Παλαιά υδρευτική πηγή Νεοχωρίου, θέση "Αγ. Αθανάσιος"
31	SDW23	Νέα Υδρευτική γεώτρηση Νεοχωρίου, θέση "Ραφτάδικα"
32	SDW24	Νέα Υδρευτική γεώτρηση Νεοχωρίου, θέση "Πέπερας"



**Σχήμα 4-24:** Θέσεις δειματοληψίας υδρευτικών πηγών και γεωτρήσεων στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας

Τα αναλυτικά διαθέσιμα αποτελέσματα των δειματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 2006-2021 δίνονται στην ιστοσελίδα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και συνοψίζονται στο **Παράρτημα IV.11**. Τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

#### Υδρευτικές Πηγές και Γεωτρήσεις στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας

Οι συγκεντρώσεις όλων των παραμέτρων ελέγχου (φυσικοχημικών, ανιόντων, κατιόντων, βαρέων μετάλλων, κλπ.) σε όλες τις υδρευτικές πηγές και γεωτρήσεις της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Ολυμπιάδας πληρούν τα όρια ποιότητας νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση και βρίσκουν εφαρμογή στο τελικό σημείο κατανάλωσης.

Εξαιρέση αποτελεί η γεώτρηση ODW01 θέση «Σχολείο», όπου καταγράφονται συστηματικές αυξημένες συγκεντρώσεις Μπ. Η αυξημένη συγκέντρωση Μπ στα νερά αυτά είναι διαχρονική, όπως αποτυπώνεται και στη μελέτη του ΙΓΜΕ «ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΝΕΡΩΝ ΝΟΜΟΥ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ-ΤΕΛΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ, Δρ. Κατιρτζόγλου-Νοέμβριος 1999».

Επίσης, παρατηρούνται περιστασιακά συγκεντρώσεις As, οριακά πάνω από το όριο των 10  $\mu\text{g/l}$ , στις πηγές Μπάσκου-Μπασδέκη (ODW05), τιμές που έχουν καταγραφεί και στο παρελθόν (ΔΥ ΠΚΜ, 2012).

#### Υδρευτικές Πηγές και Γεωτρήσεις στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Μαύρων Πετρών & εγκαταστάσεων Μαντέμ Λάκκου

Οι συγκεντρώσεις όλων των παραμέτρων ελέγχου (φυσικοχημικών, ανιόντων, κατιόντων, βαρέων μετάλλων, κλπ.) σε όλες τις υδρευτικές πηγές και γεωτρήσεις της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Μαύρων Πετρών και εγκαταστάσεων Μαντέμ Λάκκου πληρούν τα όρια ποιότητας νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση και βρίσκουν εφαρμογή στο τελικό σημείο κατανάλωσης.



Υδρευτικές Πηγές και Γεωτρήσεις στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Σκουριών

Οι συγκεντρώσεις όλων των παραμέτρων ελέγχου (φυσικοχημικών, ανιόντων, κατιόντων, βαρέων μετάλλων, κλπ.) βρίσκονται σε φυσιολογικά επίπεδα και πληρούν τα όρια ποιότητας νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση και βρίσκουν εφαρμογή στο τελικό σημείο κατανάλωσης.

Εξάιρεση αποτελεί η παλιά (εκτός δικτύου) πηγή του Αγίου Αθανασίου στο Νεοχώρι, με κωδικό SDW21, στην οποία καταγράφονται οριακές υπερβάσεις της συγκέντρωσης As και η οποία είναι γνωστό πως εμφανίζει διαχρονικά αυξημένες συγκεντρώσεις As (Κατιρτζόγλου, 1999).

Επίσης, εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις Mn στην υδρευτική γεώτρηση του Νεοχωρίου SDW24 στη θέση Πέπερας.

#### 4.6 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΥΔΑΤΑ

Στο πλαίσιο του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης των Μεταλλείων Κασσάνδρας γίνεται και έλεγχος της ποιότητας του θαλάσσιου περιβάλλοντος στην περιοχή Στρατωνίου (Κόλπος Ιερισσού ή Ακάνθιος). Ο έλεγχος περιλαμβάνει δειγματοληψία, εργαστηριακές αναλύσεις και μετρήσεις πεδίου στον κόλπο και στην ευρύτερη θαλάσσια περιοχή Στρατωνίου.

Οι δειγματοληψίες θαλάσσιων υδάτων πραγματοποιούνται σε πέντε (5) θέσεις ανοικτά του προβόλου των εγκαταστάσεων Στρατωνίου, σε βάθος (α) μισού μέτρου από την επιφάνεια της θάλασσας και (β) περίπου ενός μέτρου από τον πυθμένα. Τα δείγματα λαμβάνονται σε εξαμηνιαία βάση. Οι θέσεις δειγματοληψίας των παρουσιάζονται αναλυτικά στον επόμενο πίνακα (**Πίνακα 4-21**) και απεικονίζονται στο Χάρτη του **Σχήματος 4-25** που ακολουθεί.

**Πίνακας 4-21:** Θέσεις παρακολούθησης θαλασσίων υδάτων στον κόλπο Στρατωνίου

Κωδικός Θέσης	Σημείο Δειγματοληψίας		Περιγραφή
	Βάθος Δειγματοληψίας (m)	Ολικό Βάθος (m)	
MSM01	0,5	13	Ανοικτά Προβόλου Σκάλας Φόρτωσης Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Μαύρων Πετρών - Στρατωνίου
	12		
MSM02	0,5	18	
	17		
MSM03	0,5	17	
	16		
MSM04	0,5	18	
	17		
MSM05	0,5	13	
	12		



**Σχήμα 4-25:** Θέσεις δειγματοληψίας θαλασσίων υδάτων στην περιοχή Στρατωνίου

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των θαλασσιών υδάτων που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 2015-2021 στη θαλάσσια περιοχή Στρατωνίου δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα IV.12** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 4-22** που ακολουθεί. Στον ίδιο Πίνακα για λόγους σύγκρισης δίνονται και τα θεσμοθετημένα πρότυπα ποιότητας νερών για κολύμβηση στο Ν. Χαλκιδικής (Νομαρχιακή Απόφαση 96400/85, ΦΕΚ 573B/ 24.9.85).

**Πίνακας 4-22:** Αναλύσεις φυσικοχημικών παραμέτρων, βαρέων μετάλλων και στοιχείων θαλασσινών νερών Στρατωνίου. Περίοδος παρακολούθησης 2015-2021 (14 δειγματοληψίες).

Παράμετρος	Περιβαλλοντικό όριο ποιότητας θαλάσσιων νερών για κολύμβηση*	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Συχνότητα υπερβάσεων (%)
<b>ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ</b>						
Αγωγιμότητα (μS/cm)		56900	44000	52585	52800	
pH	6-8,5	8.3	7.9	8.2	8.2	0
Θερμοκρασία (°C)		28.4	12.1	22.9	23.8	
Διαλυμένο Οξυγόνο (mg/L)		7.99	5.36	6.77	6.81	
Αλατότητα (%)		4.01	2.84	3.50	3.49	
Θολρότητα (NTU)		6.00	0.00	0.56	0.00	
Χρώμα (Pt/CO)		<1	<1	<1	<1	
Αιωρούμενα Στερεά (mg/L)		<5	<5	<5	<5	
Ολικά Διαλυμένα Στερεά (mg/L)		35700.00	27300.00	33165.71	33500.00	
Πυκνότητα (25°C) (g/ml )		1.031	1.021	1.027	1.026	
Επιπλέοντα υλικά		απουσία	απουσία	απουσία	απουσία	
Πισσώδη κατάλοιπα		απουσία	απουσία	απουσία	απουσία	
<b>ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ</b>						
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	7**	<5	<5	<5	<5	0
COD (mg/L)	35	<30	<30	<30	<30	0
Αμμωνιακά (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (mg/L)	2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0
Αργίλιο (Al) (μg/l)	500	148.00	<2	22.87	5.00	0
Άργυρος (Ag) (μg/l)	50	25.00	<0.2	6.59	1.50	0
Αρσενικό (As) (μg/l)	500	<50	<50	<50	<50	0
Βάριο (Ba) (μg/l)	500	250.00	1.00	84.46	25.00	0
Βόριο (B) (mg/L)	5	4.84	3.94	4.42	4.44	0
Κάδμιο (Cd) (μg/l)	200	<20	<20	<20	<20	0
Κυανιόντα (CN <sup>-</sup> )(μg/l)	200	<10	<10	<10	<10	0
Μαγγάνιο (Mn) (μg/l)	500	<50	<50	<50	<50	0
Μαγνήσιο(Mg) (mg/L)	75***	1600.00	1300.00	1436.43	1400.00	100
Μόλυβδος (μg/l)	500	<50	<50	<50	<50	0
Νικέλιο (μg/l)	100	<10	<10	<10	<10	0
Νιτρικά (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) (mg/L)	20	<2,22	<2,22	<2,22	<2,22	0
Σελήνιο (Se) (μg/l)	100	25.00	<0.8	7.89	5.00	0
Σίδηρος (μg/l)	1500	<100	<100	<100	<100	0
Υδράργυρος (Hg) (μg/l)	5	0.10	<0.02	0.06	0.08	0
Χαλκός (μg/l)	100	<20	<20	<20	<20	0
Χρόμιο (μg/l)	100	<10	<10	<10	<10	0
Ψευδάργυρος (μg/l)	500	<20	<20	<20	<20	0
Χλωροφύλλη-α (μg/l)	100	0.250	0.048	0.131	0.095	0
<b>ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ</b>						
Ολικά Κολοβακτηριοειδή(/100mL)	250	32	1	7	5	0

Παράμετρος	Περιβαλλοντικό όριο ποιότητας θαλασσιών νερών για κολύμβηση*	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Συχνότητα υπερβάσεων (%)
E.Coli (/100mL)		10.0	0.0	<1	0.0	

\* Όπως καθορίζονται από την Απόφαση Νομάρχη Χαλκιδικής υπ' αριθμ 96400/85 (ΦΕΚ 573B/24-09-85) περί «όρων διάθεσης λυμάτων και υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής» (πρότυπα ποιότητας νερών κολύμβησης) όπως τροποποιήθηκε και ισχύει με την 01α/434/09 απόφαση (ΦΕΚ 719B/16-04-09)

\*\* Η τιμή αναφοράς της μεθόδου (σ.σ. για θαλασσινά νερά) είναι 10mg/L

\*\*\* Εμφανές λάθος της νομοθεσίας, καθώς η συγκέντρωση Mg στα θαλασσινά νερά είναι της τάξης του 1,2 - 1,5g/L

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η ποιότητα του θαλασσινού νερού του όρμου του Στρατωνίου χαρακτηρίζεται ως κατάλληλη για κολύμβηση καθώς οι τιμές όλων των φυσικοχημικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού ήταν σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας χαμηλότερες από τα αντίστοιχα όρια ποιότητας νερών για κολύμβηση στον Ν. Χαλκιδικής (ΦΕΚ 573/B).

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Διεύθυνση Υδάτων Μακεδονίας «Αξιολόγηση Φακέλου Υδρευτικής Κατάστασης Δήμου Αριστοτέλη Ν. Χαλκιδικής» (έγγραφο υπ' αριθμ. 10817/2012)

ΙΓΜΕ «ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΝΕΡΩΝ ΝΟΜΟΥ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ-ΤΕΛΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ, Δρ. Κατιρτζόγλου-Νοέμβριος 1999».

Καραμούζης, Δ., Μπαμπατζιμόπουλος, Χ., Παπαμιχαήλ, Δ. και Γεωργίου, Π., Προσδιορισμός Υδατικού Ισοζυγίου Υδρολογικής-Υδρογεωλογικής Λεκάνης Κοκκινόλακκα του Ν. Χαλκιδικής, Τελική Έκθεση, ΑΠΘ, Ιανουάριος 2000

ΜΠΕ Μεταλλευτικών – Μεταλλουργικών Εγκαταστάσεων Μεταλλείων Κασσάνδρας (2010), Παράρτημα ΧΙ.2 «Μελέτη Εκτίμησης του Συνολικού Ισοζυγίου Νερών στην Υδρογεωλογική Λεκάνη της Ευρύτερης Περιοχής Ολυμπιάδας του Νομού Χαλκιδικής – Τελική Έκθεση», Βεράνης Ν., Ιανουάριος 2000

ΜΠΕ για την έγκριση περιβαλλοντικών όρων (ΑΕΠΟ) του νέου επενδυτικού σχεδίου των Μεταλλείων Κασσάνδρας στη Χαλκιδική (2021), Παράρτημα ΧΙ.2 «Υδρολογική και υδρογεωλογική μελέτη: Ολυμπιάδα - λεκάνες Μαυρόλακκα και Μπασδέκη Λάκκου», Golder Associates Ltd., Σεπτέμβριος 2021.

ΜΠΕ Μεταλλευτικών – Μεταλλουργικών Εγκαταστάσεων Μεταλλείων Κασσάνδρας (2010), Παράρτημα ΧΙ.1 «Υδρογεωλογική μελέτη περιοχής Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου Νομού Χαλκιδικής», Βεράνης Ν., 2009.

ΜΠΕ για την έγκριση περιβαλλοντικών όρων (ΑΕΠΟ) του νέου επενδυτικού σχεδίου των Μεταλλείων Κασσάνδρας στη Χαλκιδική (2021), Παράρτημα ΧΙ.2 «Υδρολογική και υδρογεωλογική μελέτη: Μαύρες Πέτρες και Στρατώνι - λεκάνες Κοκκινόλακκα, Εκκλησιαστικού Μύλου και Στρατωνίου», Golder Associates Ltd., Σεπτέμβριος 2021.

[Πρόγραμμα Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης | Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. \(hellas-gold.com\)](http://hellas-gold.com)

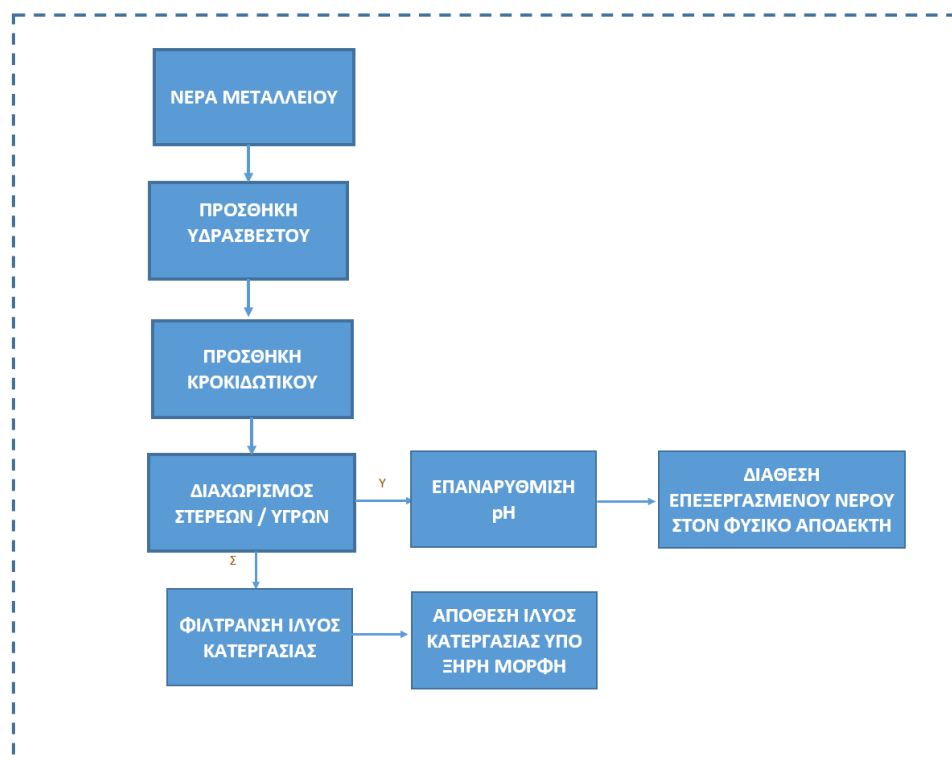
## 5 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ

### 5.1 ΓΕΝΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η διαδικασία γένεσης όξινης απορροής από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή όξινων νερών μεταλλείου με χαρακτηριστικά τα οποία απέχουν σημαντικά από τα θεσμοθετημένα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων. Για το λόγο αυτό οι μεταλλευτικές βιομηχανίες που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα είναι υποχρεωμένες να κατεργάζονται τα όξινα νερά μεταλλείου σε ειδικά κατασκευασμένες μονάδες με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων, οι οποίες είναι γνωστές ως ενεργητικές μέθοδοι κατεργασίας.

Η κατεργασία των όξινων νερών μεταλλείου με τη προσθήκη υδρασβέστου  $[Ca(OH)_2]$  αποτελεί την πλέον διαδεδομένη ενεργητική μέθοδο κατεργασίας διεθνώς, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ενεργών μεταλλείων. Η τεχνολογία αυτή είναι ευρύτατα εφαρμοσμένη και πλήρως προβλέψιμη και ελεγχόμενη όσον αφορά την απόδοση του συστήματος κατεργασίας. Εναλλακτικές μέθοδοι χημικής κατεργασίας με τη χρήση π.χ.  $Mg(OH)_2$ ,  $Na(OH)$  ή  $Na_2S$  έχουν περιορισμένη εφαρμογή, λόγω του αυξημένου κόστους και της μη δυνατότητας απομάκρυνσης των ελεύθερων θεικών ριζών.

Η κατεργασία των νερών μεταλλείου με προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου (ή κοινώς εξουδετέρωση) είναι και η μέθοδος που εφαρμόζεται μέχρι σήμερα και στα Μεταλλεία Κασσάνδρας. Στο **Σχήμα 5-1** που ακολουθεί, δίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής με τις κυριότερες διεργασίες του ενεργητικού συστήματος κατεργασίας νερών που εφαρμόζονται στα Μεταλλεία Κασσάνδρας.



**Σχήμα 5-1:** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής υφιστάμενης κατεργασίας νερών Μεταλλείων Κασσάνδρας με τη μέθοδο της προσθήκης γαλακτώματος υδρασβέστου

Ειδικότερα, η κατεργασία με προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου που εφαρμόζεται στα Μεταλλεία Κασσάνδρας συνίστανται από τα ακόλουθα βασικά στάδια:

- **Προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου**

Η χημική επεξεργασία βασίζεται στην προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου  $[Ca(OH)_2]$  για την εξουδετέρωση της οξύτητας και αύξηση της αλκαλικότητας των νερών του μεταλλείου, την καταβύθιση των περιεχομένων μεταλλοκατιόντων με τη μορφή υδροξειδίων και ακολούθως την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και των παραγομένων στερεών εξουδετέρωσης με σύστημα πυκνωτών ή/και λιμνών διαύγασης και φιλτρόπρεσσας. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται ευρέως από τη μεταλλευτική βιομηχανία και αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο κατεργασίας νερών μεταλλείων.

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι οι ακόλουθες (Down & Stocks, 1977; Ritcey, 1989):

Αντιδράσεις	Θεωρητικό pH Καταβύθισης υδροξειδίων*	
$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	4.3	(5.1)
$PbSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Pb(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	6.3	(5.2)
$CuSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Cu(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	7.2	(5.3)
$ZnSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	8.4	(5.4)
$FeSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Fe(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	9.5	(5.5)
$CdSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Cd(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	9.7	(5.6)
$MnSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Mn(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$	10.6	(5.7)

\* προκύπτει από την σταθερά διαλυτότητας ( $K_{sp}$ ) των υδροξειδίων των μετάλλων

Από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι για την πλήρη απομάκρυνση / καταβύθιση των διαλυμένων ιόντων, σε συγκεντρώσεις που να ικανοποιούν τις ισχύουσες προδιαγραφές για διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες, απαιτείται ρύθμιση του pH σε υψηλές αλκαλικές τιμές, μεγαλύτερες του 10. Με την παραπάνω κατεργασία επιτυγχάνεται και η απομάκρυνση των θειικών ιόντων από τα νερά με την μορφή της γύψου ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

- **Προσθήκη κροκιδωτικού αντιδραστήριου**

Για την αποτελεσματική απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών στο στάδιο καθίζησης και διαύγασης, προστίθεται κροκιδωτικό αντιδραστήριο στην υπερχειλίση της τελευταίας δεξαμενής ανάμειξης.

- **Διαχωρισμός στερεών / υγρών (Καθίζηση)**

Για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και των παραγόμενων στερεών εξουδετέρωσης από τα επεξεργασμένα νερά μεταλλείου, η υπερχειλίση της τελευταίας δεξαμενής ανάμειξης οδηγείται σε πυκνωτή. Η υπερχειλίση του πυκνωτή που είναι τα επεξεργασμένα νερά μεταλλείου απαλλαγμένα από αιωρούμενα στερεά διατίθενται στον φυσικό αποδέκτη. Η υποροή του πυκνωτή που είναι η ιλύς κατεργασίας των νερών οδηγείται σε φιλτρόπρεσσα για την αφύγρυνση της προκειμένου να οδηγηθεί προς απόθεση στην Εγκατάσταση Διαχείρισης Εξορυκτικών Αποβλήτων Κοκκινόλακκα ή να ανακυκλωθεί στην παραγωγική διαδικασία.

- **Αφύγρυνση ιλύος κατεργασίας**

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η φίλτραση της ιλύος κατεργασίας με διατάξεις φιλτροπρεσσών.

- **Σύστημα επαναρύθμισης του pH**

Ύστερα από την επεξεργασία του νερού με την προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου και μετά την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, επιτελείται η τελική ρύθμιση του pH. Η ρύθμιση του pH απαιτείται για την πλήρη συμμόρφωση με τα θεσμοθετημένα όρια διάθεσης.

Στις ενότητες που ακολουθούν δίνεται αναλυτική περιγραφή των μονάδων κατεργασίας των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας περιλαμβανομένων του εξοπλισμού, της απόδοσης της μονάδας, των μέτρων ελέγχου της, της θέσης της μονάδας και της θέσης και του τρόπου διάθεσης των επεξεργασμένων νερών

καθώς και προσομοίωση των ροών και του ισοζυγίου των υλικών. Η περιγραφή των εγκαταστάσεων προέρχεται από την εγκεκριμένη ΜΠΕ (2021) των Μεταλλείων Κασσάνδρας και τα χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία από την πλατφόρμα του Προγράμματος Περιβαλλοντικής Παρακολούθησης της ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΜΟΝΟΠΡΩΠΗ Α.Ε.

## 5.2 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ

Το φαινόμενο της όξινης απορροής δημιουργείται από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών. Η εμφάνιση του φαινομένου προϋποθέτει την ταυτόχρονη δράση νερού, οξυγόνου και οξειδωτικών βακτηρίων, που καταλύουν τις αντιδράσεις οξείδωσης των θειούχων ενώσεων.

Όπως αναφέρεται στο **Κεφάλαιο 4** της παρούσας, τα νερά που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Ολυμπιάδας είναι αλκαλικά με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα. Οι παράγοντες που συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της δημιουργίας όξινης απορροής στο Μεταλλείο Ολυμπιάδας περιλαμβάνουν:

- την εκτεταμένη χρήση της μεθόδου εκμετάλλευσης με λιθογόμωση που προσδίδει περίσσεια αλκαλικότητας, και
- την σημαντική παρουσία μαρμάρων με περίσσεια δυναμικού εξουδετέρωσης στην περιοχή.

Από τα μέσα του 1987 στο Μεταλλείο της Ολυμπιάδας εφαρμόζεται αποκλειστικά η μέθοδος της λιθογόμωσης. Με αυτή τη μέθοδο, τα κενά που δημιουργούνται από την απόληψη του κοιτάσματος πληρούνται με μίγμα περιβαλλοντικά αδρανών τελμάτων εμπλουτισμού με τσιμέντο. Το υλικό λιθογόμωσης μετά την στερεοποίησή του, καθίσταται πρακτικά υδατοαδιαπέρατο. Με την μέθοδο λιθογόμωσης εξασφαλίζεται η σταθερότητα των υπερκείμενων πετρωμάτων και αποφεύγεται η δημιουργία καθιζήσεων ή ρωγματώσεων. Έτσι, προλαμβάνεται η κατείσδυση επιφανειακών νερών και γενικά αποφεύγεται η δημιουργία συνθηκών οξείδωσης του μεταλλεύματος και κατά συνέπεια η επιβάρυνση της ποιότητας των υπογείων νερών του μεταλλείου. Επιπλέον, η παρουσία μαρμάρων αυξάνει την αλκαλικότητα των νερών και καταστέλλει την ανάπτυξη των οξειδωτικών βακτηρίων (η οποία, όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 3**, ευνοείται σε  $pH < 4$ ).

Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου (Δεκέμβριος – Απρίλιος), και μετά από παρατεταμένες βροχοπτώσεις, τα νερά της βροχής κατεισδύουν στην περιοχή των παλαιών εκμεταλλεύσεων στο ανώτερο Δυτικό Κοίτασμα όπου εφαρμόζονταν κατά το παρελθόν (1978-1986) η μέθοδος εκμετάλλευσης με κατακρήμνιση οροφής. Κατά την περίοδο αυτή περιστασιακά εμφανίζεται μικρή μείωση του  $pH$  των νερών μεταλλείου, σε τιμές 7,5 – 8,0, που όμως παραμένει εντός των θεσμοθετημένων ορίων για τη διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής με παράλληλη μικρή αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων.

Στο παρελθόν η μονάδα κατεργασίας με υδράσβεστο λειτουργούσε περιστασιακά και συγκεκριμένα μόνο σε περιόδους παρατεταμένων βροχοπτώσεων για την αντιμετώπιση αυξημένων συγκεντρώσεων σε διαλελυμένα μέταλλα.

Από το 2014 το σύνολο των νερών που αντλούνται από τα υπόγεια έργα του μεταλλείου Ολυμπιάδας οδηγούνται συστηματικά στις υφιστάμενες επιφανειακές εγκαταστάσεις κατεργασίας που βρίσκονται στην περιοχή του ομόνυμου εργοστασίου εμπλουτισμού, δυναμικότητας  $450 \text{ m}^3/\text{h}$ . Οι εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν:

1. Μονάδα χημικής κατεργασίας με προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου για την καταβύθιση των διαλελυμένων μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων
2. Δύο (2) πυκνωτές και τρεις (3) λίμνες διαύγασης που λειτουργούν εν σειρά (No.2, No.3 και No.4), για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων
3. Φιλτρόπρεσσα για την αφύγρανση των παραγόμενων στερεών εξουδετέρωσης, και
4. Σύστημα επαναρύθμισης του  $pH$  στην 4<sup>η</sup> λίμνη διαύγασης.

Η υπερχειλίση της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης, μετά από έλεγχο των ποσοτικών και ποιοτικών χαρακτηριστικών της, οδηγείται στο παρακείμενο ρέμα του Μαυρόλακκα.



### 5.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ

Η υφιστάμενη μονάδα χημικής επεξεργασίας περιλαμβάνει τέσσερις δεξαμενές (αναμεικτές) διαμέτρου 2,8m και ύψους 2,8m, συνολικής χωρητικότητας 34 m<sup>3</sup> (βλ. **Φωτογραφία 5-1**).



**Φωτογραφία 5-1:** Δεξαμενές κατεργασίας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας

Στη δεξαμενή (T-01) όπου οδηγείται το σύνολο των νερών προς επεξεργασία, προστίθεται γαλάκτωμα υδρασβέστου πυκνότητας 10% κ.β., το οποίο έχει προηγουμένως προετοιμαστεί στη δεξαμενή (T-02).

Η υπερχειλίση της δεξαμενής (T-01) μέσω δικτύου σωληνώσεων οδηγείται σε δύο δεξαμενές (T-03 & T-04) στις οποίες επίσης μπορεί να προστίθεται γαλάκτωμα υδρασβέστου, ανάλογα με τις απαιτήσεις.

Το νερό και τα στερεά προϊόντα της καταβύθισης που υπερχειλίζουν από τις δύο δεξαμενές, οδηγούνται με δίκτυο βαρύτητας σε δύο πυκνωτές, οι οποίοι λειτουργούν εν παραλλήλω, για το διαχωρισμό στερεών - υγρών (βλ. **Φωτογραφία 5-2**). Ο κάθε πυκνωτής έχει χωρητικότητα 400m<sup>3</sup>, διάμετρο 14m και ύψος 2,8m. Η απομάκρυνση των στερεών στους πυκνωτές γίνεται με τους μηχανισμούς καθίζησης, η οποία βελτιώνεται επιπλέον με την συστηματική προσθήκη κροκιδωτικού.



(α) Πυκνωτής No. 5



(β) Πυκνωτής No. 6

**Φωτογραφία 5-2:** Πυκνωτές νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας

Το επεξεργασμένο νερό από την υπερχειλίση των πυκνωτών οδηγείται με ένα δίκτυο σωληνώσεων σε τρεις (3) λίμνες διαύγασης οι οποίες λειτουργούν εν σειρά για την τελική διαύγαση του πριν την διάθεση στο παρακείμενο φυσικό αποδέκτη (ρέμα Μαυρόλακκα), βλ. **Φωτογραφία 5-3**. Οι λίμνες τροφοδοτούνται με σύστημα ισοκατανομής εγκάρσια προς τη διεύθυνση ροής, έχουν συνολική ενεργή επιφάνεια 8.975m<sup>2</sup>, βάθος 2,5 m και συνολικό λειτουργικό όγκο 22.500 m<sup>3</sup>.



**Φωτογραφία 5-3:** Λίμνες διαύγασης νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας

Για την αποτελεσματική παρακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων έχουν τοποθετηθεί στις λίμνες ειδικά διαφράγματα από ύφασμα, κάθετα προς την κατεύθυνση της ροής των νερών (βλ. **Φωτογραφία 5-4**).



**Φωτογραφία 5-4:** 4<sup>η</sup> λίμνη διαύγασης νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας - Ειδικά διαφράγματα από ύφασμα για την βελτίωση της απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών

Τα στερεά από την υπορροή των πυκνωτών απομακρύνονται περιοδικά, υπό μορφή αραιού πολφού, ο οποίος οδηγείται προς διήθηση σε μία φιλτρόπρεσσα για περαιτέρω διαχείριση της ιλύος κατεργασίας νερών μεταλλείου υπό σχεδόν ξηρή μορφή (βλ. **Φωτογραφία 5-5**).



**Φωτογραφία 5-5:** Φιλτρόπρεσσα αφύγρανσης ιλύος κατεργασίας νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας

Η προστιθέμενη ποσότητα γαλακτώματος υδρασβέστου ρυθμίζεται αυτόματα, έτσι ώστε το pH του νερού στις υπερχειλίσεις των δεξαμενών να προσεγγίζει την τιμή 10 - 11.

Για την αποτελεσματική απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών στο στάδιο διαύγασης, προστίθεται κροκιδωτικό αντιδραστήριο στις υπερχειλίσεις των δύο δεξαμενών (T-03 & T-04).

Τέλος, στη λίμνη διαύγασης No. 4 γίνεται ρύθμιση του pH του επεξεργασμένου νερού μεταλλείου πριν την τελική του διάθεση στον φυσικό αποδέκτη με προσθήκη πυκνού διαλύματος θειϊκού οξέος  $H_2SO_4$ , 98% κ.β. Πρόκειται για πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα προσθήκης οξέος εγκατεστημένο εντός οικίσκου που αποτελείται από δύο δοσομετρικές αντλίες Grundfos υψηλής αντοχής, δεξαμενή δοσομέτρησης διπλότοιχη από HDPE με διακόπτη ελέγχου και δείκτη στάθμης και ηλεκτρονικό όργανο μέτρησης pH (βλ. **Φωτογραφία 5-6**).



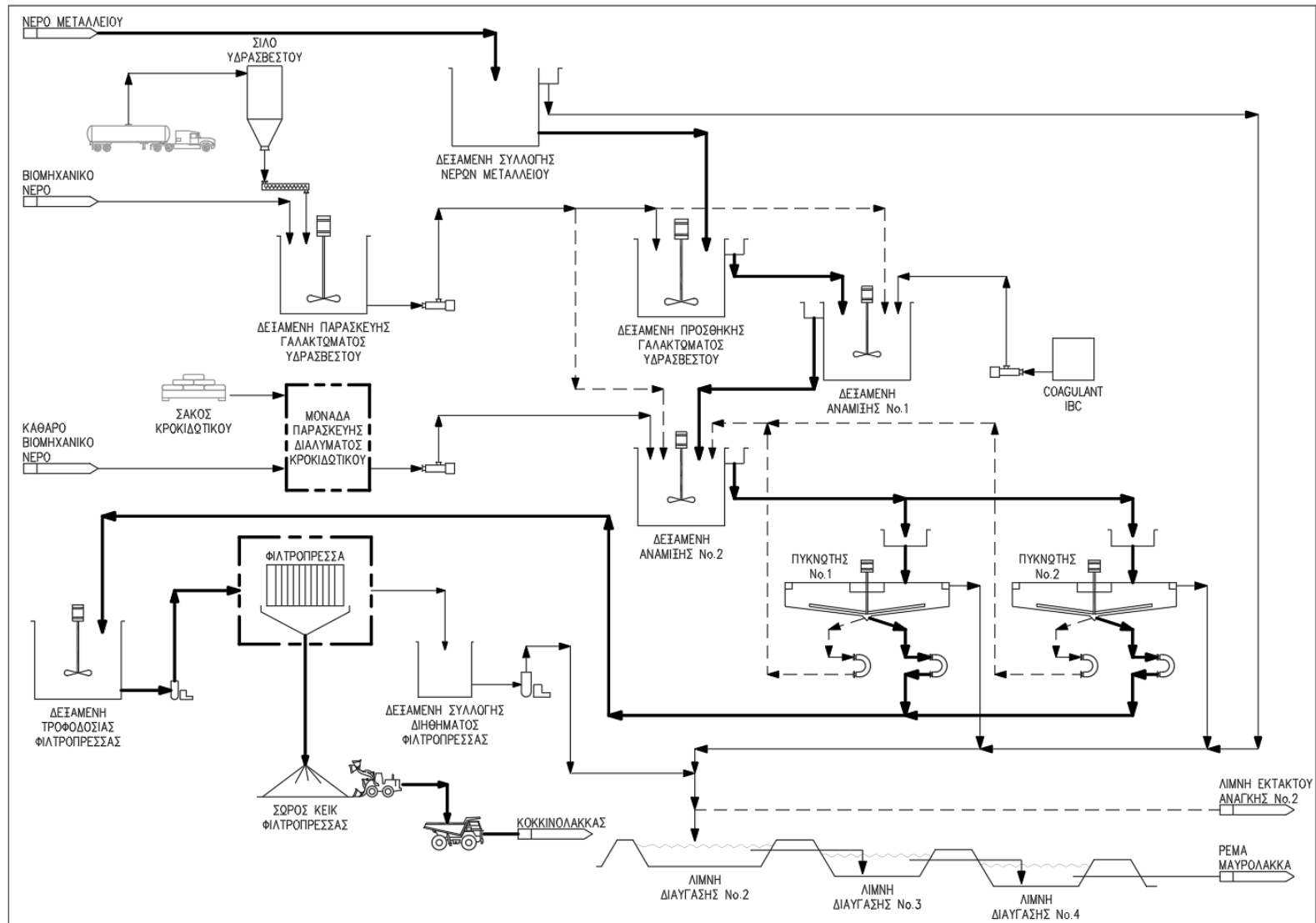
Οικίσκος



Δοσομετρικές αντλίες

**Φωτογραφία 5-6:** Μονάδα επαναρύθμισης pH στην λίμνη διαύγασης No 4.

Το σύνολο των διεργασιών παρουσιάζεται στο αναλυτικό διάγραμμα ροής που ακολουθεί (βλ. **Σχήμα 5-2**).



Σχήμα 5-2: Διάγραμμα ροής μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας

## 5.2.2 ΜΕΤΡΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Έχουν εγκατασταθεί όργανα αυτόματης και συνεχούς (on-line) μέτρησης και καταγραφής της παροχής, του pH, της αγωγιμότητας και των αιωρούμενων σωματιδίων στην είσοδο και την τελική απορροή της μονάδας. Το σύστημα είναι συνδεδεμένο με το κέντρο ελέγχου (control room) του εργοστασίου εμπλουτισμού και παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης της ποιότητας των προς διάθεση υγρών αποβλήτων, ελέγχου της απόδοσης του συστήματος κατεργασίας και της άμεσης απόκρισης σε περιπτώσεις αλλαγής των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων.

Οι θέσεις παρακολούθησης των υγρών αποβλήτων του υποέργου Ολυμπιάδας δίνονται στον Πίνακα 5-1 και η σχετική τους θέση στο Σχήμα 5-3 που ακολουθούν.

Πίνακας 5-1: Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας

A/A	Κωδικός θέσης	Περιγραφή
1	OMW01	Είσοδος μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου
2	OMW02	Έξοδος λιμνών διαύγασης



Σχήμα 5-3: Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο και στην έξοδο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας

Για την παρακολούθηση των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας, χρησιμοποιούνται όργανα αυτόματης και συνεχούς (on-line) μέτρησης και καταγραφής της παροχής (Q), του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Electrical Conductivity) τόσο στην τροφοδοσία της μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου, όσο και στην τελική απορροή των λιμνών διαύγασης. Και τα δύο σημεία είναι πλήρως εξοπλισμένα για την συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή της ποιότητας των προς διάθεση νερών μεταλλείου, τον έλεγχο της απόδοσης του συστήματος κατεργασίας και την άμεση απόκριση σε περιπτώσεις αλλαγής των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους, μέσω υπολογιστών που βρίσκονται στην αίθουσα ελέγχου της λειτουργίας του εργοστασίου εμπλουτισμού Ολυμπιάδας καθώς και επιμέρους σταθμών ελέγχου στο Μεταλλείο και στη Μονάδα Επεξεργασίας Νερών.

Ο εξοπλισμός συνεχούς παρακολούθησης των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας αποτελείται από (βλ. Φωτογραφία 5-7):



Ηλεκτρομαγνητικό παροχόμετρο μέτρησης παροχής νερού στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας νερών μεταλλείου (KROHNE)



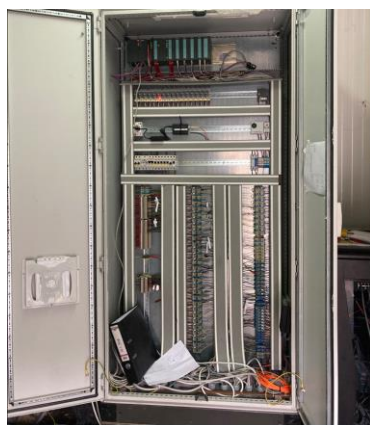
Αισθητήρα υπερήχων μέτρησης της παροχής για ανοιχτό κανάλι (μέθοδος venturi) στην τελική απορροή των λιμνών διαύγασης (PROBE LR SIEMENS)



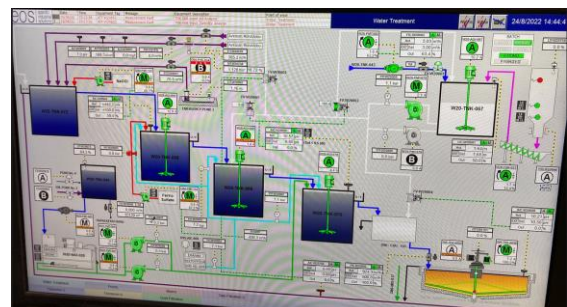
Αισθητήρες μέτρησης pH (pHD sc HACH LANGE) & αγωγιμότητας (3700 HACH LANGE) στην είσοδο της μονάδας νερών



Αισθητήρες μέτρησης pH (pHD sc HACH LANGE) & αγωγιμότητας (3700 HACH LANGE) στην τελική απορροή των λιμνών διαύγασης



Ελεγκτές (PLC) της εταιρείας SIEMENS (S7-300)



Κεντρικό σύστημα ελέγχου και καταγραφών της εταιρείας SIEMENS (WINCC)

**Φωτογραφία 5-7:** Όργανα ελέγχου των ποιοτικών χαρακτηριστικών των προς διάθεση κατεργασμένων νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας

1. Ηλεκτρομαγνητικό παροχόμετρο μέτρησης παροχής νερού στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας νερών μεταλλείου (KROHNE)
2. Αισθητήρες μέτρησης pH (pHD sc HACH LANGE) στην είσοδο της μονάδας νερού και την τελική απορροή των λιμνών διαύγασης
3. Αισθητήρες μέτρησης αγωγιμότητας (3700 HACH LANGE) στην είσοδο της μονάδας νερού και την τελική απορροή των λιμνών διαύγασης
4. Αισθητήρα υπερήχων μέτρησης της παροχής για ανοιχτό κανάλι (μέθοδος venturi) στην τελική απορροή των λιμνών διαύγασης (PROBE LR SIEMENS)
5. Ελεγκτές (PLC) της εταιρείας SIEMENS (S7-300)
6. Κεντρικό σύστημα ελέγχου και καταγραφών της εταιρείας SIEMENS (WINCC)

Επιπροσθέτως, με συχνότητα δύο (2) φορές το μήνα διενεργούνται πλήρεις μετρήσεις / αναλύσεις φυσικοχημικών παραμέτρων και βαρέων μετάλλων και συγκρίνονται με τα προβλεπόμενα όρια της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής 96400/1985, Παράγραφος ΠΑ (ΦΕΚ 573/Β'/24.9.1985). Οι μεταβλητές που παρακολουθούνται συστηματικά περιλαμβάνουν τις φυσικοχημικές παραμέτρους και χημικές αναλύσεις που δίνονται στον **Πίνακα 5-2** που ακολουθεί.

**Πίνακας 5-2:** Μετρούμενες μεταβλητές στην είσοδο της μονάδας κατεργασίας και την έξοδο των λιμνών διαύγασης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας

A/A	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Συχνότητα/τρόπος μέτρησης
1	pH	Κλίμακα από 0 έως 14	Συνεχώς
2	Αγωγιμότητα	μS/cm	Συνεχώς
3	Παροχή	m <sup>3</sup> /h	Συνεχώς
4	Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)	mg/l	Συνεχώς
5	Θερμοκρασία (T)	°C	15 μέρες
6	DOC, SO <sub>4</sub>	mg/l	15 μέρες
7	As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn (Ολικό και διαλυμένο κλάσμα)	μg/l	15 μέρες

Στον **Πίνακα 5-3** που ακολουθεί δίνονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για κάθε παράμετρο και ορισμένα από τα χαρακτηριστικά τους, όπως το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (MDL) και το όριο ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ).

**Πίνακας 5-3:** Μέθοδοι μέτρησης χημικών παραμέτρων νερού

Παράμετρος	Αναλυτική Μέθοδος	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)	Αναλυτική Μέθοδος	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)
Pb	APHA-AWWA 3120B	1,8	5,8	APHA-AWWA 3113B	1,1	3,3
Ni	APHA-AWWA 3120B	0,4	1,2			
Cu	APHA-AWWA 3120B	0,6	2,1			
Zn	APHA-AWWA 3120B	0,3	0,9			
Fe	APHA-AWWA 3120B	1,1	3,7			
Mn	APHA-AWWA 3120B	0,2	0,7			
Cr	APHA-AWWA 3120B	1,1	3,7			
Cd	APHA-AWWA 3120B	0,1	0,4	APHA-AWWA 3113B	0,08	0,29
Al	APHA-AWWA 3120B	8,4	28			
As	APHA-AWWA 3120B	1,5	5,2	APHA-AWWA 3113B	0,92	3,06
Ba	APHA-AWWA 3120B	0,1	0,6			
Be	APHA-AWWA 3120B	0,03	0,1			

Παράμετρος	Αναλυτική Μέθοδος	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)	Αναλυτική Μέθοδος	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)
Bi	APHA-AWWA 3120B	0,9	3,1			
B	APHA-AWWA 3120B	1,6	5,3			
Ca	APHA-AWWA 3120B	6	20			
Co	APHA-AWWA 3120B	0,2	0,8			
Li	APHA-AWWA 3120B	0,1	0,5			
Mg	APHA-AWWA 3120B	11,6	38,7			
Mo	APHA-AWWA 3120B	0,2	0,7			
K	APHA-AWWA 3120B	5,7	19,1			
Se	APHA-AWWA 3120B	2,1	7			
Sr	APHA-AWWA 3120B	0,04	0,12			
Tl	APHA-AWWA 3120B	1	3,3			
Ti	APHA-AWWA 3120B	0,3	1,1			
V	APHA-AWWA 3120B	0,7	2,4			
Na	APHA-AWWA 3120B	0,9	2,9			
Sb	APHA-AWWA 3120B	1	3,2			
SO4	APHA 4500-SO42-D	1000	3000			
T.S.S.	APHA 2540D	1000	3000			
T.D.S.	APHA 2540C	1000	3000			
DOC	Merck TOC cell Test, APHA 5310D analogous	5000	15000			
Αγωγιμότητα	APHA 2510B					
pH	APHA 4500-H+B					

### 5.2.3 ΘΕΣΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το σύνολο των εγκαταστάσεων κατεργασίας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας εμπίπτει εντός περιοχής βιομηχανικών εγκαταστάσεων (ΠΔ 18.10.79, ΦΕΚ 614Δ/31.10.79), είναι συμβατό με τις κατευθύνσεις του γενικού πλαισίου χωροταξικού σχεδιασμού και αιεφόρου ανάπτυξης για την ανάπτυξη εξορυκτικών και βιομηχανικών δραστηριοτήτων, είναι συμβατό με τις απαιτήσεις του ειδικού πλαισίου χωροταξικού σχεδιασμού και αιεφόρου ανάπτυξης για τη βιομηχανία, είναι συμβατό με το περιφερειακό πλαίσιο χωροταξικού σχεδιασμού και αιεφόρου αναπτύξεως Κεντρικής Μακεδονίας και αποτελεί ιδιοκτησία της ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΜΟΝΟΠΡΟΣΩΠΗ Α.Ε. Τέλος, οι εγκαταστάσεις βρίσκονται εκτός των θεσμοθετημένων ορίων των οικισμών Καλυβίων Βαρβάρας και Ολυμπιάδας όπως αυτά ορίζονται από το εγκεκριμένο σχέδιο πόλεως («Ειδική Χωροταξική Μελέτη Ν. Χαλκιδικής για τον καθορισμό χρήσεων γης με στόχο την ανάπτυξη και την προστασία στα πλαίσια του προγράμματος ENVIREG», Τελική Πρόταση ΖΟΕ, Δ' Φάση, Φεβ. 1999, Αρ. Φύλλου Ζ που εγκρίθηκε από το Κεντρικό Συμβούλιο Χωροταξίας, Οικισμού και Περιβάλλοντος ΚΣΧΟΠ 31/3/1999).

### 5.2.4 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ

Η υπερχειλίση της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης διατίθεται στο παρακείμενο ρέμα του Μαυρόλακκα μέσω συστήματος σκυρόδετου καναλιού και σωλήνωσης (βλ. **Φωτογραφία 5-8**). Η εκβολή των κατεργασμένων νερών μεταλλείου είναι σημειακή και μοναδική.





**Φωτογραφία 5-8:** Διάθεση νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας από τη 4<sup>η</sup> λίμνη διαύγασης στο ρέμα Μαυρόλακκα

Λόγω της προέκτασης της σωλήνωσης εκβολής των κατεργασμένων νερών μεταλλείου εντός της κοίτης του Μαυρόλακκα και της μορφολογίας του ρέματος στο σημείο διάθεσης (παρουσία έντονης βλάστησης και κροκάλες μεγάλου μεγέθους που δημιουργούν στροβιλισμό των νερών) επιτυγχάνεται ταχεία και καλή ανάμειξη με τα νερά του ρέματος και όπως τεκμηριώνεται στο **Κεφάλαιο 4.3** της παρούσας, δεν επηρεάζει δυσμενώς την ποιότητα των επιφανειακών νερών του ρέματος αποδέκτη.

### 5.2.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών του μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία με υδράσβεστο για την περίοδο 1996-2021 παρουσιάζονται αναλυτικά στο **Παράρτημα V.1** και συνοψίζονται στην παρούσα ενότητα.

Ειδικότερα, στον **Πίνακα 5-4** δίνεται ο αριθμός των δειγματοληψιών, η διακύμανση των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων, η μέση τιμή και η διάμεσος των τιμών ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους. Στον ίδιο Πίνακα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι μέγιστες οριακές τιμές για την διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) και ο αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτό το όριο. Τέλος, στον πίνακα δίνονται και οι Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΜΕΣ) και ο αντίστοιχος αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτές τις τιμές.

Ακολούθως, στον **Πίνακα 5-5** δίνονται οι ετήσιες μέσες τιμές των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους και οι Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

Τέλος, στα **Σχήματα 5-4 και 5-5** που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή των κυριότερων ρύπων εκφρασμένες σαν ημερήσιες (ΜΕΣ) και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία με υδράσβεστο συναρτήσει του χρόνου.

**Πίνακας 5-4:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους (OMW02).  
Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		591	11,7	6,6	8,4	8,4	6,0 -8,5	211	-	-
Αγωγιμότητα	μS/cm	568	1552	0	571	560	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	527	31,0	4,0	20,3	20,3	40,0	0	-	-
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	381	374,20	0,10	32,36	22,52	-	-	-	-
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	579	1000,00	0,50	46,83	22,00	500	9	-	-
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	380	103,80	0,03	4,20	1,23	-	-	-	-
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	606	277,00	0,00	7,83	1,51	20	45	1,5	303
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	380	490,20	2,50	15,86	2,50	-	-	-	-
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	608	950,00	0,50	11,90	2,50	500	2	-	-
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	593	7239,00	2,50	236,82	100,00	15000	0	-	-
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	457	576,55	2,50	26,06	2,50	-	-	-	-
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	380	40380,00	2,50	1053,29	213,40	-	-	-	-
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	635	17700,00	2,50	942,20	317,30	2000	62	-	-
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	380	38,14	2,50	3,78	2,50	-	-	-	-
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	486	50,00	2,50	4,36	2,50	2000	0	34	6

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	426	700,00	0,50	29,17	17,81	-	-	-	-
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	565	500,00	0,50	16,53	11,01	100	5	14	217
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	380	21730,00	2,50	905,04	264,00	-	-	-	-
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	636	63200,00	2,50	1035,95	275,00	2000	46	-	-
Ca <sub>λικό</sub>	mg/L	378	378	296,40	12,36	79,42	-	-	-	-
Ca <sub>διαλ</sub>	mg/L	377	377	279,00	11,75	75,80	-	-	-	-
DOC	mg/L	365	2,50	2,50	2,50	2,50	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	531	1483,71	18,93	179,89	121,83	-	-	-	-
TSS	mg/L	622	376,00	0,00	3,71	0,50	40	3	-	-

Περιβαλλοντικό Όριο: Νομαρχιακή απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (Φ.Ε.Κ. 573/Β/24.9.1985) – Πίνακας ΙΙΑ

Τιμή Στόχος ΜΕΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Μ.Ε.Σ. (Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση)

**Πίνακας 5-5(α):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους (OMW02).  
 Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH		-	7,9	7,4	8,3	8,5	8,4	8,2	-	-	
Αγωγιμότητα	μS/cm	-	465	593	510	529	577	510	-	-	
Θερμοκρασία	°C	-	21,2	14,1	19,3	16,8	18,2	18,7	-	-	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	150,94	241,76	36,92	47,21	42,83	94,57	64,80	-	-	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	10,64	17,20	69,64	6,19	18,84	15,47	13,61	-	-	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	51,26	44,01	26,21	7,71	5,59	4,36	4,53	-	-	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	79,33	132,50	363,75	230,73	169,78	136,43	213,12	-	-	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	100,00	100,00	50,00	100,00	92,50	78,39	-	-	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1600,00	272,10	5155,38	1000,12	1445,76	1882,28	832,40	-	-	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	-	-	5,23	8,90	11,67	6,00	-	-	20,00

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	64,57	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	39,00	64,62	16,78	20,86	20,15	36,85	18,05	-	-	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1886,20	415,81	10696,15	637,64	2142,02	1270,51	2882,96	-	-	
Ca <sub>λικό</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DOC	mg/L								-	-	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	205,38	56,34	205,09	146,73	147,93	190,86	116,01	-	-	
TSS	mg/L	10,45	5,76	5,12	1,90	0,70	0,35	0,19	-	-	

Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

**Πίνακας 5-5(β):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους (OMW02).  
Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH		-	8,3	8,5	8,5	8,4	8,0	8,3	8,2	8,0	
Αγωγιμότητα	μS/cm	-	640	574	567	578	660	582	512	994	
Θερμοκρασία	°C	-	-	-	19,5	19,8	21,8	20,3	20,9	22,3	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	5,47	13,04	6,70	34,76	35,42	7,88	7,29	41,71	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	5,00	6,46	6,06	21,98	20,78	5,00	5,00	36,33	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	7,83	3,69	3,98	6,38	16,26	3,40	3,30	10,11	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	6,03	3,07	3,06	4,72	9,87	2,49	1,79	7,62	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	2,80	5,42	6,01	6,93	4,32	4,51	5,85	8,71	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	2,73	4,62	5,35	5,76	3,60	4,25	4,80	4,95	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	193,00	283,44	215,13	646,83	511,16	402,08	770,42	392,93	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	25,77	14,33	22,20	19,58	20,00	29,51	23,63	8,50	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	711,80	205,31	346,13	638,05	2259,14	544,96	333,36	2239,93	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	686,40	191,32	306,99	615,81	2173,92	519,62	286,63	1820,32	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	8,34	2,83	3,02	6,22	4,79	2,71	2,95	2,50	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	-	5,20	2,65	2,78	4,52	3,94	2,50	2,50	2,50	20,00

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	11,60	22,09	32,14	31,77	23,47	14,77	25,26	34,96	
Pb <sub>διαλ.</sub>	μg/L	-	8,50	12,31	22,70	13,47	8,60	5,96	10,24	13,66	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	-	1476,67	814,29	894,92	1536,11	3925,67	1117,95	713,14	2256,35	125,00
Zn <sub>διαλ.</sub>	μg/L	-	1056,20	540,82	503,71	813,01	2178,40	668,54	288,14	591,75	
Ca <sub>λικό</sub>	μg/L	-	73,47	71,93	66,70	72,58	82,07	81,69	75,14	173,27	
Ca <sub>διαλ.</sub>	μg/L	-	71,47	70,03	62,18	70,88	78,10	78,94	73,07	169,21	
DOC	mg/L	-									
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	-	96,56	83,69	74,36	88,08	138,55	95,90	127,53	475,78	
TSS	mg/L	-	0,77	0,67	0,34	3,01	3,15	0,62	3,62	18,42	

Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

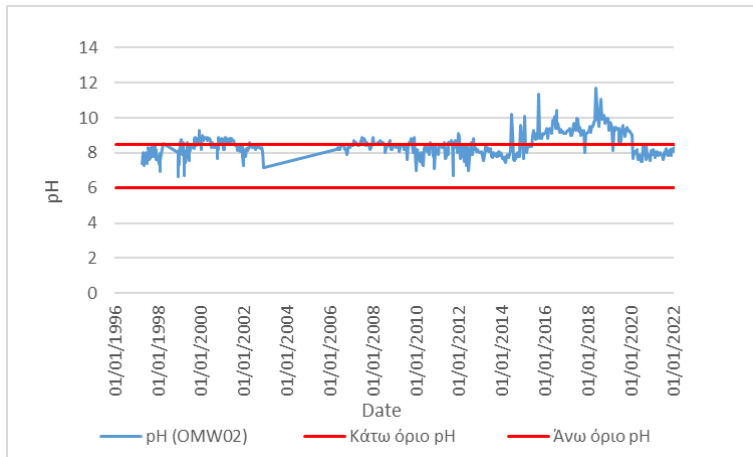
**Πίνακας 5-5(γ):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία τους (OMW02).  
Περίοδος παρακολούθησης: 1996 – 2021 (26 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		8,1	8,9	9,4	9,3	9,9	9,2	8,0	8,0	
Αγωγιμότητα	μS/cm	537	571	459	412	452	479	801	707	
Θερμοκρασία	°C	22,0	20,8	21,7	20,9	21,5	21,7	22,2	21,5	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	109,78	41,22	34,09	41,90	31,84	36,45	28,70	24,67	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	76,41	17,90	26,88	33,14	26,18	32,53	23,28	20,41	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	5,06	5,06	0,77	0,63	0,67	0,48	1,27	0,64	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,60	2,63	0,40	0,28	0,21	0,15	0,19	0,22	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	4,19	3,46	3,63	12,09	88,88	44,17	22,07	19,17	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,98	2,50	2,75	4,58	16,89	9,20	13,28	13,54	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	256,49	434,23	136,65	52,42	54,50	26,26	30,32	50,22	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	9,05	10,12	5,30	2,74	6,46	7,08	4,19	4,16	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	4742,32	1495,07	339,52	1736,58	52,00	33,07	542,25	256,49	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	1370,64	1139,69	286,18	33,63	20,32	15,07	236,38	223,20	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	2,50	3,77	2,50	2,64	2,50	2,50	6,67	5,88	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,50	2,83	2,50	2,60	2,50	2,50	5,78	5,46	20,00

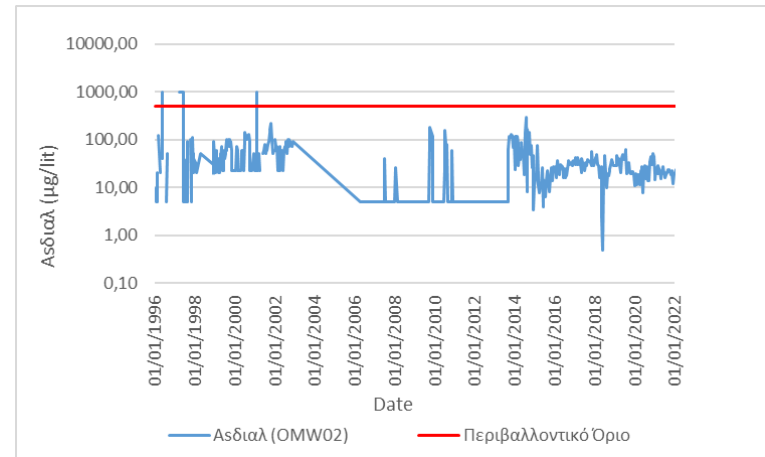


Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	35,73	32,22	26,60	30,97	22,53	17,99	12,01	22,61	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	7,24	12,79	14,90	11,54	9,54	7,10	4,43	5,47	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	981,10	614,28	148,29	91,56	130,42	69,96	63,96	96,53	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	356,11	217,61	33,52	19,65	21,65	12,78	39,69	60,68	
Ca <sub>λικό</sub>	μg/L	156,44	121,28	36,30	20,94	42,16	34,41	85,61	69,70	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	151,50	107,34	34,72	19,04	38,74	31,23	82,14	67,60	
DOC	mg/L							2,50	2,50	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	430,01	377,16	136,91	102,47	133,62	144,06	304,14	194,88	
TSS	mg/L	6,12	3,39	1,22	3,20	8,20	4,19	2,77	1,52	

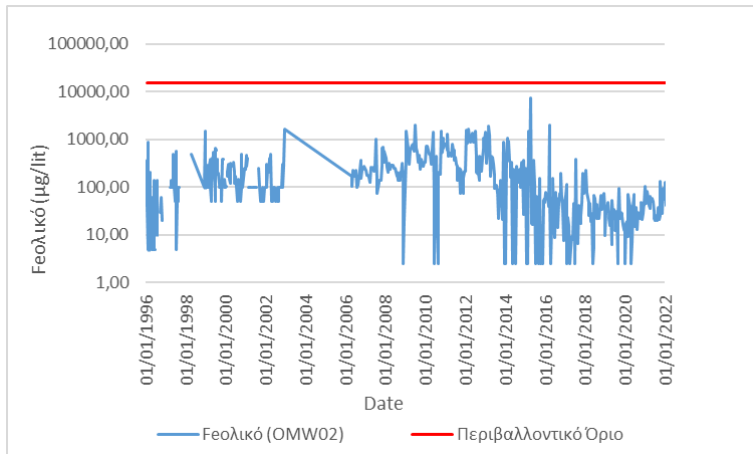
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



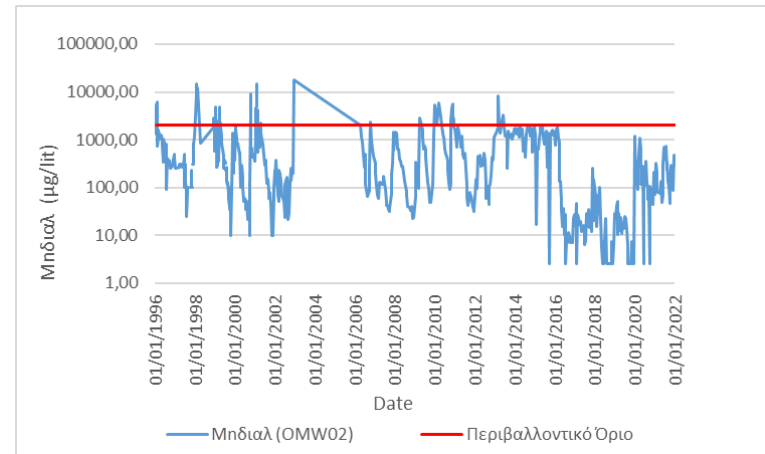
(α) pH



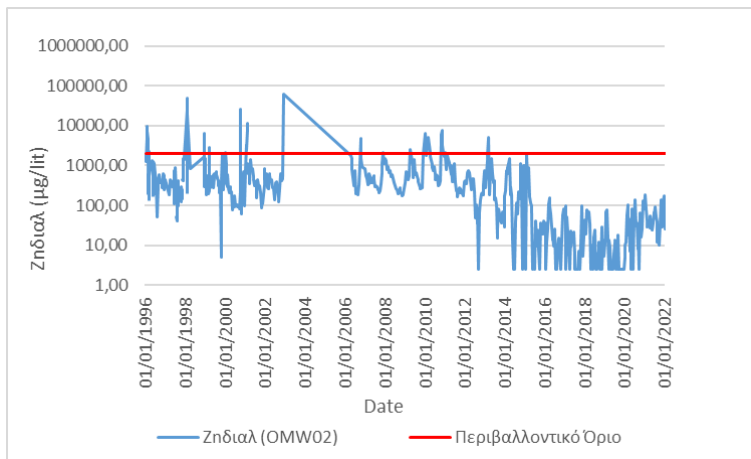
(β) As<sub>διαελυμένο</sub>



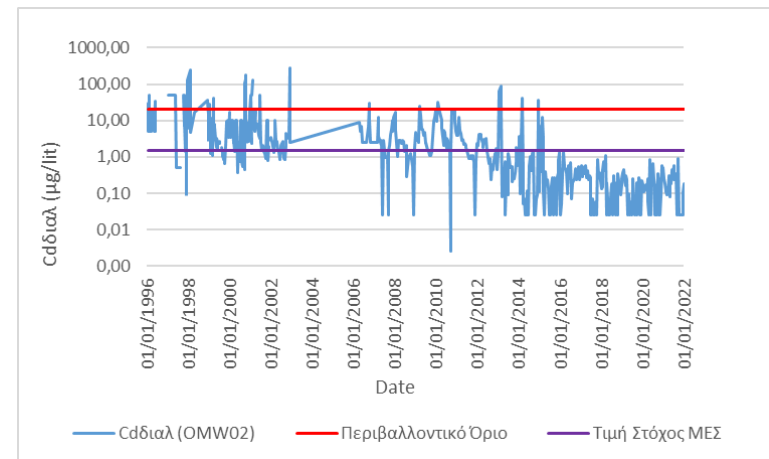
(γ) Fe<sub>ολικό</sub>



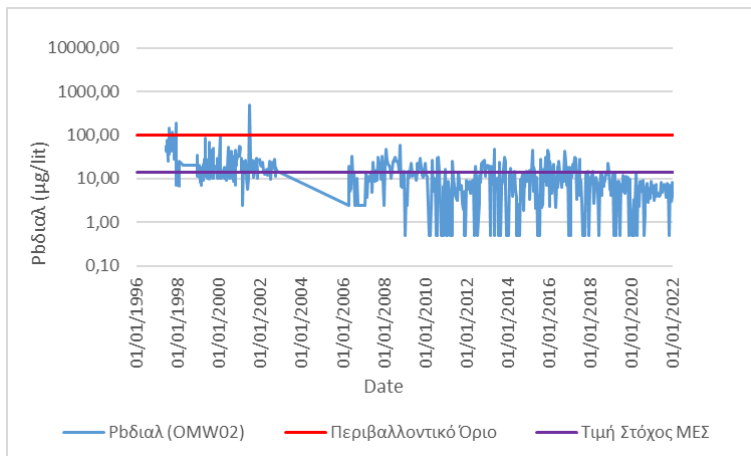
(δ) Mn<sub>διαελυμένο</sub>



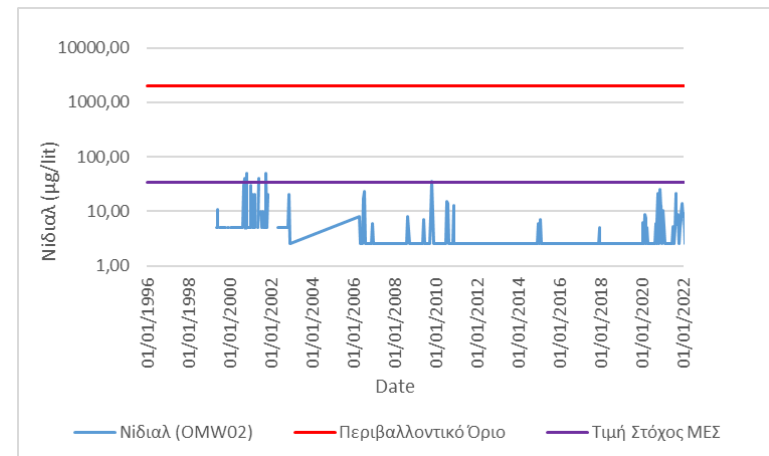
(ε) Ζnδιαελυμένο



(στ) Cdδιαελυμένο

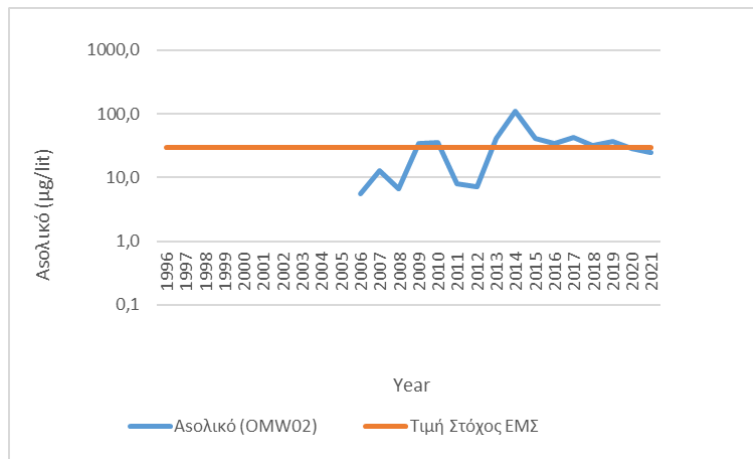


(ζ) Pbδιαελυμένο

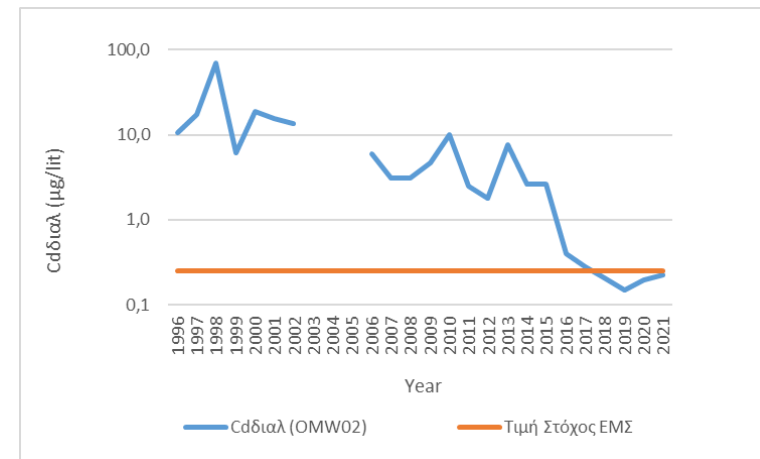


(η) Niδιαελυμένο

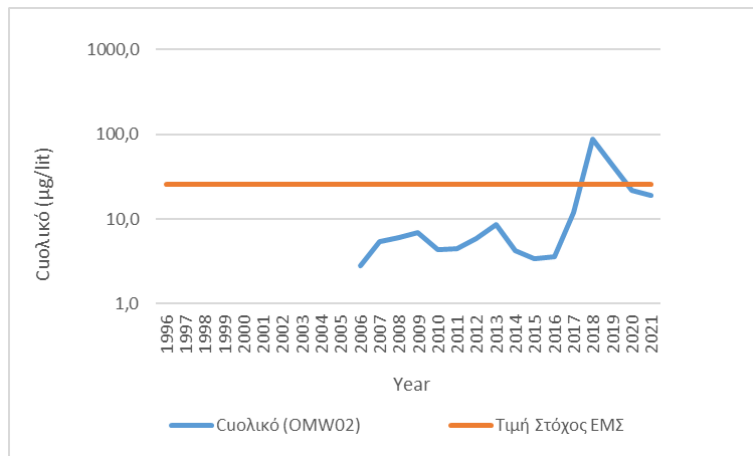
Σχήμα 5-4: Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (OMW02) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσεως του χρόνου



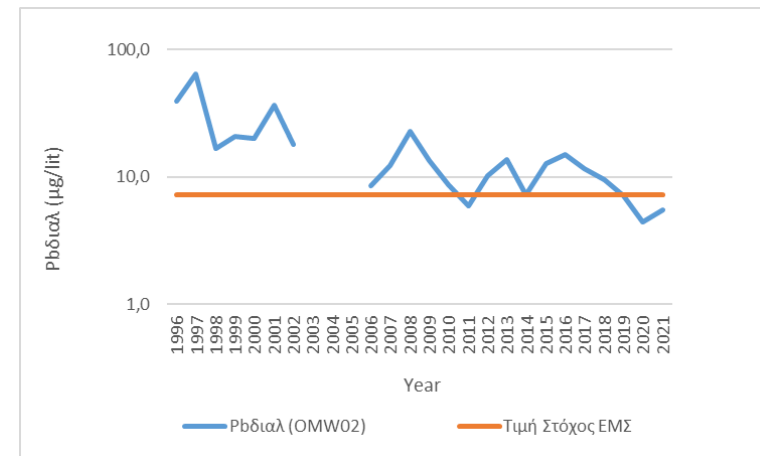
(α) ASολικό



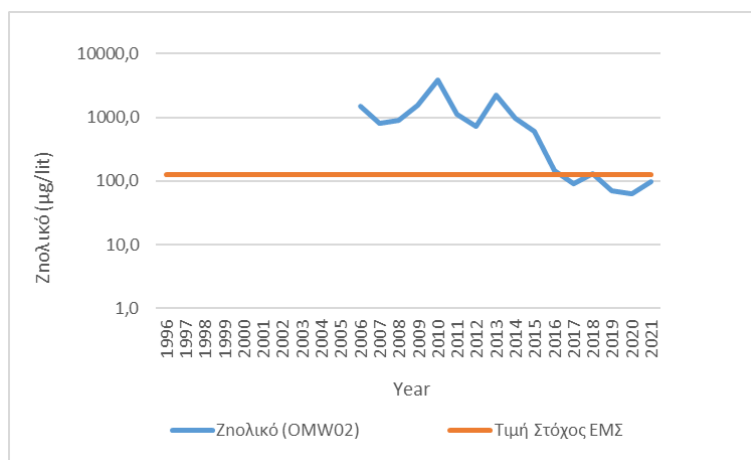
(β) Cd<sub>διαλυμένο</sub>



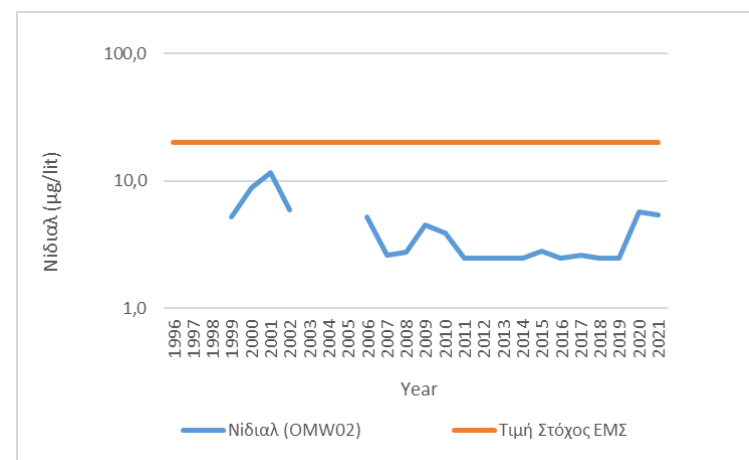
(γ) Cuολικό



(δ) Pb<sub>διαλυμένο</sub>



(ε) Ζηολικό

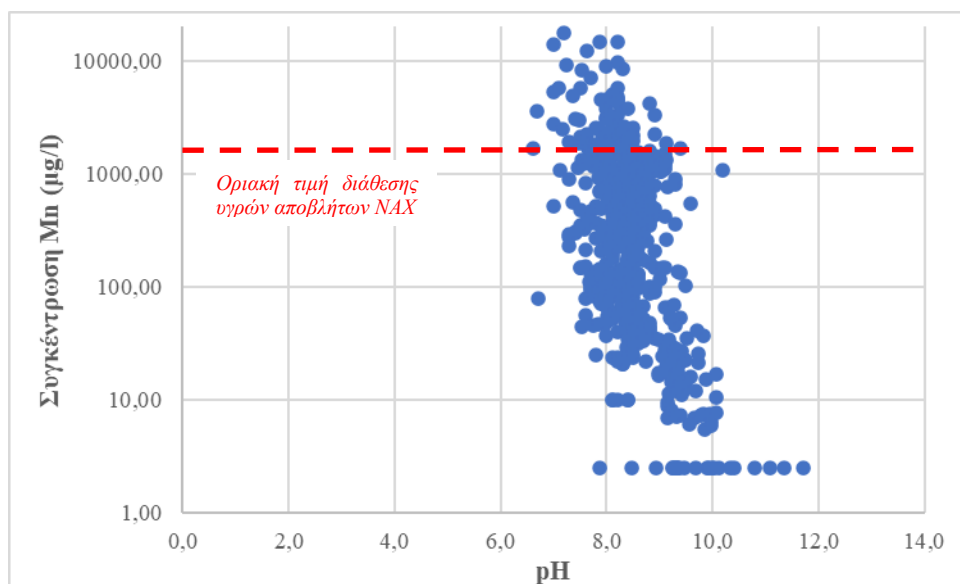


(στ) Niδιαλυμένο

**Σχήμα 5-5:** Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (OMW02) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (EMΣ) συναρτήσει του χρόνου

Από τα παραπάνω διαθέσιμα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι τα νερά που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Ολυμπιάδας την περίοδο 1996 – 2021, μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, έχουν τα ακόλουθα ποιοτικά χαρακτηριστικά:

- Τα νερά του Μεταλλείου Ολυμπιάδας, πριν υποστούν οιαδήποτε κατεργασία, είναι αλκαλικά. Ακόμα και κατά τις υγρές περιόδους και μετά από παρατεταμένες βροχοπτώσεις που παρατηρείται μείωση του pH, παραμένει εντός των θεσμοθετημένων ορίων για τη διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής. Από το 2014 που η μονάδα κατεργασίας τέθηκε σε συστηματική λειτουργία το pH των κατεργασμένων νερών ήταν  $\geq 8,5$  δηλαδή συστηματικά μεγαλύτερο του ανώτερου περιβαλλοντικού ορίου διάθεσης υγρών αποβλήτων (βλ. **Σχήμα 5-4(α)**). Η λειτουργία της μονάδας εξουδετέρωσης σε υψηλές τιμές pH απαιτείται για την αποτελεσματική καταβύθιση του διαλυμένου μαγγανίου σε συγκεντρώσεις που να ικανοποιούν τα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του Mn συναρτήσει του pH στα νερά του μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία δίνεται στο **Σχήμα 5-6** όπου φαίνεται ότι η υπέρβαση του Mn εμφανίζεται σε τιμές μικρότερες του 9. Για την επαναρύθμιση του pH σε τιμές  $\leq 8,5$  η ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ εγκατέστησε το 2020 εξοπλισμό οξύνισης.



**Σχήμα 5-6:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία – Μεταβολή Mn συναρτήσει του pH

- Από το 2014 που η μονάδα κατεργασίας μπήκε σε συστηματική λειτουργία, η ποιότητα των κατεργασμένων νερών ικανοποιεί συστηματικά τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής (βλ. **Σχήμα 5-4**, Περιβαλλοντικό Όριο). Τα προηγούμενα χρόνια (προ του 2014) η μονάδα έμπαινε σε λειτουργία μόνο μετά από παρατεταμένες βροχοπτώσεις που παρατηρούνταν μείωση του pH και αύξηση των διαλυμένων μετάλλων.
- Επιπροσθέτως, η συγκέντρωση του καδμίου είναι συστηματικά μικρότερη ακόμα και από την Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση που ορίζεται από την ΚΥΑ 51354/2010 για τους επιφανειακούς αποδέκτες (βλ. **Σχήμα 5-4**, Τιμή Στόχος ΜΕΣ). Επίσης, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου και του νικελίου είναι συστηματικά μικρότερες ακόμα και από τις αντίστοιχες Μέγιστες Επιτρεπτές Τιμές που ορίζονται από την ΚΥΑ 170766/2016 για τους επιφανειακούς αποδέκτες.
- Τέλος, η ποιότητα τους ικανοποιεί ακόμα και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις – τιμές στόχους που ορίζονται για τα επιφανειακά νερά - αποδέκτες από την ΚΥΑ 51354/2010 (βλ. **Σχήμα 5-5**, Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

## 5.2.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΩΝ

Για την προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας κατεργασίας των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας, τον έλεγχο της αξιοπιστίας των στοιχείων ποιότητας και τον προσδιορισμό τόσο της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ετήσιας κατανάλωσης υδρασβέστου όσο και των παραγομένων στερεών εξουδετέρωσης, χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό μοντέλο που δίνεται στον **Πίνακα 5-6** και στο **Παράρτημα V.2**. Ως τροφοδοσία του κυκλώματος χρησιμοποιήθηκε η μέση παροχή (διάμεσος) των νερών Ολυμπιάδας που δόθηκε στον **Πίνακα 4-4** και η μέση ποιότητα (διάμεσος των διαλελυμένων συγκεντρώσεων των μετάλλων) που δόθηκε στον **Πίνακα 4-5** που αντιπροσωπεύουν τα χαρακτηριστικά των νερών μεταλλείου που διατίθονταν στο ρέμα Μαυρόλακκα καθόλη την περίοδο παρακολούθησης δηλαδή 1996 – 2021, ανεξαρτήτως της λειτουργίας ή μη της μονάδας κατεργασίας. Επισημαίνεται ότι στο μεταλλείο Ολυμπιάδας σημαντική συνεισφορά στα ανιόντα έχουν όχι μόνο τα θειικά αλλά και τα όξινα ανθρακικά ιόντα ( $\text{HCO}_3^-$ ) λόγω των ανθρακικών πετρωμάτων της στείρας παραγένεσης.

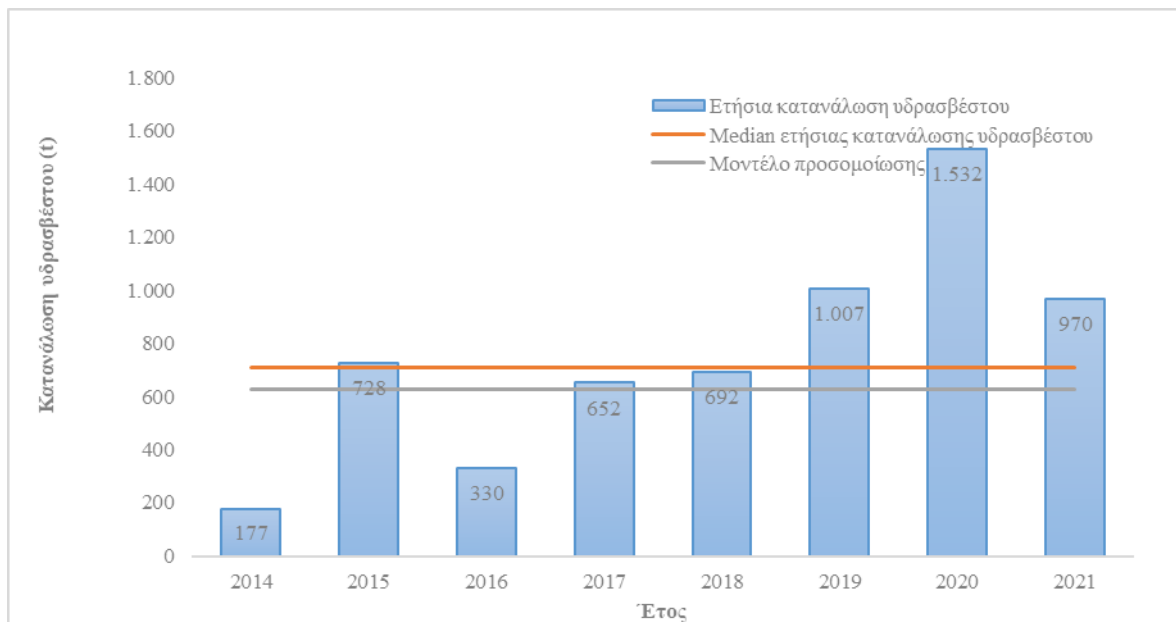
Όπως προκύπτει από τον **Πίνακα 5-6**, το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας της μονάδας κατεργασίας παρουσιάζει πολύ μικρή διαφορά, της τάξεως του 8%, γεγονός που εξασφαλίζει την αξιοπιστία των στοιχείων ποιότητας νερών μεταλλείων που εκτιμήθηκαν και των αποτελεσμάτων του μοντέλου. Η μικρή διαφορά αποδίδεται στην περιορισμένη λειτουργία της μονάδας κατεργασίας για μεγάλα χρονικά διαστήματα την περίοδο πριν το 2014.

**Πίνακας 5-6:** Προσομοίωση της μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας (Στοιχεία παρακολούθησης 1996 – 2021)

Σύσταση νερών μεταλλείου		Μονάδα χημικής καταργασίας		Παραγόμενα στερεά από την εξουδετέρωση προς απόθεση στην εγκατάσταση Κοκκινόλακκα		
Πραγματικό pH	8,2			<b>Στερεά που καταβυθίζονται</b>		
Ενεργό pH	8,1	pH τελικών αποβλήτων	11,5			
Na	26,4 mg/l	<b>Υπολογισμός απαιτούμενης ποσότητας υδρασβέστου</b>		<b>Στερεά που καταβυθίζονται</b>		
K	4,5 mg/l	Μετατροπή Fe σε FeCO <sub>3</sub>	0,0	FeCO <sub>3</sub>	0,0 mg/l	0
Fe	0,0 mg/l	OH <sup>-</sup> για καταβύθιση υδροξειδίων	0,3 mg/l	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,0 mg/l	0%
Zn	0,3 mg/l	OH <sup>-</sup> για ρύθμιση pH	53,8 mg/l	Zn(OH) <sub>2</sub>	0,4 mg/l	0%
Cu	0,0 mg/l	Στοιχειομετρικά απαιτούμενο OH <sup>-</sup>	54,0 mg/l	Cu(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l	0%
Al	0,0 mg/l	Απόδοση χρησιμοποιούμενης υδρασβέστου	75 %	Al(OH) <sub>3</sub>	0,0 mg/l	0%
As	0,0 mg/l	Περίσσεια επί του στοιχειομετρικά απαιτούμενου OH <sup>-</sup>	33 %	FeAsO <sub>4</sub>	0,1 mg/l	0%
Mn	0,2 mg/l	Συνολική απαιτούμενη ποσότητα OH <sup>-</sup>	72,1 mg/l	MnOOH	0,4 mg/l	0%
Cd	0,0 mg/l	Συνολική απαιτούμενη ποσότητα Ca	84,9 mg/l	Cd(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l	0%
Pb	0,0 mg/l	<b>Συνολική απαιτούμενη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>172,0 mg/l</b>	Pb(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l	0%
Ni	0,0 mg/l	<b>Συνολική απαιτούμενη ποσότητα CaO</b>	<b>137,3 mg/l</b>	Ni(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l	0%
Mg	19,6 mg/l			MgCO <sub>3</sub>	5,3 mg/l	4%
Ca	64,4 mg/l			CaCO <sub>3</sub>	53,0 mg/l	45%
SO <sub>4</sub>	102,9 mg/l			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0 mg/l	0%
HCO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	173,0 mg/l			Σύνολο στερεών εξουδετέρωσης	59 mg/l	50%
Cl	22,1 mg/l			Σύνολο αιωρούμενων στερεών	59 mg/l	50%
TSS	44,0 mg/l			<b>Ολικό σύνολο στερεών</b>	<b>118 mg/l</b>	<b>100%</b>
Κατιόντα (1+)	6,1 mmol/l					
Ανιόντα (1-)	5,6 mmol/l					
Απόκλιση	-8%					
<b>Παροχή νερών μεταλλείου</b>		<b>Ποσότητα υδρασβέστου</b>		<b>Πύξ εξουδετέρωσης</b>		
Μέση παροχή		Ετήσια ποσότητα Ca(OH) <sub>2</sub>		Ετήσια ποσότητα στερεών (επί ξηρού)		
	6983 l/min		631 t/χρόνο		434 t/χρόνο	
	419 m <sup>3</sup> /h		504 t/χρόνο			
	116,4 litres/s					
<b>Παραδοχή:</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> /Fe<sup>3+</sup> = 1:1</b>					



Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του μοντέλου, και κάνοντας την παραδοχή για απόδοση 75% στην αντιδραστικότητα της υδρασβέστου και λειτουργία του κυκλώματος με περίσσεια 33% της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας, η υπολογιζόμενη ποσότητα υδρασβέστου για την αποτελεσματική εξουδετέρωση των νερών μεταλλείων υπολογίζεται ότι θα πρέπει να ανέρχεται σε περίπου 170 mg/l ή ισοδύναμα σε 630 t/χρόνο. Η κατανάλωση υδρασβέστου όπως υπολογίζεται από το μοντέλο έχει μικρή απόκλιση από τη διάμεσο της πραγματικής κατανάλωσης (βλ. **Σχήμα 5-7**).



**Σχήμα 5-7:** Κατανάλωση υδρασβέστου μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου

Τέλος, με βάση το μοντέλο του **Πίνακα 5.6**, τα στερεά που παράγονται από την κατεργασία (ιλύς κατεργασίας νερών μεταλλείου) υπολογίζονται ότι θα ανέρχονται σε περίπου 0,12 g/l ή ισοδύναμα περίπου 430 t/χρόνο (επί ξηρού). Δεν υπάρχουν στοιχεία παρακολούθησης της πραγματικής παραγωγής ιλύος κατεργασίας καθότι ανακυκλώνονται σε συνεχή βάση στην παραγωγική διαδικασία.

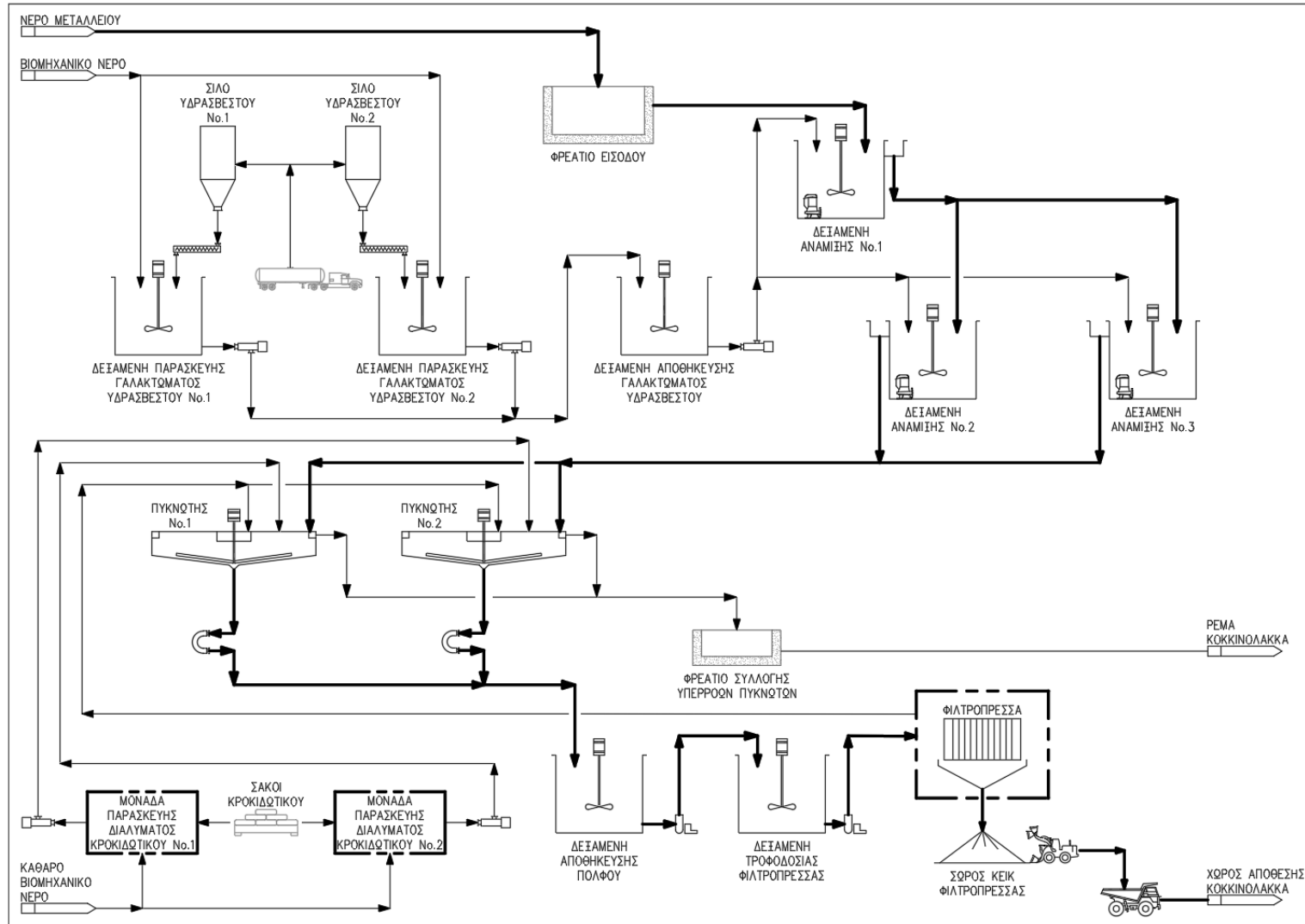
### 5.3 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΜΑΥΡΩΝ ΠΕΤΡΩΝ

Τα νερά που προέρχονται από τα υπόγεια έργα του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά από κατεργασία με υδράσβεστο διατίθενται στο ρέμα του Κοκκινόλακκα. Για την επεξεργασία / καθαρισμό και διάθεση των νερών αυτών χρησιμοποιούνται οι υφιστάμενες εγκαταστάσεις κατεργασίας νερών μεταλλείου που βρίσκονται στην πλατεία της στοάς +216, ονομαστικής δυναμικότητας 450 m<sup>3</sup>/h, που περιλαμβάνουν:

- Χημική κατεργασία με προσθήκη πολφού υδρασβέστου για την εξουδετέρωση της οξύτητας και καταβύθιση των διαλελυμένων μετάλλων
- Φυσική κατεργασία για το διαχωρισμό των τελικών υγρών αποβλήτων από τα αιωρούμενα σωματίδια και τα παραγόμενα στερεά εξουδετέρωσης με χρήση πυκνωτή
- Διήθηση της υποροής του πυκνωτή σε φιλτρόπρεσσα και απόθεση του παραγομένου πλακούντα διήθησης σε ελεγχόμενο χώρο

#### 5.3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ

Το διάγραμμα ροής της μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών δίνεται στο **Σχήμα 5-8**.



Σχήμα 5-8: Διάγραμμα ροής μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών

Συγκεκριμένα, η μονάδα χημικής κατεργασίας περιλαμβάνει:

- Μία (1) δεξαμενή συλλογής και καθίζησης (Δ-01), χωρητικότητας 100 m<sup>3</sup>, για την σταθεροποίηση της τροφοδοσίας και προσωρινή αποθήκευση των νερών για εργασίες συντήρησης.
- Δύο (2) σιλό αποθήκευσης υδρασβέστου (Δ-02 / Δ-03) σε στερεά μορφή – 20tn έκαστο.
- Δύο (2) αναδευόμενες κυλινδρικές μεταλλικές δεξαμενές παρασκευής πολφού υδρασβέστου 10% κ.β. σε στερεά (Δ-04 / Δ-05), διαμέτρου 1,8m και ύψους 1,8 m, ήτοι χωρητικότητας 4,5 m<sup>3</sup> από κοινό χάλυβα.
- Μία (1) αναδευόμενη κυλινδρική δεξαμενή αποθήκευσης του παραγόμενου πολφού υδρασβέστου 10% κ.β. σε στερεά (Δ-06), διαμέτρου 3,0m και ύψους 3,0 m, ήτοι χωρητικότητας 20 m<sup>3</sup>, από κοινό χάλυβα.
- Τρεις (3) αναδευόμενες αναμείκτες εξουδετέρωσης (δεξαμενές ανάμιξης Δ-07 / Δ-08 / Δ-09) όπου γίνεται ανάμιξη των νερών μεταλλείου με τον πολφό υδρασβέστου για την αύξηση του pH του διαλύματος σε τιμές μεγαλύτερες του 10. Οι δεξαμενές ανάμιξης είναι κυλινδρικές, διαμέτρου 6 m και ύψους 6 m, ήτοι χωρητικότητας 170 m<sup>3</sup> έκαστη, από κοινό χάλυβα με οξύμαχη επένδυση και λειτουργούν εν σειρά, ενώ υπάρχει η δυνατότητα παράκαμψης της δεξαμενής που θα τεθεί εκτός λειτουργίας π.χ. για λόγους συντήρησης ή λόγω μειωμένης τροφοδοσίας.

Στις δεξαμενές Δ-08 και Δ-09 γίνεται εμφύσηση αέρα και προσθήκη κροκιδωτικού με σκοπό τη διασφάλιση της οξειδωσης του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή, την αύξηση του χρόνου παραμονής του νερού μεταλλείου με το αντιδραστήριο εξουδετέρωσης και την αύξηση της πυκνότητας της παραγόμενης ιλύος.

Μετά την χημική κατεργασία των νερών μεταλλείου ακολουθεί η διεργασία του φυσικού καθαρισμού αυτών για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και των παραγόμενων στερεών εξουδετέρωσης. Για τον φυσικό καθαρισμό χρησιμοποιούνται:

- Δύο (2) πυκνωτές, διαμέτρου 14 m και μέσου ύψους 2,9 m (Δ-10), ήτοι χωρητικότητας 450 m<sup>3</sup> έκαστος, εκ των οποίων ο ένας είναι κατασκευασμένος εξ ολοκλήρου από οπλισμένο σκυρόδεμα με ειδικό σιδηρό οπλισμό και ο δεύτερος από οξύμαχη σιδηρά κατασκευή.
- Μία φιλτράρεσσα του οίκου DIEMME (Ιταλίας), τύπου GHT 1500.P13.HW00, διαστάσεων 17,4 x 2,9 x 3,1 m, και ενεργή επιφάνεια διήθησης 581 m<sup>2</sup>, η οποία συνοδεύεται από τον απαιτούμενο υποστηρικτικό εξοπλισμό (δεξαμενή προσωρινής αποθήκευσης της απορροής του πυκνωτή, δίκτυο σωλήνων Ø110, αυτόματα συστήματα τροφοδότησης και έκπλυσης των φίλτρων και μονάδα παραγωγής πεπιεσμένου αέρα).

Στις δεξαμενές εξουδετέρωσης Δ-07 & Δ-08 προστίθεται πολφός υδρασβέστου, πυκνότητας 10% κ.β. σε στερεά. Η προστιθέμενη ποσότητα υδρασβέστου ρυθμίζεται αυτόματα, ώστε το pH στον αναμείκτη να είναι περίπου 9,5-10.

Μετά την προσθήκη υδρασβέστου, ο πολφός με το αλκαλικό πλεόν νερό και τα στερεά εξουδετέρωσης μεταφέρεται με φυσική ροή στις επόμενες δεξαμενές εξουδετέρωσης, όπου γίνεται εμφύσηση αέρα για την οξειδωση του Fe<sup>2+</sup> προς Fe<sup>3+</sup> και την παροχή επιπλέον χρόνου παραμονής ώστε να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Στην «τελευταία» δεξαμενή εξουδετέρωσης γίνεται επίσης προσθήκη διαλύματος κροκιδωτικού αντιδραστήριου για τον μετέπειτα διαχωρισμό των στερεών εξουδετέρωσης από το νερό. Οι δεξαμενές εξουδετέρωσης έχουν διαστασιολογηθεί με γνώμονα να παρέχουν ακόμα και στη δυσμενέστερη περίπτωση (τροφοδοσία 450 m<sup>3</sup>/h) ένα χρόνο παραμονής των νερών μεταλλείου μέσα σε αυτές, ήτοι ένα χρόνο επαφής με το αντιδραστήριο εξουδετέρωσης, μεγαλύτερο της 1 h.

Από την «τελευταία» δεξαμενή εξουδετέρωσης, τα νερά και τα στερεά προϊόντα της καταβύθισης, οδηγούνται επίσης με φυσική ροή στους δύο (2) πυκνωτές διαχωρισμού στερεών / υγρών, οι οποίοι μπορούν να δουλεύουν τόσο εν σειρά όσο και εν παραλλήλω. Κάθε πυκνωτής έχει χωρητικότητα 450 m<sup>3</sup>, διάμετρο 14 m και ύψος 2,9 m, και ενεργή επιφάνεια 154 m<sup>2</sup>. Επισημαίνεται δε ότι και στην περίπτωση αυτή η διαστασιολόγηση των πυκνωτών έγινε με γνώμονα την διασφάλιση ακόμα και στη

δυσμενέστερη περίπτωση (τροφοδοσία νερών 450 m<sup>3</sup>/h και ένας πυκνωτής σε λειτουργία) ενός χρόνου παραμονής του πολφού των καθαρών νερών με τα στερεά της εξουδετέρωσης μέσα στον πυκνωτή της τάξεως της 1 h.

Η υπορροή του πυκνωτή, υπό μορφή αραιού πολφού που περιέχει περίπου 5 – 10% κ.β. στερεά, αντλείται περιοδικά στη δεξαμενή τροφοδοσίας της φιλτρόπρεσσας (Δ-11). Τα καθαρά νερά της υπερχειλίσεως του πυκνωτή της μονάδας κατεργασίας αποτελούν τα τελικά υγρά απόβλητα του Μεταλλείου των Μαύρων Πετρών και οδηγούνται μέσω αγωγού ανοικτού τύπου, προς διάθεση στο παρακείμενο ρέμα του Κοκκινόλακκα. Το παραγόμενο διήθημα (υδατική φάση) από την φιλτρόπρεσσα επιστρέφει στο κύκλωμα της μονάδας κατεργασίας νερών.

Επιπροσθέτως, πέριξ της μονάδας κατεργασίας νερών του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών έχει κατασκευαστεί περιμετρικό τοίχιο για την συλλογή τυχόν διαρροών (π.χ. σε περίπτωση διακοπής ηλεκτρικής ενέργειας και μέχρι να ενεργοποιηθεί το ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος). Οι διαρροές αυτές οδηγούνται σε φρεάτιο που έχει κατασκευαστεί στο χαμηλότερο υψομετρικό σημείο της εγκατάστασης και ανακυκλώνονται μέσω αντλίας βορβόρου στη πρώτη δεξαμενή εξουδετέρωσης.



Πυκνωτές



Αναδευόμενοι αναμεικτές εξουδετέρωσης και δεξαμενή αποθήκευσης πολφού υδρασβέστου



Σιλό αποθήκευσης υδρασβέστου και μεταλλικές δεξαμενές παρασκευής πολφού υδρασβέστου



Φιλτρόπρεσσα του οίκου DIEMME

### Φωτογραφία 5-9: Εγκαταστάσεις Μονάδας Κατεργασίας Νερών Μεταλλείου Μαύρων Πετρών

### 5.3.2 ΜΕΤΡΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για τη διασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος εφαρμόζεται πρόγραμμα συστηματικής παρακολούθησης των νερών του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν και μετά την κατεργασία τους.

Οι θέσεις παρακολούθησης των νερών μεταλλείου του υποέργου Μαύρων Πετρών δίνονται στον Πίνακα 5-7 και η σχετική τους θέση στο Σχήμα 5-9 που ακολουθούν.

Πίνακας 5-7: Θέσεις παρακολούθησης των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών

A/A	Κωδικός θέσης	Περιγραφή
1	MMW11	Είσοδος μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών
2	MMW12	Έξοδος μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών



Σχήμα 5-9: Θέσεις παρακολούθησης των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην είσοδο και στην έξοδο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας

Για την παρακολούθηση των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών, χρησιμοποιούνται όργανα αυτόματης και συνεχούς (on-line) μέτρησης και καταγραφής της παροχής (Q), του pH και της αγωγιμότητας τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην τελική απορροή της μονάδας. Η μονάδα κατεργασίας είναι πλήρως εξοπλισμένη για την συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή της ποιότητας των προς διάθεση νερών μεταλλείων, τον έλεγχο της απόδοσης του συστήματος κατεργασίας και την άμεση απόκριση σε περιπτώσεις αλλαγής των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείων, μέσω υπολογιστών που βρίσκονται στην αίθουσα ελέγχου.

Αναλυτικότερα, ο εξοπλισμός παρακολούθησης της μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών αποτελείται από:

1. Στην έξοδο της μονάδας είναι εγκατεστημένοι ηλεκτρικοί αισθητήρες μέτρησης pH (transmitter HDM-136A) και αγωγιμότητας του οίκου DKK-TOA (Ιαπωνία) και υπέρηχος αισθητήρας μέτρησης της παροχής, του οίκου SIEMENS (Γερμανία).
2. Στην είσοδο της μονάδας, είναι εγκατεστημένοι αισθητήρες μέτρησης pH και αγωγιμότητας του οίκου Endress+Hauser και παροχόμετρο του οίκου KROHNE.
3. Σύστημα PLC (Programmable Logic Controller) συλλογής των σημάτων από την τροφοδοσία και την τελική απορροή, αντίστοιχα.
4. Λογισμικό SCADA παρακολούθησης των μετρήσεων σε πραγματικό χρόνο (real time) του οίκου SIEMENS (Γερμανία) και καταγραφής τους σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που βρίσκεται στην αίθουσα ελέγχου της μονάδας.

Επιπροσθέτως, το πρόγραμμα περιλαμβάνει την σε δεκαπενθήμερη βάση διεξαγωγή μετρήσεων / αναλύσεων που αφορούν τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και των ολικών και διαλυμένων βαρέων μετάλλων. Οι δειγματοληψίες διενεργούνται από ειδικό φρεάτιο που έχει κατασκευαστεί στην έξοδο του συστήματος κατεργασίας και συγκεκριμένα στο τέλος του ανοιχτού αγωγού διάθεσης, λίγα μέτρα πριν τη διάθεση των νερών στο ρέμα Κοκκινόλακκα. Οι μεταβλητές που παρακολουθούνται περιλαμβάνουν τις φυσικοχημικές παραμέτρους και χημικές αναλύσεις που έχουν δοθεί στον **Πίνακα 5-2** ενώ οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για κάθε παράμετρο έχουν δοθεί στον **Πίνακα 5-3**.

### 5.3.3 ΘΕΣΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μονάδα κατεργασίας νερών μεταλλείου βρίσκεται εντός των υφιστάμενων επιφανειακών εγκαταστάσεων του μεταλλείου, στην πλατεία της στοάς +216. Η εν λόγω περιοχή εμπίπτει:

- Εντός των ορίων της περιοχής βιομηχανικών εγκαταστάσεων, όπως αυτά ορίζονται με το από 18.10.79 Προεδρικό Διάταγμα (ΦΕΚ 614Δ/31.10.79)
- Εντός της κλειστής πολυγωνικής γραμμής των υφιστάμενων επιφανειακών εγκαταστάσεων, και
- Είναι ιδιοκτησία της ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ ΜΟΝΟΠΡΟΣΩΠΗ Α.Ε.

Τέλος, η περιοχή της μονάδας δεν επηρεάζει προστατευόμενες, ευαίσθητες από περιβαλλοντική άποψη περιοχές, λόγω της μεγάλης απόστασης από τα όρια των πλησιέστερων περιοχών NATURA 2000, των περιοχών SPA για την προστασία της ορνιθοπανίδας και των Καταφυγίων Θηραμάτων. Επίσης, όχι μόνο στην άμεση αλλά και στην ευρύτερη περιοχή της μονάδας δεν εντοπίζεται κάποια περιοχή που να έχει κηρυχθεί ως Τοπίο Ιδιαίτερου Φυσικού Κάλλους.

### 5.3.4 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ

Τα διαυγασμένα νερά εξουδετέρωσης (υπερροή των πυκνωτών διαχωρισμού στερεών / υγρών) διατίθενται στο παρακείμενο ρέμα του Κοκκινόλακκα μέσω ανοικτού αγωγού από οπλισμένο σκυρόδεμα (βλ. **Φωτογραφία 5-10**).

Η εκβολή των υγρών αποβλήτων είναι σημειακή και μοναδική και όπως τεκμηριώνεται στο **Κεφάλαιο 4.3** της παρούσας, δεν επηρεάζει δυσμενώς την ποιότητα των επιφανειακών νερών του ρέματος Κοκκινόλακκα που είναι ο αποδέκτης.



**Φωτογραφία 5-10:** Διάθεση νερών Μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία στο ρέμα Κοκκινόλακκα

### 5.3.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του των νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία με υδράσβεστο για την δεκαετία 2012-2021 δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα V.3** και συνοψίζονται στην παρούσα ενότητα.

Συγκεκριμένα, στον **Πίνακα 5-8** δίνεται ο αριθμός των δειγματοληψιών, η διακύμανση των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων, η μέση τιμή και η διάμεσος. Στον ίδιο Πίνακα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι μέγιστες οριακές τιμές για την διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) και ο αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτό το όριο. Τέλος στον πίνακα δίνονται και οι Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΜΕΣ) και ο αντίστοιχος αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτές τις τιμές.

Ακολουθώς, στον **Πίνακα 5-9** δίνονται οι ετήσιες μέσες τιμές των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων και οι Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

Τέλος, στα **Σχήματα 5-10 και 5-11** που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή των κυριότερων ρυπαντών εκφρασμένες σαν ημερήσιες (ΜΕΣ) και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία με υδράσβεστο συναρτήσει του χρόνου.



**Πίνακας 5-8:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία τους (MMW12).  
Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		239	12,3	7,4	10,1	10,2	6,0 -8,5	232	-	-
Αγωγιμότητα	μS/cm	237	8300	283	1206	914	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	239	27,4	15,0	21,3	21,2	35	0	-	-
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	476,63	0,50	43,53	33,21	-	-	-	-
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	163,90	0,50	28,90	23,92	500	0	-	-
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	21,72	0,03	0,70	0,36	-	-	-	-
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	4,15	0,03	0,15	0,03	20	0	1,5	2
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	110,30	2,50	3,87	2,50	-	-	-	-
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	42,00	2,50	3,33	2,50	500	0	-	-
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	8957,00	2,50	345,59	153,00	15000	0	-	-
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	1110,00	2,50	43,05	8,20	-	-	-	-
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	15560,00	2,50	421,73	117,60	-	-	-	-
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	7053,53	2,50	116,06	12,40	2000	1	-	-
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	10,84	2,50	2,63	2,50	-	-	-	-
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	5,60	2,50	2,51	2,50	2000	0	34	0

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	497,57	0,50	61,13	41,08	-	-	-	-
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	80,34	0,50	9,12	5,00	100	0	14	42
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	239	8875,48	2,50	159,48	67,40	-	-	-	-
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	239	723,00	2,50	17,73	2,50	2000	0	-	-
Ca <sub>λικό</sub>	mg/L	239	1583,00	57,74	208,85	134,70	-	-	-	-
Ca <sub>διαλ</sub>	mg/L	239	1458,00	51,28	198,91	131,00	-	-	-	-
DOC	mg/L	58	2,50	2,50	2,50	2,50	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	239	4894,75	23,85	738,79	443,70	-	-	-	-
TSS	mg/L	239	102,00	0,00	8,50	4,00	40	4	-	-

Περιβαλλοντικό Όριο: Νομαρχιακή απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (Φ.Ε.Κ. 573/Β/24.9.1985) – Πίνακας ΙΙΑ

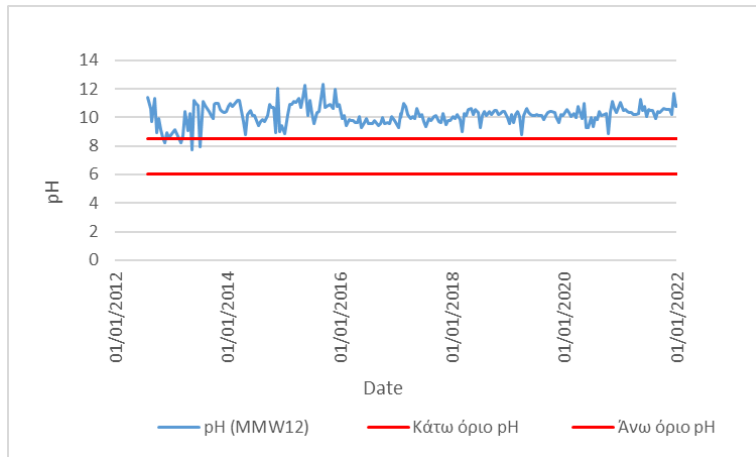
Τιμή Στόχος ΜΕΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β/8.12.2010) - Μ.Ε.Σ. (Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση)

**Πίνακας 5-9:** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία τους (MMW12). Περίοδος παρακολούθησης: 2012 – 2021 (10 έτη)

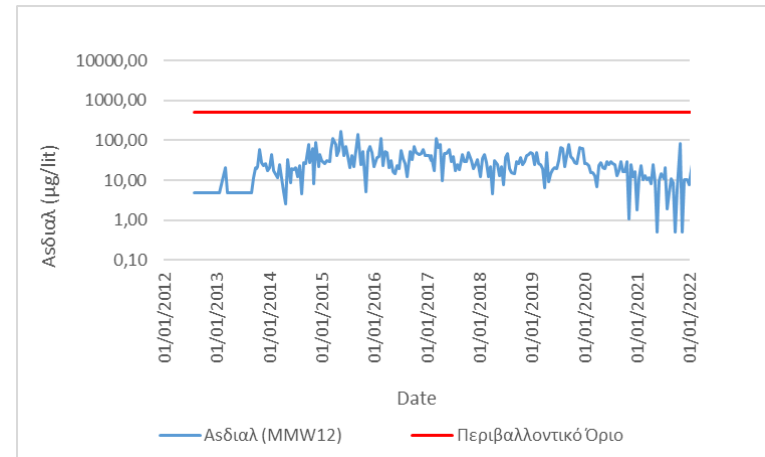
Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>												
pH		9,6	10,1	10,2	10,8	9,7	10,0	10,2	10,1	10,2	10,5	
Αγωγιμότητα	μS/cm	784	756	1213	2305	1243	793	1113	1168	1206	1066	
Θερμοκρασία	°C	21,1	21,4	21,8	21,1	21,6	20,6	21,0	22,1	21,3	21,4	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>												
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	7,55	40,64	52,53	78,13	67,67	49,63	32,75	44,87	24,99	18,08	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	5,00	13,55	27,37	53,26	40,43	39,08	26,98	36,60	18,47	12,54	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	0,61	2,12	1,03	0,91	0,86	0,40	0,27	0,38	0,32	0,26	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	0,05	0,38	0,23	0,14	0,22	0,14	0,07	0,09	0,10	0,07	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	6,20	7,39	8,58	3,58	2,50	2,50	2,50	2,50	2,54	2,50	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	5,70	6,21	5,29	2,98	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	140,67	322,98	724,20	850,45	451,86	145,56	121,70	470,61	107,09	56,47	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,95	39,27	36,61	90,95	77,93	34,10	41,83	73,94	10,95	7,52	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	161,80	1178,53	1552,20	238,33	496,76	148,64	90,47	144,40	128,09	75,45	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	55,29	409,95	268,07	11,70	210,95	60,58	40,77	33,74	44,36	3,02	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	2,50	2,86	2,68	2,97	2,64	2,50	2,50	2,63	2,50	2,50	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,50	2,50	2,50	2,63	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	20,00

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	164,55	156,88	59,38	73,31	56,19	49,77	44,74	41,95	21,63	15,69	
Pb <sub>διαλ.</sub>	μg/L	12,36	13,64	6,61	7,73	18,61	14,25	8,02	6,48	3,94	3,81	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	94,43	563,79	226,49	224,80	217,23	58,65	60,78	88,33	48,99	38,11	125,00
Zn <sub>διαλ.</sub>	μg/L	5,82	53,63	20,90	42,82	7,20	5,56	19,41	9,62	6,35	4,19	
Ca <sub>λικό</sub>	mg/L	171,55	138,17	237,86	409,43	119,19	109,14	191,70	225,86	227,07	173,61	
Ca <sub>διαλ.</sub>	mg/L	159,54	132,76	231,42	389,99	110,94	103,43	186,26	213,91	214,72	170,33	
DOC	mg/L									2,50	2,50	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	673,36	399,87	787,34	2007,81	702,91	394,98	573,03	667,63	600,86	493,08	
TSS	mg/L	14,62	16,35	19,62	16,50	6,30	4,03	2,21	6,07	2,86	2,21	

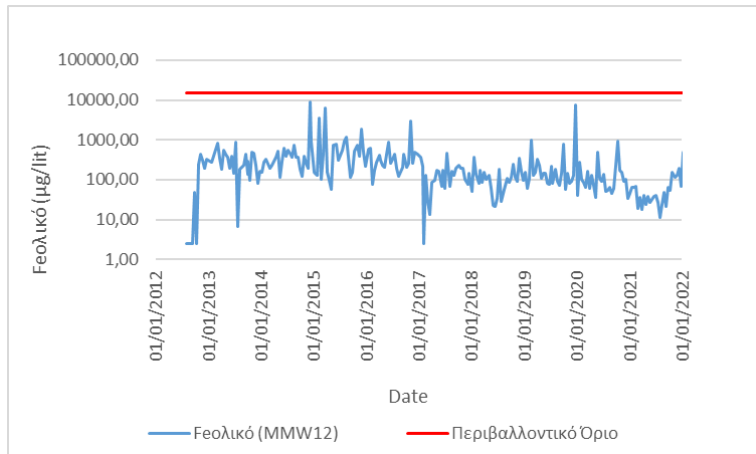
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



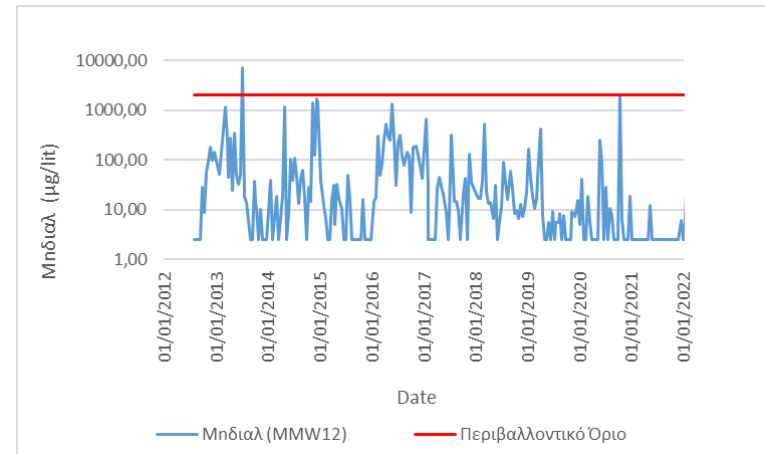
(α) pH



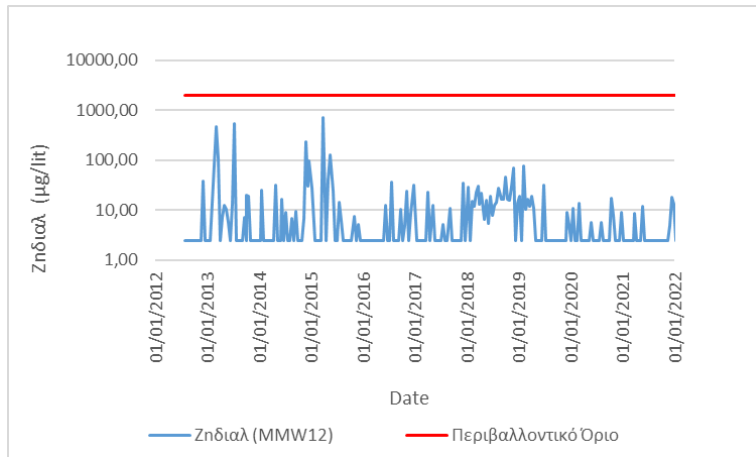
(β) As<sub>διαλυμένο</sub>



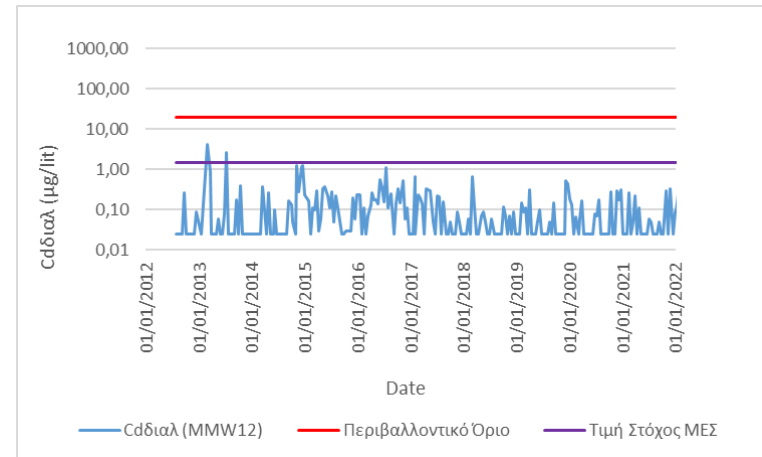
(γ) Fe<sub>ολικό</sub>



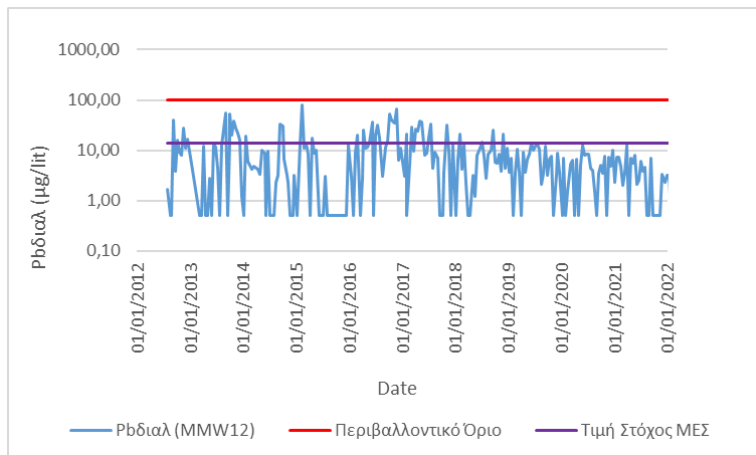
(δ) Mn<sub>διαλυμένο</sub>



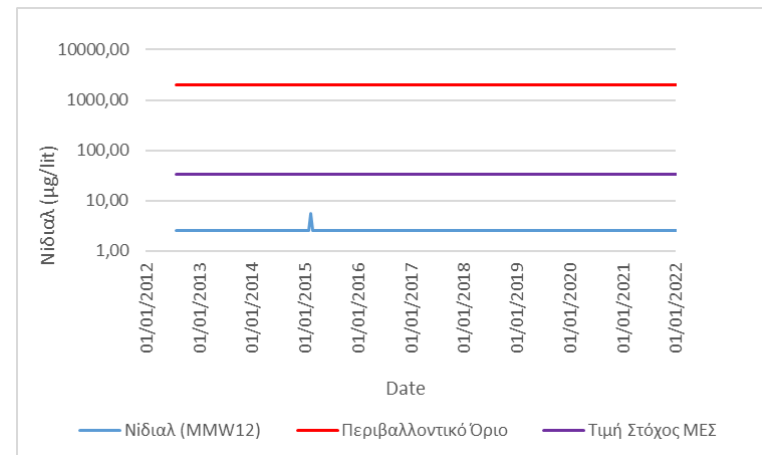
(ε) Zn<sub>διαε</sub>λυμένο



(στ) Cd<sub>διαε</sub>λυμένο

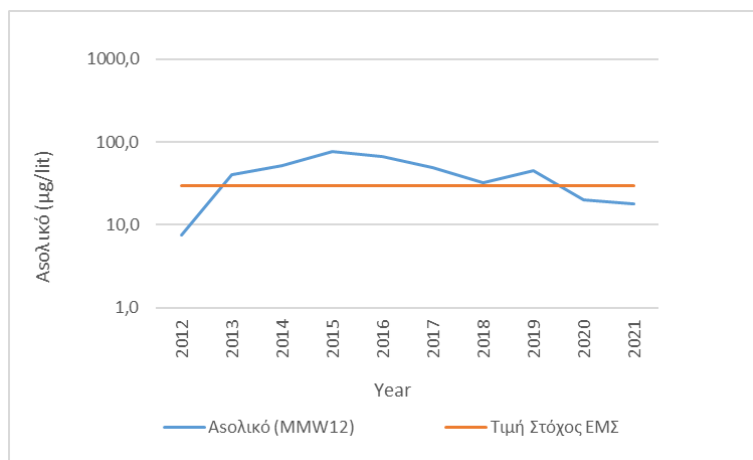


(ζ) Pb<sub>διαε</sub>λυμένο

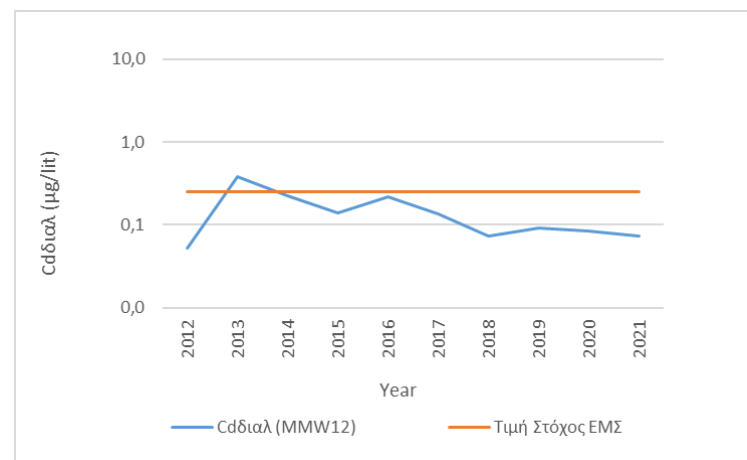


(η) Ni<sub>διαε</sub>λυμένο

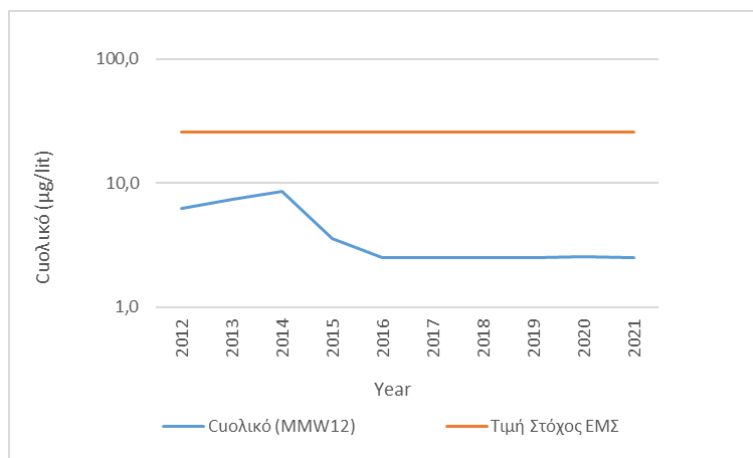
**Σχήμα 5-10:** Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW12) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου



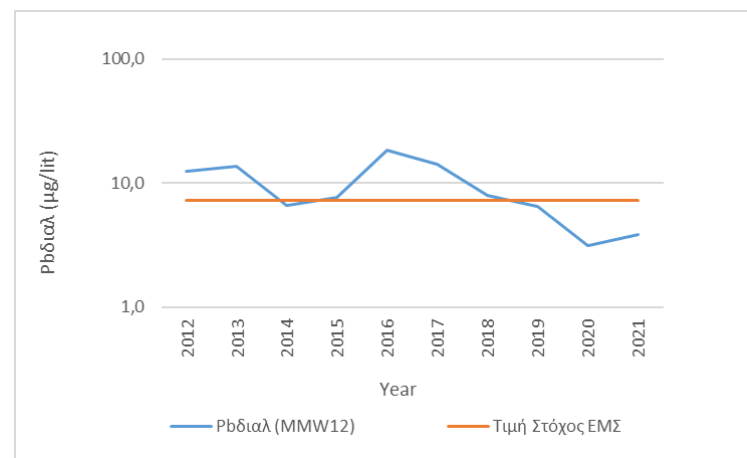
(α) Αsολικό



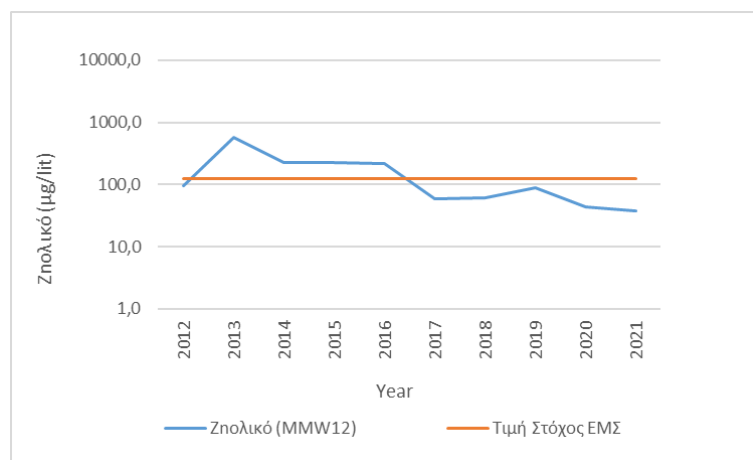
(β) Cd<sub>διαλυμένο</sub>



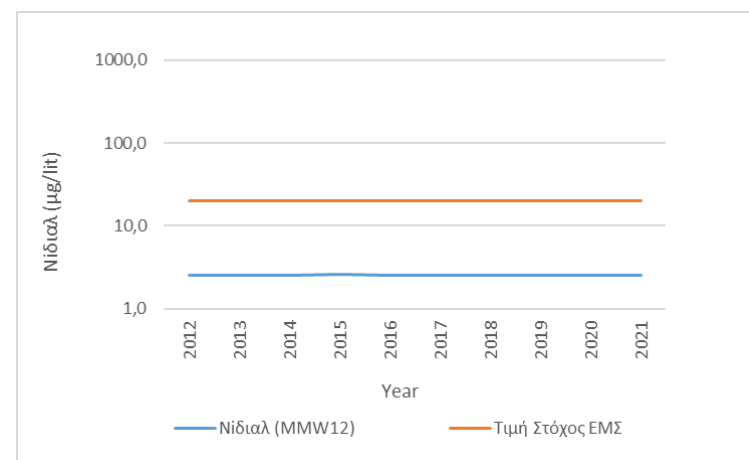
(γ) Cuολικό



(δ) Pb<sub>διαλυμένο</sub>



(ε) Ζnολικό



(στ) Νιδιαλυμένο

**Σχήμα 5-11:** Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW12) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου



Από τα παραπάνω διαθέσιμα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι τα νερά που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Μαύρων Πετρών την δεκαετία 2012 – 2021, μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, έχουν τα ακόλουθα ποιοτικά χαρακτηριστικά:

- Το pH έχει τιμές  $\geq 8,5$  δηλαδή συστηματικά μεγαλύτερες του ανώτερου περιβαλλοντικού ορίου διάθεσης υγρών αποβλήτων (βλ. **Σχήμα 5-10(α)**). Η λειτουργία της μονάδας εξουδετέρωσης σε υψηλές τιμές pH απαιτείται για την αποτελεσματική καταβύθιση του διαλυμένου μαγγανίου σε συγκεντρώσεις που να ικανοποιούν τα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων. Για την επαναρύθμιση του pH σε τιμές  $\leq 8,5$  η ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ έχει προχωρήσει στην προμήθεια εξοπλισμού οξύνισης ανάλογου με αυτό της Ολυμπιάδας, η εγκατάσταση του οποίου ολοκληρώθηκε το 2021 και τέθηκε σε πλήρη λειτουργία το 2022.
- Η ποιότητά τους ικανοποιεί συστηματικά τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής (βλ. **Σχήμα 5-10**, περιβαλλοντικό όριο).
- Επιπροσθέτως, η συγκέντρωση του καδμίου είναι συστηματικά μικρότερη ακόμα και από την Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση που ορίζεται από την ΚΥΑ 51354/2010 ως τιμή στόχος για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών (βλ. **Σχήμα 5-10**, Τιμή Στόχος ΜΕΣ). Επίσης, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου και του νικελίου είναι συστηματικά μικρότερες ακόμα και από τις αντίστοιχες Μέγιστες Επιτρεπτές Τιμές Στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών που ορίζονται από την ΚΥΑ 170766/2016.
- Τέλος, η ποιότητα τους ικανοποιεί ακόμα και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις – τιμές στόχους που ορίζονται για τα επιφανειακά νερά - αποδέκτες από την ΚΥΑ 51354/2010 (βλ. **Σχήμα 5-11**, Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

### 5.3.6 ΠΡΟΣΟΜΕΙΩΣΗ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΩΝ

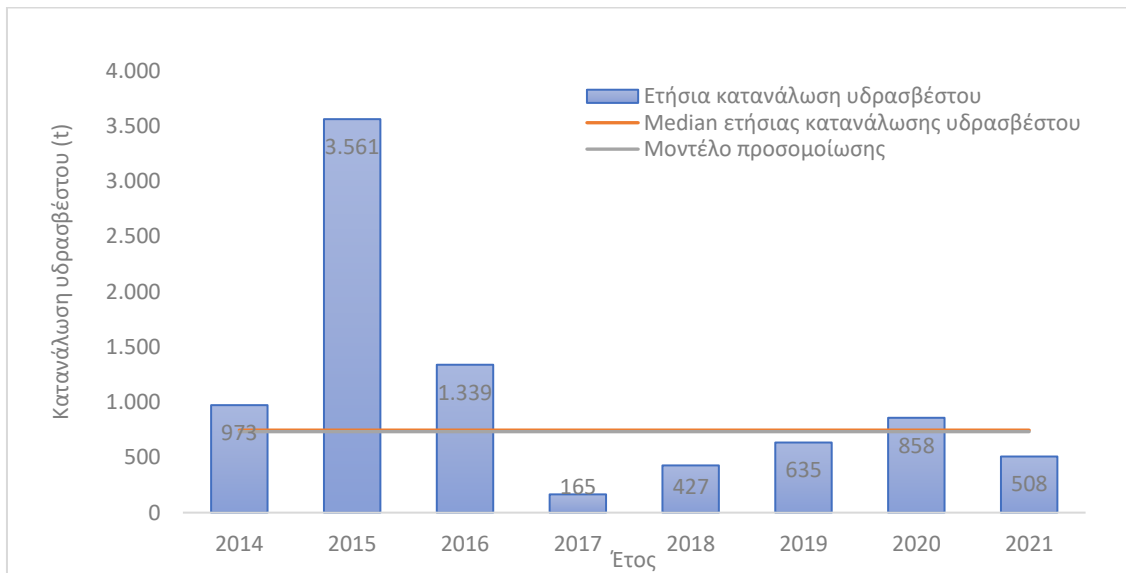
Για την προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας εξουδετέρωσης των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών, τον έλεγχο της αξιοπιστίας των στοιχείων ποιότητας και τον προσδιορισμό τόσο της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ετήσιας κατανάλωσης υδρασβέστου όσο και των παραγομένων στερεών εξουδετέρωσης, χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό μοντέλο που δίνεται στον **Πίνακα 5-10** και στο **Παράρτημα V.4**. Ως τροφοδοσία του κυκλώματος χρησιμοποιήθηκε η μέση παροχή (διάμεσος) των νερών Μαύρων Πετρών που δόθηκε στον **Πίνακα 4-7** και η μέση ποιότητα (διάμεσος των διαλελυμένων συγκεντρώσεων των μετάλλων) που δόθηκε στον **Πίνακα 4-8**.

Επισημαίνεται ότι το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας της μονάδας εξουδετέρωσης παρουσιάζει μία πολύ μικρή διαφορά, της τάξεως μόλις του 1%, γεγονός το οποίο εξασφαλίζει την αξιοπιστία των στοιχείων ποιότητας νερών μεταλλείων που εκτιμήθηκαν και των αποτελεσμάτων του μοντέλου.

**Πίνακας 5-10:** Προσομοίωση της μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών (Στοιχεία παρακολούθησης 2012 – 2021)

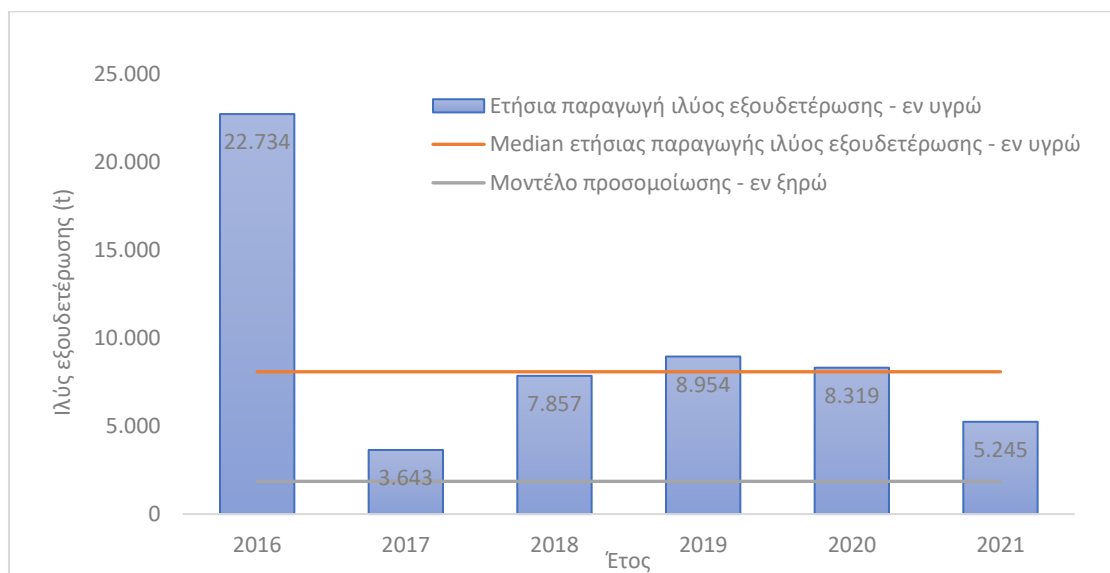
Σύσταση νερών μεταλλείου		Μονάδα χημικής κατεργασίας		Παραγόμενα στερεά από την εξουδετέρωση προς απόθεση στην εγκατάσταση Κοκκινόλακκα			
Πραγματικό pH	8,5			←			
Ενεργό pH	8,3		pH τελικών αποβλήτων	11,5			
Na	27,5 mg/l		<b>Υπολογισμός απαιτούμενης ποσότητας υδρασβέστου</b>		<b>Στερεά που καταβυθίζονται</b>		
K	8,9 mg/l		Μετατροπή Fe σε FeCO <sub>3</sub>	0,0	FeCO <sub>3</sub>	0,0 mg/l 0	
Fe	0,0 mg/l	→	OH <sup>-</sup> για καταβύθιση υδροξειδίων	0,9 mg/l	→	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,0 mg/l 0%
Zn	0,1 mg/l	→	OH <sup>-</sup> για ρύθμιση pH	53,8 mg/l	→	Zn(OH) <sub>2</sub>	0,1 mg/l 0%
Cu	0,0 mg/l		Στοιχειομετρικά απαιτούμενο OH <sup>-</sup>	54,6 mg/l		Cu(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l 0%
Al	0,0 mg/l		Απόδοση χρησιμοποιούμενης υδρασβέστου	50 %		Al(OH) <sub>3</sub>	0,0 mg/l 0%
As	0,0 mg/l		Περίσσεια επί του στοιχειομετρικά απαιτούμενου OH <sup>-</sup>	100 %		FeAsO <sub>4</sub>	0,1 mg/l 0%
Mn	2,6 mg/l		Συνολική απαιτούμενη ποσότητα OH <sup>-</sup>	109,3 mg/l		MnOOH	4,1 mg/l 1%
Cd	0,0 mg/l		Συνολική απαιτούμενη ποσότητα Ca	128,8 mg/l		Cd(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l 0%
Pb	0,0 mg/l		<b>Συνολική απαιτούμενη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>260,8 mg/l</b>		Pb(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l 0%
Ni	0,0 mg/l		<b>Συνολική απαιτούμενη ποσότητα CaO</b>	<b>208,2 mg/l</b>		Ni(OH) <sub>2</sub>	0,0 mg/l 0%
Mg	25,6 mg/l					MgCO <sub>3</sub>	16,1 mg/l 2%
Ca	124,1 mg/l					CaCO <sub>3</sub>	160,7 mg/l 24%
SO <sub>4</sub>	448,0 mg/l					CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0 mg/l 0%
Cl	23,1 mg/l					Σύνολο στερεών εξουδετέρωσης	181 mg/l 27%
TSS	457,6 mg/l					Σύνολο αιωρούμενων στερεών	480 mg/l 73%
Κατιόντα (1+)	9,8 mmol/l					<b>Ολικό σύνολο στερεών</b>	<b>661 mg/l 100%</b>
Ανιόντα (1-)	10,0 mmol/l						
Απόκλιση	1%						
<b>Παροχή νερών μεταλλείου</b>		<b>Ποσότητα υδρασβέστου</b>		<b>Πλύς εξουδετέρωσης</b>			
<b>Μέση παροχή</b>							
	5350 l/min	→	Ετήσια ποσότητα Ca(OH) <sub>2</sub>	733 t/χρόνο	→	Ετήσια ποσότητα στερεών (επί ξηρού)	1860 t/χρόνο
	321 m <sup>3</sup> /h	→	Ετήσια ποσότητα CaO	585 t/χρόνο			
	89,2 litres/s						

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του μοντέλου, και κάνοντας την παραδοχή για απόδοση 50% στην αντιδραστικότητα της υδρασβέστου και λειτουργία του κυκλώματος με περίσσεια 100% της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας, η υπολογιζόμενη ποσότητα υδρασβέστου για την αποτελεσματική εξουδετέρωση των νερών μεταλλείων υπολογίζεται ότι θα πρέπει να ανέρχεται σε περίπου 260 mg/l ή ισοδύναμα σε 730 t/χρόνο. Η κατανάλωση υδρασβέστου όπως υπολογίζεται από το μοντέλο σχεδόν ταυτίζεται με τη διάμεσο της πραγματικής κατανάλωσης (βλ. **Σχήμα 5-12**).



**Σχήμα 5-12:** Κατανάλωση υδρασβέστου μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου

Αντίστοιχα, με βάση το μοντέλο του **Πίνακα 5-10**, τα στερεά που θα παράγονται από την εξουδετέρωση (ιλύς εξουδετέρωσης) υπολογίζονται ότι θα ανέρχονται σε περίπου 0,66 g/l ή ισοδύναμα περίπου 1860 t/χρόνο (επί ξηρού). Τα στερεά εξουδετέρωσης όπως καταγράφονται από το πρόγραμμα παρακολούθησης είναι πολύ περισσότερα (τετραπλάσια) από αυτά που υπολογίζονται από το μοντέλο το οποίο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην περιεχόμενη υγρασία του πλακούντα της φιλτρόπρεσσας της μονάδας εξουδετέρωσης και δευτερευόντως στο ολικό κλάσμα των μετάλλων που περιέχονται στα νερά μεταλλείων τα οποία επίσης καταβυθίζονται και απαντώνται στην ιλύ (βλ. **Σχήμα 5-13**).



**Σχήμα 5-13:** Παραγωγή ιλύος εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου

## 5.4 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΜΑΝΤΕΜ ΛΑΚΚΟΥ

Τα νερά που αποστραγγίζουν από τα υπόγεια έργα του εξοφλημένου Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου είναι όξινα με αυξημένες συγκεντρώσεις σε διαλελυμένα μέταλλα οι οποίες υπερβαίνουν τα θεσμοθετημένα όρια για διάθεση στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής. Η ποιότητα των νερών υποδεικνύει ότι στις παλιές εκμεταλλεύσεις του Μαντέμ Λάκκου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της όξινης απορροής.

Στη δημιουργία του φαινομένου της όξινης απορροής στα υπόγεια μεταλλευτικά έργα συμβάλλουν οι ακόλουθοι παράγοντες:

1. Η εκτεταμένη εφαρμογή της μεθόδου εκμετάλλευσης με κατακρήμνιση της οροφής που προκάλεσε τη δημιουργία εμφανών ρωγματώσεων στην επιφάνεια του εδάφους, οι οποίες δημιουργούν διόδους για την ανεμπόδιστη κυκλοφορία νερού και αέρα.
2. Η γεωχημεία της ευρύτερης περιοχής με την εκτεταμένη παρουσία θειούχων ορυκτών.
3. Η ταπείνωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα κατά την πρόοδο των μεταλλευτικών έργων και η επέκταση της μη κορεσμένης ζώνης όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες.

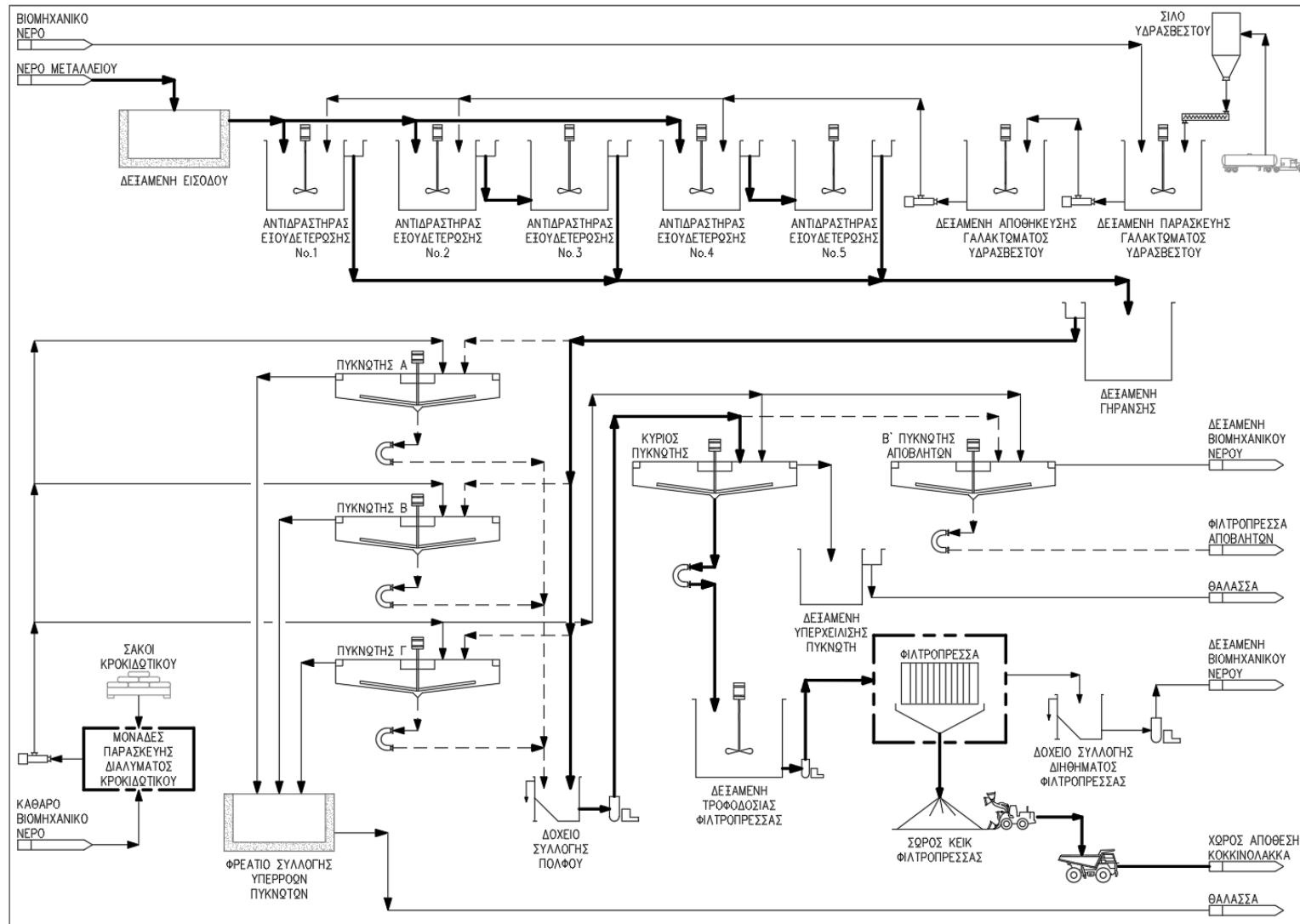
Το σύνολο των νερών του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου συγκεντρώνονται στην έξοδο της στοάς +53, από όπου οδηγούνται μέσω ενός ανοικτού τσιμεντένιου καναλιού μήκους 1200 m (κανάλι στοάς +53) στη μονάδα επεξεργασίας νερών που βρίσκεται στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου.

Η μονάδα εξουδετέρωσης Στρατωνίου, ονομαστικής δυναμικότητας 450 m<sup>3</sup>/h, περιλαμβάνει:

1. Μονάδα χημικής κατεργασίας για την εξουδετέρωση της οξύτητας και καταβύθιση των διαλυμένων μετάλλων με προσθήκη πολφού υδρασβέστου.
2. Πυκνωτές για το διαχωρισμό των τελικών υγρών αποβλήτων από τα αιωρούμενα στερεά που παρασύρονται με τα νερά μεταλλείων και τα παραγόμενα στερεά εξουδετέρωσης.
3. Φιλτρόπρεσσα για την αφύγρανση της υπορροής του πυκνωτή και απόθεση του παραγομένου σχεδόν ξηρού πλακούντα διήθησης σε ελεγχόμενο χώρο.

### 5.4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ

Το αναλυτικό διάγραμμα ροής της μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (Στρατωνίου) δίνεται στο **Σχήμα 5-14**.



Σχήμα 5-14: Διάγραμμα ροής μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου – Στρατονίου

Τα επί μέρους στάδια του κύκλωματος (δεξαμενές, αντιδραστήρες, κλπ.) παρουσιάζονται αναλυτικά στην συνέχεια.

- **Δεξαμενή συλλογής όξινων νερών**

Τα νερά από το κανάλι της στοάς +53 καταλήγουν σε σκυρόδετη δεξαμενή συλλογής συνολικής χωρητικότητας 600 m<sup>3</sup>, στην είσοδο της οποίας βρίσκεται πλέγμα παρακράτησης φερτών υλικών και σκουπιδιών όπως φύλλα, κλαδιά, κλπ. Με την δεξαμενή αυτή εξασφαλίζεται η σταθεροποίηση της τροφοδοσίας και η κατανομή της στους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης παρέχοντας την δυνατότητα εναλλακτικής λειτουργίας τους κατά τη διάρκεια χαμηλών παροχών (ξηρή περίοδος) ή προσωρινής αποθήκευσης κατά τη διάρκεια εργασιών συντήρησης.

- **Αντιδραστήρες εξουδετέρωσης**

Οι αναδεδόμενοι αντιδραστήρες εξουδετέρωσης είναι συνολικά πέντε και περιλαμβάνουν δύο παράλληλα ζεύγη δύο αντιδραστήρων εν σειρά, συνολικής χωρητικότητας 36m<sup>3</sup> (2 x 18m<sup>3</sup>) ενώ ο πέμπτος, χωρητικότητας 24m<sup>3</sup>, λειτουργεί παράλληλα με τα δύο άλλα ζεύγη. Οι αντιδραστήρες είναι κατασκευασμένοι από κοινό χάλυβα και φέρουν οξύμαχη επένδυση. Η εξουδετέρωση γίνεται με προσθήκη πολφού υδρασβέστου. Η προσθήκη του πολφού γίνεται με αυτόματη βάνα συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό όργανο καταγραφής pH ρυθμισμένο στην τιμή 10,5-11,0. Ο παραγόμενος πολφός οδηγείται μέσω ενός ανοιχτού χαλύβδινου καναλιού στη δεξαμενή γήρανσης.

- **Δεξαμενή γήρανσης**

Στη χαλύβδινη αναδεδόμενη δεξαμενή γήρανσης χωρητικότητας 350 m<sup>3</sup> καταλήγουν οι έξοδοι των αντιδραστήρων εξουδετέρωσης (**Φωτ. 5-11**).



**Φωτογραφία 5-11:**  
Δεξαμενή γήρανσης

Με την παράταση του χρόνου παραμονής των στερεών εξουδετέρωσης στο κύκλωμα, επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση των επί μέρους σωματιδίων και αυξάνεται η πυκνότητα της παραγόμενης ιλύος. Ο πολφός εξουδετέρωσης στην συνέχεια οδηγείται με φυσική ροή στους πυκνωτές διαχωρισμού στερεών/υγρών.

- **Πυκνωτές διαχωρισμού στερεών / υγρών**

Στο στάδιο αυτό τα στερεά της εξουδετέρωσης καθιζάνουν και διαχωρίζονται από την υδατική φάση με την προσθήκη διαλύματος κροκιδωτικού.

Το κύκλωμα περιλαμβάνει τέσσερις πυκνωτές διαχωρισμού στερεών / υγρών (Σ/Υ), τον κύριο πυκνωτή χωρητικότητας 450 m<sup>3</sup> καθώς και τρεις εφεδρικούς πυκνωτές Α', Β' και Γ', με χωρητικότητα

180 m<sup>3</sup>, 225 m<sup>3</sup> και 250 m<sup>3</sup> αντίστοιχα. Στη **Φωτογραφία 5-12** φαίνεται ο κύριος πυκνωτής σε λειτουργία ενώ στην **Φωτογραφία 5-13** φαίνεται ο εφεδρικός πυκνωτής Β' σε λειτουργία. Προϊόντα του διαχωρισμού είναι η διαυγασμένη υπερροή ενώ ως υπορροή παραλαμβάνεται η ιλύς εξουδετέρωσης.



**Φωτογραφία 5-12:** Κύριος Πυκνωτής διαχωρισμού στερεών/υγρών



**Φωτογραφία 5-13:** Εφεδρικός Πυκνωτής Β' διαχωρισμού στερεών/υγρών

Τα διαυγασμένα νερά, που αποτελούν τα τελικά υγρά απόβλητα της μονάδας, οδηγούνται μέσω καναλιού στο σύστημα τελικής ρύθμισης pH πριν διατεθούν στη θάλασσα.

- **Δεξαμενές παρασκευής των χημικών προσθέτων, Ca(OH)<sub>2</sub> και κροκιδωτικού**

Η υδράσβεστος προμηθεύεται σε στερεά μορφή (σκόνη) και η προετοιμασία του πολφού με 10% κ.β. σε στερεά γίνεται με προσθήκη βιομηχανικού νερού σε δεξαμενή 18m<sup>3</sup>.

Τα κροκιδωτικά αντιδραστήρια είναι πολυακρυλαμίδια και προστίθενται στο κύκλωμα σαν διάλυμα 1-2%. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε μονάδες παρασκευής 2 m<sup>3</sup>/h με τη δυνατότητα χρήσης επίσης θερμαινόμενου νερού, κυρίως κατά την ψυχρή περίοδο, για την αύξηση της διαλυτότητας του κροκιδωτικού.

- **Σύστημα οξύνισης των τελικών αποβλήτων**

Όπως ήδη αναφέρθηκε, για την αποτελεσματική καταβύθιση του διαλελυμένου μαγγανίου από τα νερά μεταλλείων απαιτείται η εξουδετέρωσή τους σε pH>8,5. Ωστόσο, σύμφωνα με την Νομαρχιακή Απόφαση 96400/85 (ΦΕΚ 573B) τα επιτρεπτά όρια pH για τη διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο Ν. Χαλκιδικής ορίζονται στην περιοχή τιμών 6,0 – 8,5. Για τη μείωση του pH των κατεργασμένων νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (Στρατωνίου) στα επιτρεπτά όρια, έχει εγκατασταθεί σύστημα ρύθμισης του pH των διαγασμένων νερών πριν την τελική τους διάθεση στη θάλασσα.

Για την ρύθμιση του pH έχει εγκατασταθεί σύστημα προσθήκης πυκνού θειϊκού οξέως (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) αποτελούμενο από δύο εν σειρά οξύμαχες χαλύβδινες δεξαμενές, χωρητικότητας 10m<sup>3</sup> έκαστη, **Φωτογραφία 5-14**. Η προσθήκη του θειϊκού οξέος γίνεται με ηλεκτρονικά ρυθμιζόμενη δοσομετρική αντλία συνδεδεμένη με μετρητή pH στη δεύτερη δεξαμενή. Στην συνέχεια τα υγρά απόβλητα οδηγούνται με φυσική ροή μέσω ενός χαλύβδινου ανοιχτού καναλιού σε φρεάτιο από όπου διατίθενται στη θάλασσα.



**Φωτογραφία 5-14:** Σύστημα οξύνισης της υπερροής των πυκνωτών διαχωρισμού στερεών/ υγρών

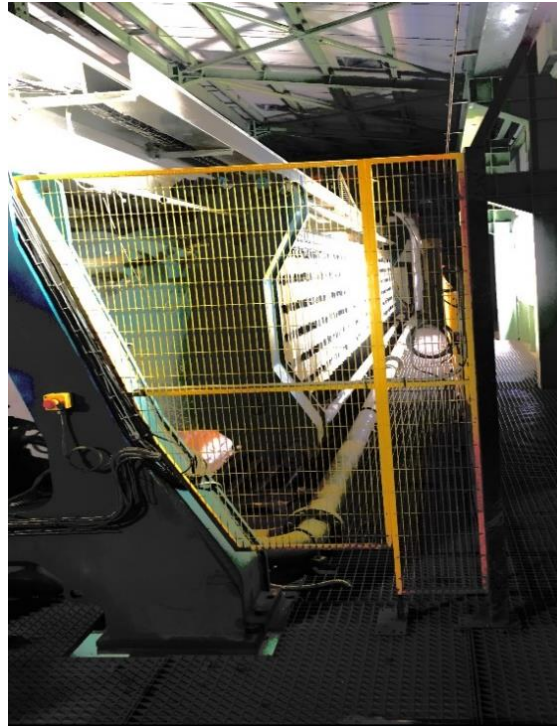
Το παραπάνω σύστημα οξύνισης τέθηκε σε πλήρη λειτουργία το 2022. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα αποτελέσματα, για την ρύθμιση του pH σε τιμές 8,0-8,5, η μέση κατανάλωση πυκνού θειϊκού οξέως ανέρχεται σε 2-3ml διαλύματος π. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% /m<sup>3</sup> υγρών αποβλήτων, που αντιστοιχεί σε μέση κατανάλωση διαλύματος π. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> περίπου 9-14 λίτρων/ημέρα.

Τέλος, έχει εγκατασταθεί και ένα δεύτερο όργανο συνεχούς μέτρησης pH, μετά το σύστημα οξύνισης, το οποίο διασφαλίζει τον άμεσο εντοπισμό πιθανής αστοχίας της δοσομετρικής αντλίας και αυτόματη διακοπή της λειτουργίας της.

- **Φιλτρόπρεσσα για την αφύγρανση της ιλύος**

Η ιλύς που προκύπτει από την υποροή του πυκνωτή οδηγείται για αφύγρανση σε φιλτρόπρεσσα τύπου GHT1500 (βλ. **Φωτογραφία 5-15**).





**Φωτογραφία 5-15:** Διάταξη φιλτρόπρεσσας υλός εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου

#### 5.4.2 ΜΕΤΡΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για την πρόληψη υπέρβασης των ορίων διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων στην θαλάσσια περιοχή Στρατωνίου, εφαρμόζεται πρόγραμμα συστηματικής παρακολούθησης των προς κατεργασία καθώς και των προς διάθεση υγρών αποβλήτων (νερών μεταλλείου μετά την εξουδετέρωση). Συγκεκριμένα, έχουν εγκατασταθεί όργανα αυτόματης συνεχούς (on-line) μέτρησης και καταγραφής της παροχής (Q), του pH, της αγωγιμότητας και των αιωρούμενων σωματιδίων στην τροφοδοσία του συστήματος κατεργασίας και στην τελική απορροή. Το σύστημα, που είναι συνδεδεμένο με το κέντρο ελέγχου (control room) του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου, παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης της ποιότητας των προς διάθεση υγρών αποβλήτων, ελέγχου της απόδοσης του συστήματος κατεργασίας και της άμεσης απόκρισης σε περιπτώσεις αλλαγής των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων.

Οι θέσεις παρακολούθησης των νερών του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου δίνονται στον **Πίνακα 5-11** και η σχετική τους θέση στο **Σχήμα 5-15** που ακολουθούν.

**Πίνακας 5-11:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (Στρατωνίου)

A/A	Κωδικός θέσης	Περιγραφή
1	MMW01	Είσοδος μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου
2	MMW02	Έξοδος μονάδας κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου



**Σχήμα 5-15:** Θέσεις παρακολούθησης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην είσοδο και στην έξοδο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας

Το σύστημα αποτελείται από (βλ. **Φωτογραφία 5-16**):

1. Ηλεκτρικούς αισθητήρες μέτρησης pH και αγωγιμότητας του οίκου YOKOGAWA (Ιαπωνία), υπέρυθρο αισθητήρα μέτρησης αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS) του οίκου Dr Lange (Ολλανδία) και υπέρηχο αισθητήρα μέτρησης της παροχής, του οίκου Milltronics (ΗΠΑ).
2. Σύστημα PLC (Programmable Logic Controller) συλλογής των σημάτων από την τροφοδοσία και την τελική απορροή, αντίστοιχα.
3. Λογισμικό SCADA παρακολούθησης των μετρήσεων σε πραγματικό χρόνο (real time) του οίκου Modicon (ΗΠΑ) και καταγραφής τους σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που βρίσκεται στην αίθουσα ελέγχου του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου.



**Φωτογραφία 5-16:** Όργανα μέτρησης ποιότητας και παροχής των νερών προς κατεργασία (αριστερά) και της τελικής απορροής (δεξιά)

Επιπροσθέτως, με συχνότητα δύο φορές το μήνα διενεργούνται μετρήσεις / αναλύσεις που αφορούν τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και των ολικών και διαλελυμένων βαρέων μετάλλων. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιούνται από ειδικό φρεάτιο που βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος κατεργασίας των υγρών αποβλήτων και συγκεκριμένα στο τέλος του ανοιχτού καναλιού, λίγα μέτρα πριν την διάθεσή τους στη θάλασσα. Οι μεταβλητές που παρακολουθούνται περιλαμβάνουν τις φυσικοχημικές παραμέτρους και χημικές αναλύσεις που έχουν δοθεί στον **Πίνακα 5-2** ενώ οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για κάθε παράμετρο έχουν δοθεί στον **Πίνακα 5-3**.

#### **5.4.3 ΘΕΣΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Οι εγκαταστάσεις κατεργασίας των νερών Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου βρίσκονται εντός του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου και εντός των ορίων της περιοχής των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, όπως αυτά ορίζονται με το από 18.10.79 Προεδρικό Διάταγμα (ΦΕΚ 614Δ/31.10.79) *Περί καθορισμού χώρων βιομηχανικών εγκαταστάσεων Ν. Χαλκιδικής*. Επίσης, οι εγκαταστάσεις βρίσκονται εκτός των θεσμοθετημένων ορίων του οικισμού Στρατωνίου όπως αυτά ορίζονται από τις ακόλουθες εγκριτικές διατάξεις:

- ΦΕΚ 128/Δ/12.2.88 όπως αυτό τροποποιήθηκε από το ΦΕΚ 378/24.6.91 και την κύρωση της πράξης εφαρμογής ΕΠΑ 356/24.10.97 της πολεοδομικής μελέτης επέκτασης ΦΕΚ 121/Δ/11.2.94.
- «Ειδική Χωροταξική Μελέτη Ν. Χαλκιδικής για τον καθορισμό χρήσεων γης με στόχο την ανάπτυξη και προστασία στα πλαίσια του προγράμματος ENVIREG», Τελική Πρόταση Ζ.Ο.Ε., Δ' Φάση, Φεβρουάριος 1999, Αρ. Φύλλου Ζ, όπως αυτό εγκρίθηκε από το Κεντρικό Συμβούλιο Χωροταξίας, Οικισμού και Περιβάλλοντος (Κ.Σ.Χ.Ο.Π.) στις 31/3/99.

Τέλος, οι εγκαταστάσεις βρίσκονται εκτός των ορίων της περιοχής *Όρος Στρατονικών* του Ευρωπαϊκού δικτύου προστατευόμενων περιοχών «NATURA 2000» καθώς και εκτός των ορίων και σε απόσταση 10-20 km από προστατευόμενες περιοχές που εντάσσονται στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος Corine ή της Συνθήκης Ramsar.

#### **5.4.4 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ**

Τα διαυγασμένα νερά εξουδετέρωσης (υπερροή των πυκνωτών διαχωρισμού στερεών /υγρών), διατίθενται στον όρμο του Στρατωνίου μέσω χαλύβδινου ανοικτού αγωγού (βλ. **Φωτογραφία 5-17**).



**Φωτογραφία 5-17:** Διάθεση νερών Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία στον κόλπο του Στρατωνίου

Η εκβολή των υγρών αποβλήτων είναι σημειακή και μοναδική. Όπως τεκμηριώνεται στο **Κεφάλαιο 4.6** της παρούσας, η διάθεση των υγρών αποβλήτων δεν επηρεάζει δυσμενώς την ποιότητα των θαλάσσιων υδάτων του Στρατωνίου.

#### **5.4.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία με υδράσβεστο για την περίοδο 1997-2021 δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα V.5** και συνοψίζονται στην παρούσα ενότητα.

Συγκεκριμένα, στον **Πίνακα 5-12** δίνεται ο αριθμός των δειγματοληψιών, η διακύμανση των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων, η μέση τιμή και η διάμεσος. Στον ίδιο Πίνακα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι μέγιστες οριακές τιμές για τη διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες του Νομού Χαλκιδικής (περιβαλλοντικό όριο) και ο αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτό το όριο. Τέλος στον πίνακα δίνονται και οι Μέγιστες Ετήσιες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων - αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΜΕΣ) και ο αντίστοιχος αριθμός των αναλύσεων που υπερβαίνουν αυτές τις τιμές.

Ακολούθως, στον **Πίνακα 5-13** δίνονται οι ετήσιες μέσες τιμές των διαθέσιμων χημικών αναλύσεων και οι Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) της ΚΥΑ 51354/2010 όπως έχει τροποποιηθεί από την ΚΥΑ 170166/2016 που αποτελούν τιμές στόχους για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων – αποδεκτών (Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

Τέλος, στα **Σχήματα 5-16 και 5-17** που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή των κυριότερων ρυπαντών εκφρασμένες σαν ημερήσιες (ΜΕΣ) και ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία με υδράσβεστο συναρτήσει του χρόνου.

**Πίνακας 5-12:** Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία τους στην μονάδα Στρατωνίου (MMW02).  
 Περίοδος παρακολούθησης: 1997 – 2021 (25 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		807	12,6	2,8	9,1	9,2	6.0 -8.5	616	-	-
Αγωγιμότητα	μS/cm	688	13730	2	2984	2607	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	637	30,8	0,0	18,9	20,0	35.0	0	-	-
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	388	1560,00	0,50	26,08	5,47	-	-	-	-
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	704	1000,00	0,50	37,10	10,55	500	13	-	-
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	414	110,00	0,00	4,67	0,71	-	-	-	-
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	634	550,00	0,03	3,60	0,34	20	22	1.5	114
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	395	1718,37	2,50	34,80	8,40	-	-	-	-
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	703	1200,00	1,00	22,44	6,51	500	3	-	-
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	668	272000,00	2,50	1802,51	430,00	15000	8	-	-
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	563	5010000,00	2,50	38714,89	60,10	-	-	-	-
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	394	36960,00	2,50	767,69	233,65	-	-	-	-
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	731	1220000,00	0,00	11474,81	127,00	2000	100	-	-
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	394	40,20	2,50	3,17	2,50	-	-	-	-
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	511	1200,00	2,50	7,15	2,50	2000	0	34	8

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Διάμεσος	Περιβαλλοντικό Όριο	Υπερβάσεις Περιβαλλοντικού Ορίου	Τιμή Στόχος ΜΕΣ	Υπερβάσεις Τιμής Στόχου ΜΕΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	416	7576,83	0,50	223,80	45,37	-	-	-	-
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	709	950,00	0,01	25,16	9,10	100	19	14	191
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	391	5050,13	2,50	204,05	97,90	-	-	-	-
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	713	900000,00	2,50	4590,38	26,00	2000	20	-	-
Ca <sub>λικό</sub>	mg/L	388	1540000,00	2,50	721345,90	720850,00	-	-	-	-
Ca <sub>διαλ</sub>	mg/L	388	1410000,00	167700,00	693888,97	691950,00	-	-	-	-
DOC	mg/L	52	2,50	2,50	2,50	2,50	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	mg/L	612	2524300,00	0,00	10954,39	2069,35	-	-	-	-
TSS	mg/L	667	27602,00	0,00	121,62	5,60	40	41	-	-

Περιβαλλοντικό Όριο: Νομαρχιακή απόφαση Χαλκιδικής 96400/1985 (Φ.Ε.Κ. 573/Β/24.9.1985) – Πίνακας ΙΙΑ

Τιμή Στόχος ΜΕΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β/8.12.2010) - Μ.Ε.Σ. (Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση)

**Πίνακας 5-13(α):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία τους στην μονάδα Στρατωνίου (MMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1997 – 2021 (25 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH			8,5	7,4	8,0	9,2	9,3	8,4	8,7		
Αγωγιμότητα	μS/cm		1753	2084	2301	3182	2326	2178			
Θερμοκρασία	°C		19,8	18,4	19,5	18,3	18,2	19,1			
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L										30.00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L		271,16	50,66	29,36	22,50	28,22	77,56	31,56		
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L		52,50								
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L		25,68	1,99	12,43	5,30	1,35	0,98			0.25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L										26.00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L		68,90	32,16	17,06	40,25	16,23	49,56	14,55		
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L		145,17	462,08	1081,75	2849,51	686,28	14006,82	4669,94		
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L		1666,67	236,67	146,67	2336,58	161,43	488631,64	3525,58		
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L				50,00	460,00	2566,67				
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L		1119,51	1556,79	5163,53	3948,74	1644,13	150374,13	13366,88		
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L										
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L				7,26	11,17	14,55	47,12	15,63		20.00

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L		478,64								
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L		190,28	17,95	11,24	10,71	19,35	23,69	24,93		7.20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L						80,00		1130,00		125.00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L		705,00	174,84	911,24	1276,95	239,64	67018,20	669,54		
Ca <sub>λικό</sub>	μg/L										
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L										
DOC	mg/L										
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L		1438,47	1831,44	5041,34	3928,76	187797,31	7654,14			
TSS	mg/L		5,41	19,84	9,84	36,95	8,46	1514,64	29,66		

Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



**Πίνακας 5-13(β):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία τους στην μονάδα Στρατωνίου (MMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1997 – 2021 (25 έτη)

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>											
pH			9,7	9,8	9,9	8,7	9,2	9,4	9,4	9,7	
Αγωγιμότητα	μS/cm		2831	2747	2522	2549	3148	2306	2590	3016	
Θερμοκρασία	°C		0,0	0,0	18,6	19,8	21,9	20,4	20,8	22,3	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>											
As <sub>ολικό</sub>	μg/L		5,00	5,84	4,75	5,00	84,17	5,00	5,00	8,73	30.00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L		7,70	5,00	4,75	5,00	17,13	5,00	5,00	5,16	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L		2,50	1,91	3,88	4,74	2,54	0,71	0,94	0,50	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L		3,56	0,73	1,47	1,65	0,61	0,18	0,17	0,28	0.25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L		5,44	13,39	37,81	69,12	193,82	27,40	14,81	12,99	26.00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L		3,64	6,09	17,42	37,84	24,42	7,79	7,13	7,10	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L		522,40	1066,86	636,04	726,40	1220,36	582,96	629,31	647,36	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L		31,50	41,99	26,85	33,45	16,03	26,34	144,38	299,14	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L		215,84	764,74	3139,81	1223,19	2304,24	1683,37	480,52	655,27	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L		138,34	203,32	208,58	771,51	606,45	532,64	127,90	351,28	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L		3,56	2,68	4,46	8,33	4,02	2,66	2,50	2,50	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L		3,54	2,50	3,65	6,09	3,54	2,50	2,50	2,50	20.00

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L		71,86	228,89	206,63	280,91	510,21	82,03	373,43	251,60	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L		8,42	32,53	21,92	17,26	18,05	2,95	12,23	6,92	7.20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L		150,84	358,26	389,98	508,96	436,15	210,22	164,23	98,45	125.00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L		16,06	28,17	26,37	101,85	32,80	22,98	31,63	51,37	
Ca <sub>λικό</sub>	μg/L		955778	563784	524633	601163	598869	571360	743445	720085	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L		915611	542880	507975	574811	591904	546141	704320	699847	
DOC	mg/L										
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L		2142,32	1551,40	1707,75	1863,06	1995,49	1372,64	2212,27	2698,93	
TSS	mg/L		7,01	11,49	15,32	16,42	15,59	8,47	13,91	76,38	

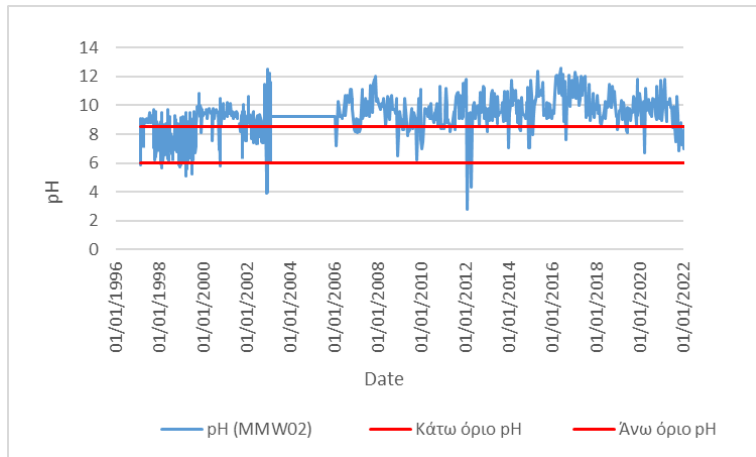
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)

**Πίνακας 5-13(γ):** Ετήσια Μέση Συγκέντρωση (ΕΜΣ) ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία τους στην μονάδα Στρατωνίου (MMW02). Περίοδος παρακολούθησης: 1997 – 2021 (25 έτη)

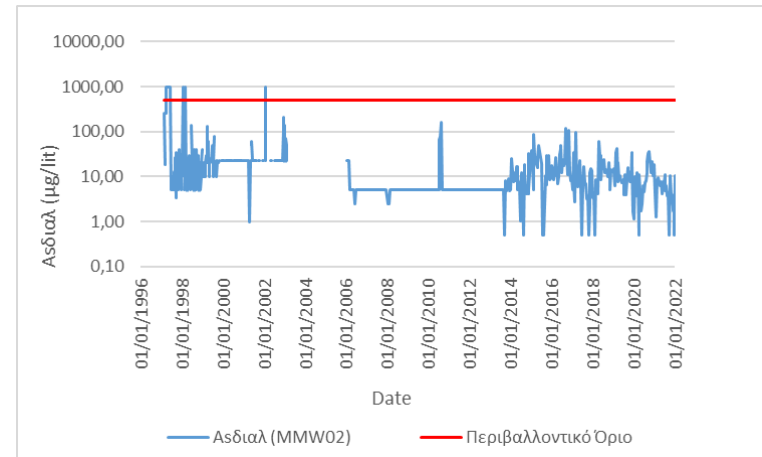
Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
<b>Επί τόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων</b>										
pH		9,8	10,1	10,9	10,7	9,9	9,5	9,8	9,4	
Αγωγιμότητα	μS/cm	3095	8280	5732	3882	4392	3049	3444	3216	
Θερμοκρασία	°C	21,7	21,7	22,0	20,8	21,5	21,5	22,6	21,6	
<b>Χημικές αναλύσεις</b>										
As <sub>ολικό</sub>	μg/L	23,84	68,66	93,07	39,97	28,15	19,93	14,24	11,29	30,00
As <sub>διαλ</sub>	μg/L	10,36	21,00	26,57	12,79	14,49	12,81	11,41	5,90	
Cd <sub>ολικό</sub>	μg/L	0,79	2,88	1,29	0,77	0,30	0,51	0,51	0,42	
Cd <sub>διαλ</sub>	μg/L	0,39	0,88	0,31	0,23	0,08	0,24	0,12	0,14	0,25
Cu <sub>ολικό</sub>	μg/L	39,40	55,42	51,80	31,25	7,46	4,62	6,24	6,42	26,00
Cu <sub>διαλ</sub>	μg/L	31,49	24,12	21,67	14,02	3,97	2,67	2,98	3,55	
Fe <sub>ολικό</sub>	μg/L	547,21	2009,50	611,12	409,58	600,78	506,72	455,10	602,34	
Fe <sub>διαλ</sub>	μg/L	327,00	246,52	260,25	70,52	180,60	107,08	79,47	129,02	
Mn <sub>ολικό</sub>	μg/L	220,59	582,43	342,95	99,02	229,49	312,00	132,64	132,73	
Mn <sub>διαλ</sub>	μg/L	138,70	263,04	151,92	26,35	113,28	141,21	23,40	55,43	
Ni <sub>ολικό</sub>	μg/L	2,50	3,06	2,50	2,63	2,50	2,73	2,50	2,72	
Ni <sub>διαλ</sub>	μg/L	2,50	2,89	2,50	2,63	2,50	2,50	2,50	2,50	20,00

Παράμετρος	ΜΟΝΑΔΕΣ	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Τιμή Στόχος ΕΜΣ
Pb <sub>ολικό</sub>	μg/L	95,80	672,67	52,34	232,10	205,97	61,38	14,29	30,71	
Pb <sub>διαλ</sub>	μg/L	5,27	4,94	26,04	32,87	6,11	3,03	1,67	2,24	7,20
Zn <sub>ολικό</sub>	μg/L	115,54	354,26	181,09	100,35	70,96	85,58	51,01	71,70	125,00
Zn <sub>διαλ</sub>	μg/L	47,31	27,46	7,34	8,05	14,08	12,05	11,37	19,12	
Ca <sub>λικό</sub>	μg/L	771417	609386	919471	824663	908040	752573	695154	792032	
Ca <sub>διαλ</sub>	μg/L	749224	585248	869000	794083	864976	733092	659844	772545	
DOC	mg/L							2,50	2,50	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	mg/L	2330,92	5892,20	3566,85	2425,17	2508,14	2266,55	2223,96	2157,88	
TSS	mg/L	6,61	19,54	23,84	16,77	11,74	5,65	4,45	4,72	

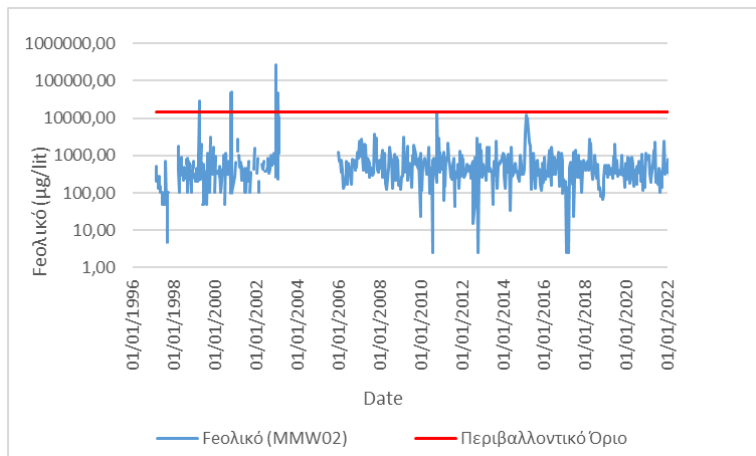
Τιμή Στόχος ΕΜΣ: Υ.Α. Η.Π. 51354/2461/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010) - Ε.Μ.Σ. (Ετήσια Μέση Συγκέντρωση)



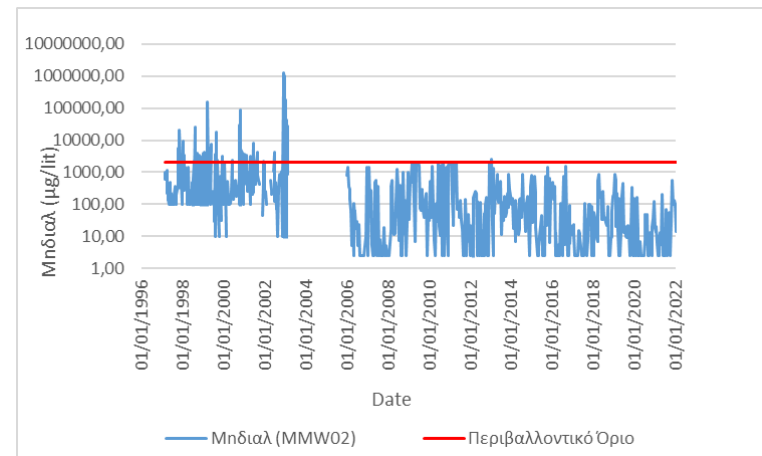
(α) pH



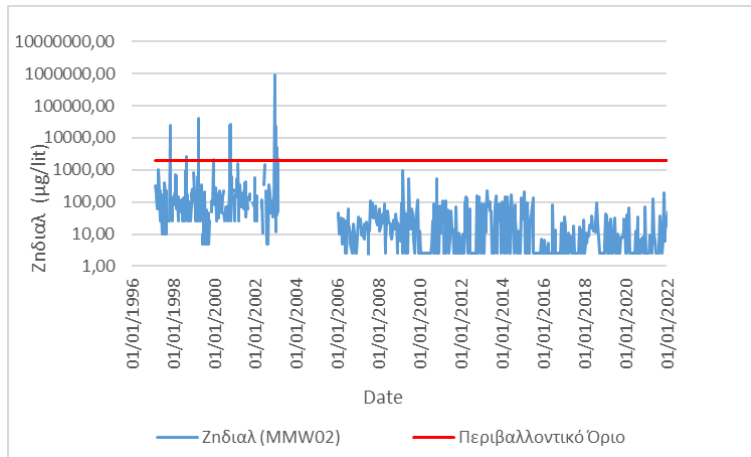
(β) Asδιαλυμένο



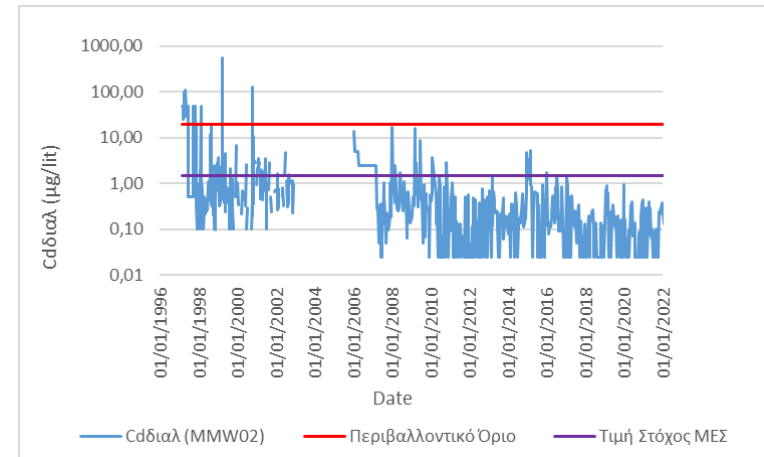
(γ) Feολικό



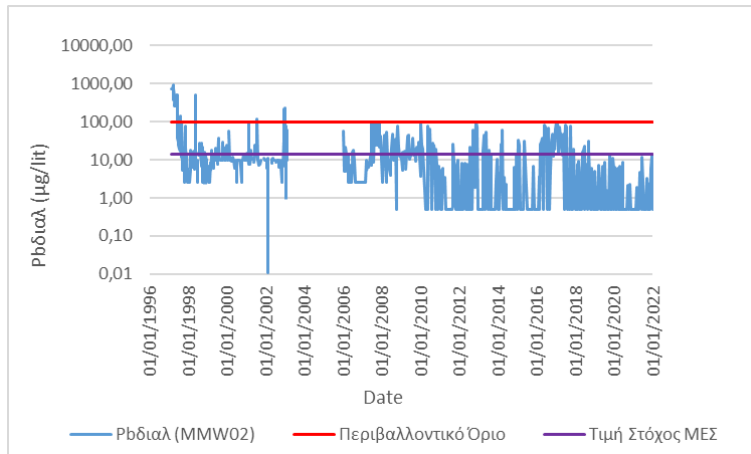
(δ) Mnδιαλυμένο



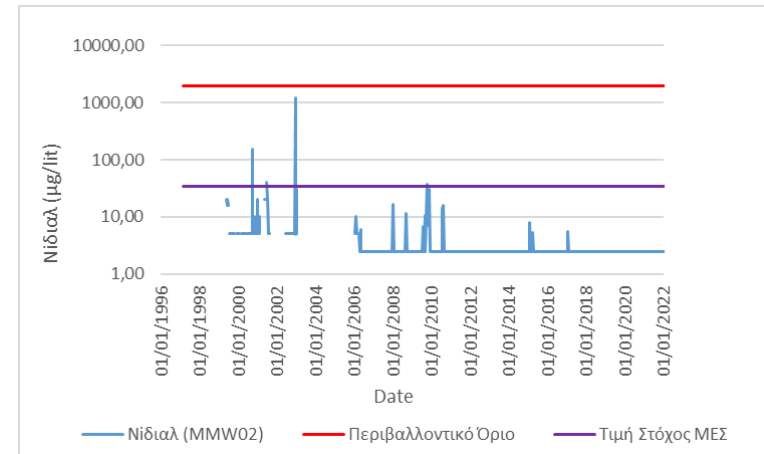
(ε) Ζn<sub>διαλελυμένο</sub>



(στ) Cd<sub>διαλελυμένο</sub>

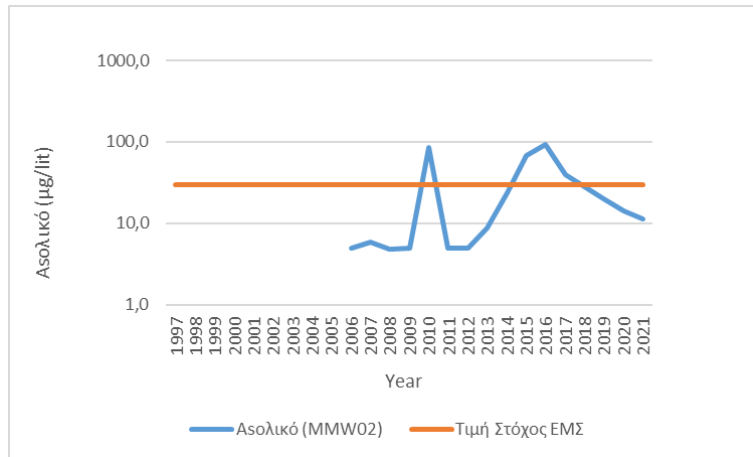


(ζ) Pb<sub>διαλελυμένο</sub>

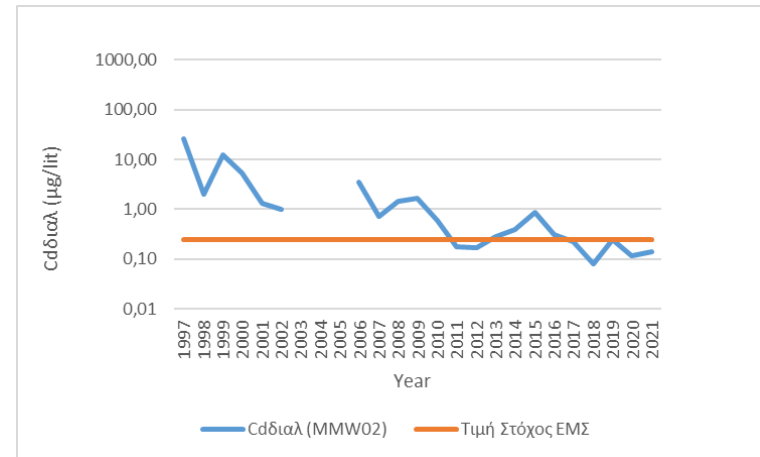


(η) Ni<sub>διαλελυμένο</sub>

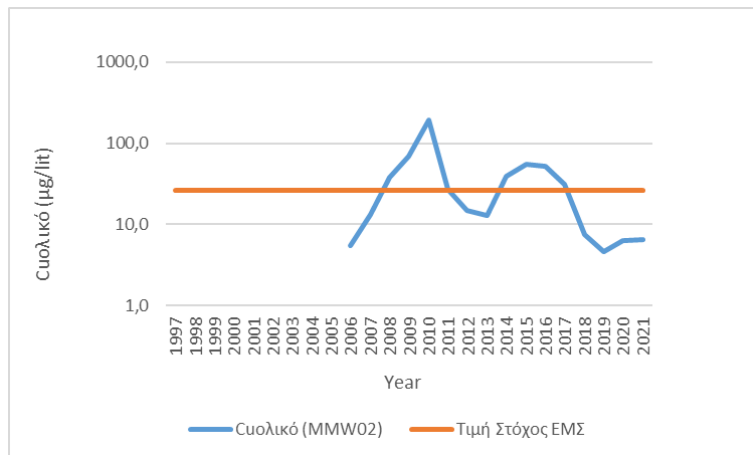
**Σχήμα 5-16:** Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία με υδράσβεστο (MMW02) – Ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του χρόνου



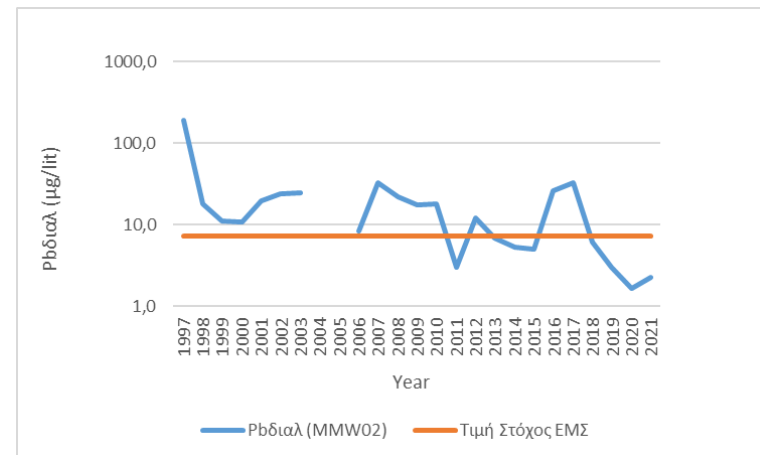
(α) ASολικό



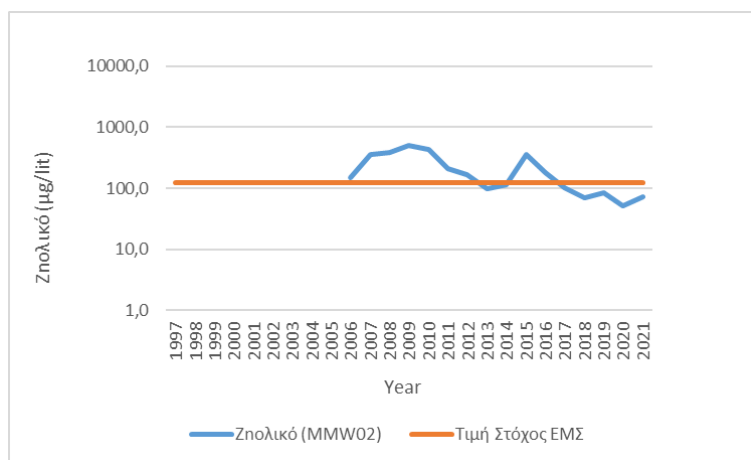
(β) Cd<sub>διαλυμένο</sub>



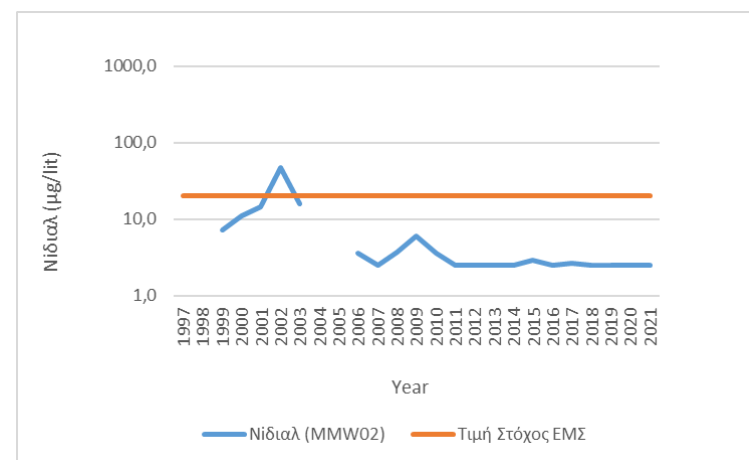
(γ) Cuολικό



(δ) Pb<sub>διαλυμένο</sub>



(ε) Ζnολικό



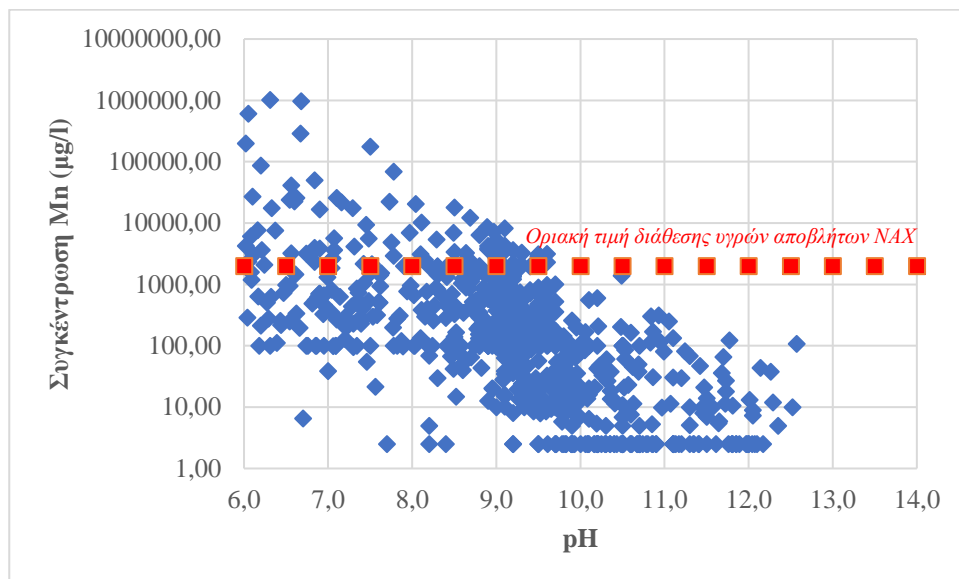
(στ) Νίδιαλ

**Σχήμα 5-17:** Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία με υδράσβεστο στη μονάδα Στρατωνίου (MMW02) – Ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) συναρτήσει του χρόνου



Από τα παραπάνω διαθέσιμα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι τα νερά που αποστραγγίζουν από το Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου την περίοδο 1997 – 2021, μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, διατίθενται στον όρμο του Στρατωνίου με τα ακόλουθα ποιοτικά χαρακτηριστικά:

- Το pH έχει τιμές  $\geq 8,5$  δηλαδή συστηματικά μεγαλύτερες του ανώτερου περιβαλλοντικού ορίου διάθεσης υγρών αποβλήτων (βλ. **Σχήμα 5-16(α)**). Η λειτουργία της μονάδας εξουδετέρωσης σε υψηλές τιμές pH απαιτείται για την αποτελεσματική καταβύθιση του διαλυμένου μαγγανίου σε συγκεντρώσεις που να ικανοποιούν τα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων στον Ν. Χαλκιδικής. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του Mn συναρτῆσει του pH στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία δίνεται στο **Σχήμα 5-18** όπου φαίνεται ότι η υπέρβαση του Mn εμφανίζεται σε τιμές μικρότερες του 9,5.



**Σχήμα 5-18:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία – Μεταβολή Mn συναρτῆσει του pH

Τα παραπάνω οδήγησαν στην απόφαση εγκατάστασης συστήματος οξύνισης των νερών μετά την έξοδο του πυκνωτή διαχωρισμού στερεών / υγρών και πριν από την διάθεσή τους στη θάλασσα.

- Η ποιότητά τους ικανοποιεί συστηματικά τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής (βλ. **Σχήμα 5-16**, περιβαλλοντικό όριο).
- Επιπροσθέτως, η συγκέντρωση του καδμίου είναι συστηματικά μικρότερη ακόμα και από την Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση που ορίζεται από την ΚΥΑ 51354/2010 ως τιμή στόχος για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων (βλ. **Σχήμα 5-16**, Τιμή Στόχος ΜΕΣ). Επίσης, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου και του νικελίου είναι συστηματικά μικρότερες ακόμα και από τις αντίστοιχες Μέγιστες Επιτρεπτές Τιμές που ορίζονται από την ΚΥΑ 170766/2016 ως τιμές στόχοι για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών.
- Τέλος, η ποιότητα τους ικανοποιεί ακόμα και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις – τιμές στόχους που ορίζονται για τα επιφανειακά νερά – αποδέκτες από την ΚΥΑ 51354/2010 (βλ. **Σχήμα 5-17**, Τιμή Στόχος ΕΜΣ).

#### 5.4.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΩΝ

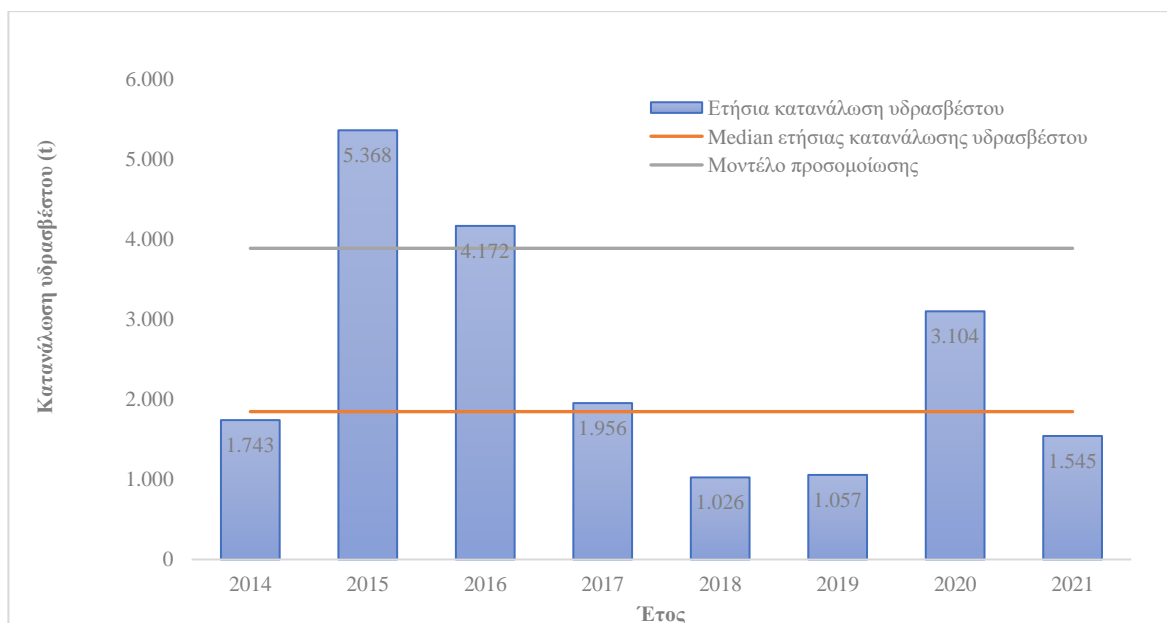
Για την προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας εξουδετέρωσης Στρατωνίου και τον προσδιορισμό της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ετήσιας κατανάλωσης υδρασβέστου και των παραγομένων στερεών, χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό μοντέλο που δίνεται στον **Πίνακα 5-14** και στο **Παράρτημα V.6**. Ως τροφοδοσία του κυκλώματος χρησιμοποιήθηκε η μέση παροχή (διάμεσος) των νερών Μαντέμ Λάκκου που δόθηκε στον **Πίνακα 4-10** και η μέση ποιότητα (διάμεσος των διαλελυμένων συγκεντρώσεων των μετάλλων) που δόθηκε στον **Πίνακα 4-11** της παρούσας.

Επισημαίνεται ότι το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας της μονάδας εξουδετέρωσης παρουσιάζει μία πολύ μικρή διαφορά, της τάξεως μόλις του 3%, γεγονός το οποίο εξασφαλίζει την αξιοπιστία των στοιχείων ποιότητας νερών μεταλλείων που εκτιμήθηκαν και των αποτελεσμάτων του μοντέλου.

**Πίνακας 5-14:** Προσομοίωση της μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου - Στρατωνίου (Στοιχεία παρακολούθησης 1997 – 2021)

Σύσταση νερών μεταλλείου		Μονάδα χημικής καταργασίας		Παραγόμενα στερεά από την εξουδετέρωση προς απόθεση στην εγκατάσταση Κοκκινόλακκα		
Πραγματικό pH	3,4					
Ενεργό pH	2,6	pH τελικών αποβλήτων	11,5			
Na	37,5 mg/l	<b>Υπολογισμός απαιτούμενης ποσότητας υδρασβέστου</b>		<b>Στερεά που καταβυθίζονται</b>		
K	24,6 mg/l	Μετατροπή Fe σε FeCO <sub>3</sub>	0,0	FeCO <sub>3</sub>	0,0 mg/l	0
Fe	400,0 mg/l	OH <sup>-</sup> για καταβύθιση υδροξειδίων	384,5 mg/l	Fe(OH) <sub>3</sub>	765,2 mg/l	15%
Zn	71,9 mg/l	OH <sup>-</sup> για ρύθμιση pH	92,8 mg/l	Zn(OH) <sub>2</sub>	109,3 mg/l	2%
Cu	0,6 mg/l	Στοιχειομετρικά απαιτούμενο OH <sup>-</sup>	477,2 mg/l	Cu(OH) <sub>2</sub>	0,9 mg/l	0%
Al	12,7 mg/l	Απόδοση χρησιμοποιούμενης υδρασβέστου	50 %	Al(OH) <sub>3</sub>	36,7 mg/l	1%
As	0,2 mg/l	Περίσσεια επί του στοιχειομετρικά απαιτούμενου OH <sup>-</sup>	100 %	FeAsO <sub>4</sub>	0,4 mg/l	0%
Mn	58,9 mg/l	Συνολική απαιτούμενη ποσότητα OH <sup>-</sup>	954,5 mg/l	MnOOH	94,2 mg/l	2%
Cd	0,2 mg/l	Συνολική απαιτούμενη ποσότητα Ca	1125,1 mg/l	Cd(OH) <sub>2</sub>	0,2 mg/l	0%
Pb	0,7 mg/l	<b>Συνολική απαιτούμενη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>2277,7 mg/l</b>	Pb(OH) <sub>2</sub>	0,8 mg/l	0%
Ni	0,1 mg/l	<b>Συνολική απαιτούμενη ποσότητα CaO</b>	<b>1818,4 mg/l</b>	Ni(OH) <sub>2</sub>	0,2 mg/l	0%
Mg	204,2 mg/l			MgCO <sub>3</sub>	140,4 mg/l	3%
Ca	327,0 mg/l			CaCO <sub>3</sub>	1403,6 mg/l	27%
SO <sub>4</sub>	2925,7 mg/l			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2182,7 mg/l	42%
Cl	21,5 mg/l			Σύνολο στερεών εξουδετέρωσης	4735 mg/l	92%
TSS	217,2 mg/l			Σύνολο αιωρούμενων στερεών	415 mg/l	8%
Κατιόντα (1+)	57,8 mmol/l			<b>Ολικό σύνολο στερεών</b>	<b>5150 mg/l</b>	<b>100%</b>
Ανιόντα (1-)	59,7 mmol/l					
Απόκλιση	3%					
<b>Παροχή νερών μεταλλείου</b>		<b>Ποσότητα υδρασβέστου</b>		<b>Πλύς εξουδετέρωσης</b>		
<b>Μέση παροχή</b>				<b>Ετήσια ποσότητα στερεών (επί ξηρού)</b>		
	3233 l/min	Ετήσια ποσότητα Ca(OH) <sub>2</sub>	3871 t/χρόνο	8752 t/χρόνο		
	194 m <sup>3</sup> /h	Ετήσια ποσότητα CaO	3090 t/χρόνο			
	53,9 litres/s					
<b>Παραδοχή:</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> /Fe<sup>3+</sup> = 1:1</b>					

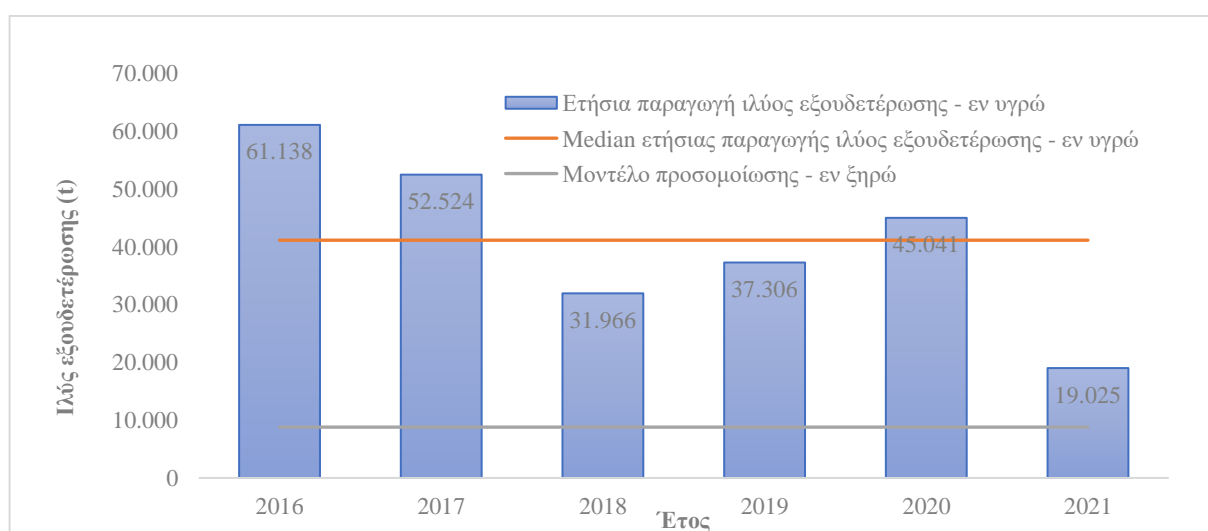
Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του μοντέλου, και κάνοντας την παραδοχή για απόδοση 50% στην αντιδραστικότητα της υδρασβέστου και λειτουργία του κυκλώματος με περίσσεια 100% της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας, η υπολογιζόμενη ποσότητα υδρασβέστου για την αποτελεσματική εξουδετέρωση των νερών μεταλλείων υπολογίζεται ότι θα πρέπει να ανέρχεται σε περίπου 2280 mg/l ή ισοδύναμα σε 3900 t/χρόνο. Η κατανάλωση υδρασβέστου που υπολογίζεται από το μοντέλο είναι σχεδόν διπλάσια της διαμέσου της πραγματικής κατανάλωσης (βλ. **Σχήμα 5-19**).



**Σχήμα 5-19:** Κατανάλωση υδρασβέστου μονάδας εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (Στρατωνίου) – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου

Με βάση τα παραπάνω, εκτιμάται ότι στην μονάδα κατεργασίας νερών Μαντέμ Λάκκου η απόδοση στην αντιδραστικότητα της υδρασβέστου είναι σχεδόν ποσοτική (δηλαδή απόδοση 100% στην αντιδραστικότητα της υδρασβέστου και λειτουργία του κυκλώματος με μηδενική περίσσεια της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας).

Αντίστοιχα, με βάση το μοντέλο του Πίνακα 5-14, τα στερεά που θα παράγονται από την εξουδετέρωση (ιλύς εξουδετέρωσης) υπολογίζονται ότι θα ανέρχονται σε περίπου 4,74 g/l ή ισοδύναμα περίπου 8800 t/χρόνο (επί ξηρού). Τα στερεά εξουδετέρωσης όπως καταγράφονται από το πρόγραμμα παρακολούθησης είναι πολύ περισσότερα (πενταπλάσια) από αυτά που υπολογίζονται από το μοντέλο το οποίο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην περιεχόμενη υγρασία του πλακούντα της φιλτρόπρεσσας της μονάδας εξουδετέρωσης και δευτερευόντως στο ολικό κλάσμα των μετάλλων που περιέχονται στα νερά μεταλλείων τα οποία επίσης καταβυθίζονται και απαντώνται στην ιλύ (βλ. Σχήμα 5-20).



Σχήμα 5-20: Παραγωγή ιλύος εξουδετέρωσης νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου – Σύγκριση στοιχείων παρακολούθησης με αποτελέσματα υπολογιστικού μοντέλου

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Down, C.G.; Stocks, J. (1977): “Environmental Impact of Mining”, Applied Science Publishers Ltd., London 1977

Ritcey G. M. (1989): Tailings Management. Problems and Solutions in the Mining Industry. Elsevier Publishers

## 6 ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ – ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΝΕΩΝ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ

### 6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 5**, η μέθοδος κατεργασίας νερών μεταλλείων που εφαρμόζεται σήμερα στο σύνολο των Μεταλλείων Κασσάνδρας είναι η κλασική μέθοδος της εξουδετέρωσης με προσθήκη υδρασβέστου (βλ. **Σχήμα 6-1**, Υφιστάμενη Πρωτογενής Κατεργασία). Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται ικανοποιητική απόδοση, καθώς οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων μετά την κατεργασία ικανοποιούν συστηματικά και διαχρονικά τα όρια ποιότητας για διάθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής διερευνήθηκε η ανάπτυξη και εφαρμογή νέων ενεργητικών συστημάτων / διεργασιών μετά την πρωτογενή κατεργασία για την πρόσθετη απομάκρυνση των τυχόν υπολειπόμενων συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων. Στόχος της μελέτης είναι οι συγκεντρώσεις στα τελικά υγρά απόβλητα να είναι ακόμα πιο χαμηλές και από τα θεσμοθετημένα όρια διάθεσης του Νομού Χαλκιδικής προκειμένου να μην επέρχονται οιοσδήποτε επιπτώσεις στον φυσικό αποδέκτη ακόμα και υπό συνθήκες εκτεταμένης ξηρασίας λόγω της κλιματικής αλλαγής.

Συγκεκριμένα, σχεδιάστηκε σε συνεργασία με την εταιρεία SYCHEM A.E., μία πιλοτική μονάδα η οποία συνίσταται από δύο (2) διαδοχικά στάδια επεξεργασίας:

Ένα πρώτο στάδιο κατεργασίας το οποίο επιλέχθηκε με κριτήριο την αξιοποίηση φυσικοχημικών διεργασιών που με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές σε σύγκριση με άλλες διαθέσιμες διεργασίες στην απομάκρυνση των διαλελυμένων μετάλλων και ταυτόχρονα είναι και οικονομικά αποδοτικές. Στο πλαίσιο αυτό επιλέχθηκε ένας συνδυασμός από τέσσερις (4) διαδοχικές διεργασίες:

1. Οξείδωση των υπολειπόμενων διαλελυμένων μετάλλων. Η οξείδωση γίνεται αρχικά με χημικά αντιδραστήρια (π.χ. NaOCl) και συμπληρώνεται/υποστηρίζεται με εμφύσηση αέρα για τον κατά το δυνατό περιορισμό της χρήσης χημικών και του σχετικού κόστους.
2. Υδρόλυση ή/και συμπλοκοποίηση των ιόντων των μετάλλων. Με ρύθμιση του pH σε υψηλές τιμές τα οξείδια των μετάλλων σχηματίζουν υδροξείδια ή σύμπλοκα, τα οποία είναι αδιάλυτες ενώσεις που είτε καταβυθίζονται ή παραμένουν αιωρούμενες στο νερό. Εάν υπάρχει έλλειψη σιδήρου, η διεργασία της καταβύθισης μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων που περιέχουν σίδηρο (π.χ.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ή  $\text{FeCl}_3$ ).
3. Φίλτραση με φίλτρο άμμου για την με μηχανικό τρόπο απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών των υδροξειδίων και των συμπλόκων με μέγεθος σωματιδίου  $>5\mu\text{m}$ .
4. Φίλτραση με φίλτρο ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση με χημική προσρόφηση των υπολειπόμενων ρύπων που δεν συγκρατήθηκαν από το φίλτρο άμμου, όπως διαλελυμένα μέταλλα, κολλοειδή κλπ.

Το ως άνω στάδιο στην παρούσα διατριβή αναφέρεται ως «Στάδιο Πολυστρωματικής Διήθησης».

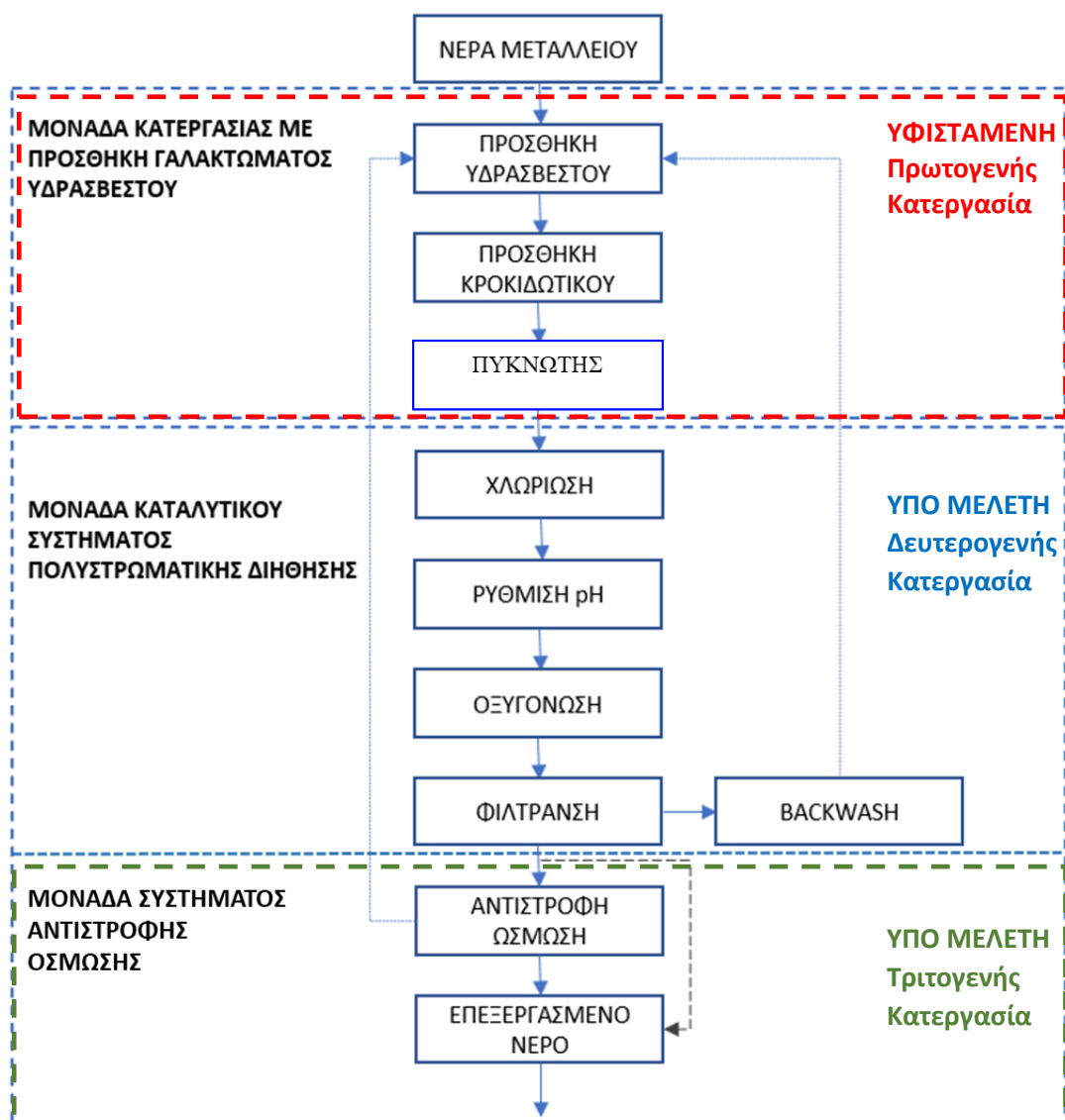
Ένα δεύτερο στάδιο κατεργασίας το οποίο επιλέχθηκε με κριτήριο την αξιοποίηση της πλέον εξελιγμένης τεχνολογίας επεξεργασίας νερού το οποίο να χρησιμοποιείται ως τελικό στάδιο κατεργασίας για την παραγωγή υπερκάθαρου νερού. Στο πλαίσιο αυτό επιλέχθηκε ένα στάδιο φιλτραρίσματος με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης οι οποίες επιτρέπουν μόνο στα μόρια του νερού να διέλθουν, συγκρατώντας κάθε είδους ρύπο (π.χ. αιωρούμενα στερεά, βακτήρια, ιονισμένα διαλυμένα άλατα, κλπ.). Το εν λόγω στάδιο στην παρούσα διατριβή αναφέρεται ως «Στάδιο Αντίστροφης Ωσμωσης».

Όσον αφορά την αλληλουχία των σταδίων, τοποθετήθηκαν με την συγκεκριμένη σειρά προκειμένου να αξιοποιηθούν στον μέγιστο βαθμό όλες οι διεργασίες και να επιτευχθούν τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση των μετάλλων.

Η δυναμικότητα κατεργασίας του κάθε σταδίου της πιλοτικής μονάδας επιλέχθηκε να είναι 9 m<sup>3</sup>/h για τους ακόλουθους λόγους:

- Διασφαλίζει μια ισορροπημένη προσέγγιση μεταξύ επαρκούς χωρητικότητας και αποδοτικής λειτουργίας.
- Επιτρέπει την εκτέλεση επαρκούς αριθμού δοκιμών και αναλύσεων για την επίτευξη ακριβών και αναπαραγωγικών αποτελεσμάτων.
- Εξασφαλίζει ότι οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε ένα ρεαλιστικό περιβάλλον, προσομοιώνοντας τις πραγματικές συνθήκες κατεργασίας σε μια κλίμακα που είναι εφικτή για πιλοτική χρήση.
- Βοηθά στην αξιολόγηση της απόδοσης και της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών κατεργασίας που εξετάζονται, με τον βέλτιστο τρόπο που να εξισορροπεί τις απαιτήσεις δοκιμών με την πρακτική εφαρμογή.
- Το σύνολο του εξοπλισμού κάθε σταδίου μπορούσε να εγκατασταθεί σε ένα κανονικού μεγέθους container το οποίο μπορούσε να μετακινηθεί εύκολα από το ένα εργοτάξιο στο άλλο.

Με βάση τα παραπάνω μελετήθηκε η πρόσθετη κατεργασία της απορροής της κλασικής εξουδετέρωσης με ένα σύστημα πολυστρωματικής διήθησης (βλ. **Σχήμα 6-1**, Υπό Μελέτη Δευτερογενής Κατεργασία) το οποίο ακολουθείται από ένα σύστημα αντίστροφης ώσμωσης (βλ. **Σχήμα 6-1**, Υπό Μελέτη Τριτογενής Κατεργασία).



**Σχήμα 6-1:** Μεταλλεία Κασσάνδρας - Ενεργητικά συστήματα κατεργασίας νερών που διερευνήθηκαν



## **6.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ – ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ**

### **6.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Για την περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας των υγρών αποβλήτων μετά την πρωτογενή επεξεργασία, μελετήθηκε η προσθήκη ενός νέου σταδίου δευτερογενούς κατεργασίας με ένα καταλυτικό σύστημα πολυστρωματικής διήθησης.

Το στάδιο αυτό βασίζεται στην οξείδωση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με φίλτρα τροποποιημένης καταλυτικής άμμου [Catalytic Sand Filters, CSF] και φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα [Granular Activated Carbon, GAC]. Η επιλογή των συγκεκριμένων φίλτρων [CSF και GAC] ως κύριο στάδιο επεξεργασίας βασίστηκε στην ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα που παρουσιάζουν σχετικές μελέτες στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (Bernard et al., 2013; Aguayo-Villarreal et al., 2017; Ibrahim et al., 2016; Tounsadi et al., 2016). Τα κύρια πλεονεκτήματά της, σε σύγκριση με άλλες διεργασίες είναι:

1. Ελάχιστη ποσότητα αποβαλλόμενης ιλύος κατεργασίας
2. Πολύ περιορισμένη χρήση χημικών και μάλιστα μη επικινδύνων
3. Μικρή απαίτηση χώρου εγκατάστασης
4. Χαμηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, και
5. Μηδενική παραγωγή οσμών από τη λειτουργία τους.

Η βασική θεωρία στην οποία εδράζεται το στάδιο αυτό είναι η κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων και η επακόλουθη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων επί του κοκκώδους ενεργού άνθρακα [GAC] (Babel and Kurniawan, 2003). Αν και έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα ροφητικά υλικά στη διεθνή βιβλιογραφία, ο ενεργός άνθρακας παραμένει η δημοφιλέστερη και ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος και η αποδοτικότητά της δικαιολογεί το αρχικό κόστος κεφαλαίου για την υιοθέτησή της (Lister, 1956).

Η διεργασία είναι απλή, αυτόματη και σταθερή και απαιτεί ελάχιστο χρόνο για τον καθημερινό της έλεγχο. Τέλος, είναι οικονομικά ελκυστική από πλευράς πάγιου (CAPEX) και λειτουργικού κόστους (OPEX).

### **6.2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ**

Πρόκειται για μία φυσική μέθοδο απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων η οποία βασίζεται στην οξείδωση μέσω αέρα σε συνδυασμό με τη χρήση χημικών ευρέως χρησιμοποιούμενων στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους επεξεργασίας.

Η διερεύνηση έγινε με δοκιμές πιλοτικής κλίμακας με εξοπλισμό της εταιρείας SYCHEM A.E. η οποία ειδικεύεται σε συστήματα επεξεργασίας πόσιμου νερού.

Ειδικότερα, στην υδατική φάση που παράγεται μετά την κατεργασία των νερών μεταλλείου με τη μέθοδο της κλασικής εξουδετέρωσης με υδράσβεστο και το διαχωρισμό στερεών - υγρών (δηλαδή στην υπερχειλίση του πυκνωτή ή των λιμνών διαύγασης) διερευνήθηκε η εφαρμογή των ακόλουθων διαδοχικών διεργασιών:

#### **6.2.2.1 Στάδιο Προκατεργασίας**

Το στάδιο της προκατεργασίας αποτελείται από τα ακόλουθα τρία (3) διαδοχικά στάδια:

##### **6.2.2.1.1 Χλωρίωση**

Αρχικά γίνεται χλωρίωση, η οποία συντελεί στη διαδικασία αποσταθεροποίησης των αιωρούμενων σωματιδίων, βελτιώνοντας τη διαδικασία της φίλτρανσης.

Η χλωρίωση προκαλεί οξείδωση του σιδήρου, του μαγγάνιου και των ιόντων των λοιπών βαρέων μετάλλων, τα οποία είναι αρχικά εν διαλύσει, με αποτέλεσμα να μετατρέπονται μέσω χημικών

αντιδράσεων σε αδιάλυτες ενώσεις και να καταβυθίζονται. Η μέθοδος είναι αποδοτική σε ιχνοστοιχεία μετάλλων τα οποία μπορούν να οξειδωθούν σε ανώτερα οξείδια (Lister, 1956).

Η χλωρίωση γίνεται με προσθήκη διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) περιεκτικότητας 12% κ.β. πριν το στάδιο του αερισμού.

Ο συνολικός υποκειμένος μηχανισμός της αντίδρασης με το NaOCl είναι:



όπου Μ είναι το αντίστοιχο μέταλλο.

Ενδεικτικά αναφέρεται το στοιχείο του αρσενικού, το οποίο απαντάται στα νερά μεταλλείου συνήθως με την τρισθενή του μορφή ( $As^{3+}$ ). Για την αποτελεσματική απομάκρυνσή του απαιτείται να οξειδωθεί στην πεντασθενή του μορφή ( $As^{5+}$ ). Η αντίδραση της οξείδωσής του με το NaOCl είναι:



Μετά την οξείδωση του αρσενικού στην πεντασθενή του μορφή, μπορεί να συγκαταβυθιστεί σαν αρσενικός σίδηρος με υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου.

#### **6.2.2.1.2 Ρύθμιση pH**

Μετά από τη χλωρίωση, ακολουθεί διεργασία ρύθμισης του pH για να δημιουργηθεί ουδέτερο έως ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον στο νερό τροφοδοσίας, το οποίο βελτιώνει την αποδοτικότητα των φίλτρων άμμου (CSF).

Ανάλογα με την τιμή του pH του νερού τροφοδοσίας, η ρύθμισή του γίνεται είτε με προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) περιεκτικότητας 50% ή διαλύματος θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) περιεκτικότητας 98% μέσω δοσομετρικής αντλίας.

Η ρύθμιση του pH σε ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό γίνεται αμέσως μετά το στάδιο της χλωρίωσης και πριν το στάδιο αερισμού του νερού. Το στάδιο αυτό συμβάλλει στην μείωση του δυναμικού καταβύθισης των υδροξειδίων πάνω στις μεμβράνες, αυξάνοντας το χρόνο ζωής τους και ελαχιστοποιώντας την κατανάλωση αντικαθαλατωτικού.

#### **6.2.2.1.3 Αερισμός (Οξυγόνωση)**

Ακολουθώντας το νερό οδηγείται στη δεξαμενή αερισμού όπου υφίσταται καλό αερισμό με σκοπό την οξείδωση και απομάκρυνση (κατακρήμνιση) της υπολειπόμενης συγκέντρωσης του σιδήρου, του μαγγανίου και των λοιπών βαρέων μετάλλων. Η συνήθης τεχνική αερισμού-οξυγόνωσης συνίσταται σε εξαναγκασμένη ροή αέρα μέσα στη δεξαμενή του νερού με τη βοήθεια φυσητήρων και χρήση διαχυτών για τη δημιουργία μικρών φυσαλίδων αέρα οι οποίες βελτιώνουν την επαφή μεταξύ νερού και αέρα.

#### **6.2.2.2 Στάδιο Φίλτρασης**

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η φίλτραση του νερού μέσω διατάξεων καταλυτικών φίλτρων άμμου [CSF] και φίλτρων ενεργού άνθρακα [GAC].

##### **6.2.2.2.1 Καταλυτικά Φίλτρα Άμμου [CSF]**

Μετά την προκατεργασία (χλωρίωση, ρύθμιση pH και αερισμό), το νερό διέρχεται από τα καταλυτικά φίλτρα άμμου όπου κατακρατούνται διάφορα αιωρούμενα σωματίδια, ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn) και λοιπές ρυπαντικές ουσίες, έτσι ώστε ο δείκτης πυκνότητας λάσπης (S.D.I.) να είναι μικρότερος του 5<sup>1</sup>. Τα ανωτέρω επιτυγχάνονται με τη ροή του νερού (με κατάλληλη ταχύτητα), μέσω επιλεγμένων στρώσεων πληρωτικών υλικών και τη συγκράτηση των ρύπων στην επιφάνεια των υλικών αυτών.

Για τον καθαρισμό της κλίνης των πληρωτικών υλικών γίνεται ξέπλυμά τους με κατάλληλης παροχής αντίστροφη ροή.

---

<sup>1</sup> Sludge Density Index (SDI): Δείκτης που δείχνει τη δυνατότητα καθίζησης της ιλύος σε έναν πυκνωτή ή σε υγρά απόβλητα και σχετίζεται με τον υπολογισμό του δείκτη όγκου ιλύος (SVI). Ισούται με το βάρος σε γραμμάρια 100 ml ιλύος μετά από καθίζηση για 30 λεπτά.  $SDI = 100/SVI$ .

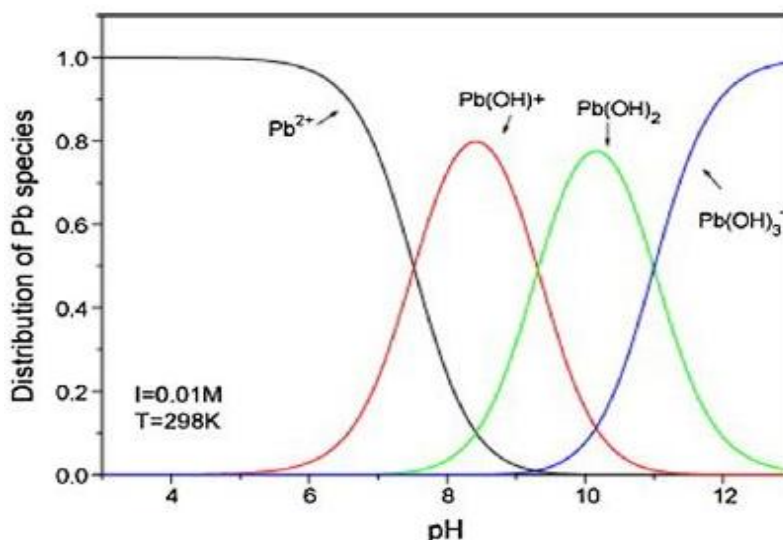
Για τη φίλτρανση διερευνήθηκαν διαφορετικής κοκκομετρίας χαλαζιακό χαλίκι (0,4-0,8mm, 1-2mm και 3-5mm), πυριτική άμμος, ειδικό υλικό από ανακυκλωμένο τροποποιημένο γυαλί, πυρολουσίτης (που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του μαγγανίου [MnO<sub>2</sub>]) και ανθρακίτης (0,8-1,6 mm), τα οποία διαστρώνονται διαδοχικά μέσα στα φίλτρα. Το νερό εισέρχεται από το πάνω μέρος των φίλτρων και αφού διαπεράσει όλα τα στρώματα εξέρχεται από το κάτω μέρος.

#### 6.2.2.2 Φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα [GAC]

Μετά τα καταλυτικά φίλτρα άμμου, το νερό διέρχεται από το φίλτρο κοκκώδους ενεργού άνθρακα, ως δεύτερο στάδιο διήθησης, όπου κατακρατούνται με προσρόφηση, τα υπολειπόμενα του σιδήρου, του μαγγανίου και των λοιπών βαρέων μετάλλων (όπως αρσενικό, μόλυβδος, ψευδάργυρος, χρώμιο, κάδμιο, κλπ.) που δεν κατακρατήθηκαν στο καταλυτικό φίλτρο άμμου. Τα ανωτέρω επιτυγχάνονται με την ροή του νερού (με κατάλληλη ταχύτητα) μέσω ειδικά διαμορφωμένου ενεργού άνθρακα. Το νερό εισέρχεται από το πάνω μέρος των φίλτρων και αφού διαπεράσει όλα τα στρώματα εξέρχεται από το κάτω μέρος.

Κατά την φίλτρανση διαμέσου κοκκώδους ενεργού άνθρακα, παρακολουθούνται και ελέγχονται διάφορες παράμετροι όπως το pH του εισερχόμενου νερού, το εν διαλύσει οξυγόνο και η παροχή.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της συσχέτισης με το pH, η έρευνα επικεντρώθηκε στην αφαίρεση του μολύβδου, ο οποίος διαπιστώθηκε ότι είναι το δυσκολότερο στην απομάκρυνση στοιχείο. Όπως παρατηρείται στο **Σχήμα 6-2**, κατά την απομάκρυνση του Pb, εκδηλώνονται δύο διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης.



**Σχήμα 6-2:** Ενώσεις μολύβδου σε διαφορετικές τιμές pH (Shengxia et al., 2015)

Ο πρώτος μηχανισμός είναι η προσρόφηση των κατιόντων των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια του GAC. Σε αυτό το βήμα, το pH θα πρέπει να είναι κάτω του 8 για να αποφευχθεί ο σχηματισμός κρυστάλλων οξειδίου.

Ο δεύτερος μηχανισμός ενεργοποιείται σε υψηλότερο pH όπου αρχίζουν να σχηματίζονται σύμπλοκα κατιόντα ή ανιόντα μολύβδου - υδροξυλίου. Σε pH επάνω από 11, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του μολύβδου είναι ο σχηματισμός και η καταβύθιση υδροξειδίου του μολύβδου (Ahmand et al. 2007; Abbas et al., 2016).

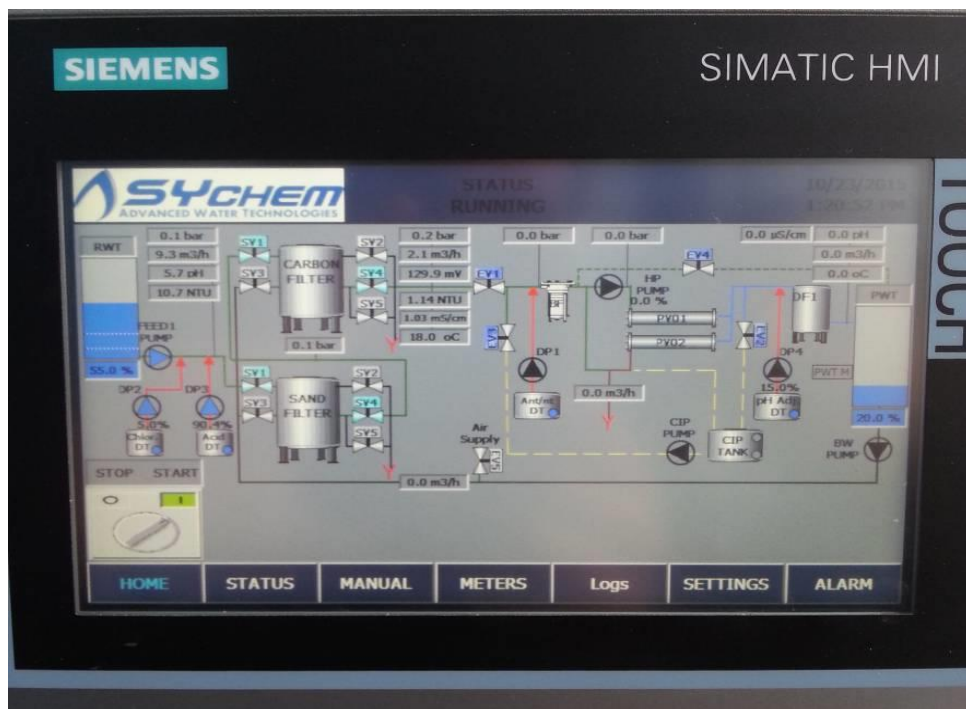
Τέλος, το επεξεργασμένο νερό συλλέγεται σε μία δεξαμενή επεξεργασμένου νερού προκειμένου να τροφοδοτήσει το επόμενο στάδιο κατεργασίας ή να διατεθεί στον φυσικό αποδέκτη μετά από επαναρύθμιση του pH. Κατά τη διαδικασία αντίστροφης πλύσης του συστήματος πολυστρωματικής διήθησης, το απορριπτόμενο backwash οδηγείται στη μονάδα πρωτογενούς κατεργασίας με προσθήκη πολφού υδρασβέστου.

### 6.2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Στις **Φωτογραφίες 6-1** και **6-2** που ακολουθούν απεικονίζεται ο εξοπλισμός του σταδίου της πολυστρωματικής διήθησης της πιλοτικής μονάδας καθώς και η οθόνη παρακολούθησης των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος ελέγχου και αυτοματισμού της, αντίστοιχα.

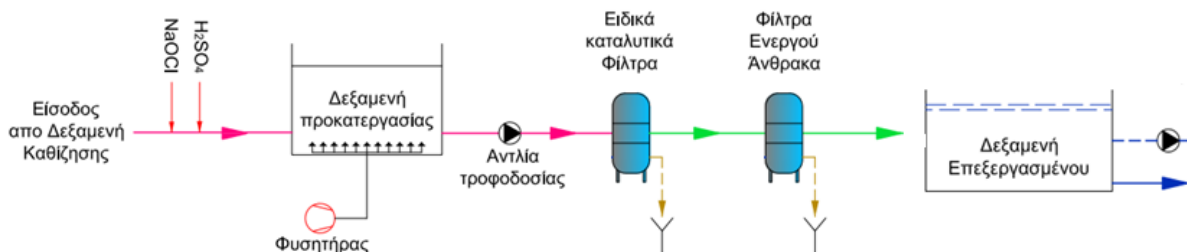


**Φωτογραφία 6-1:** Πιλοτική μονάδα για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας - Απεικόνιση του σταδίου της φίλτρανσης (πολυστρωματικής διήθησης)



**Φωτογραφία 6-2:** Πιλοτική μονάδα για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας - Απεικόνιση οθόνης του πίνακα ελέγχου αυτοματισμού

**Όσον αφορά τη λειτουργία και το σχεδιασμό** της Πιλοτικής Μονάδας, στο πρώτο στάδιο (στάδιο προκατεργασίας), το προς περαιτέρω κατεργασία νερό αντλείται από τη λίμνη διαύγασης Νο.4 ή τον πυκνωτή του υφιστάμενου συστήματος επεξεργασίας και γίνεται ρύθμιση του pH με την προσθήκη θειϊκού οξέος ή καυστικής σόδας και ευνοείται η οξειδωση με δοσομέτρηση διαλύματος υποχλωριούχου νατρίου ή/και αερισμό. Στη συνέχεια, διοχετεύεται αρχικά στα πολυστρωματικά καταλυτικά φίλτρα άμμου και ακολούθως σε φίλτρα ενεργού άνθρακα με σκοπό την καταβύθιση και στη συνέχεια κατακράτηση των μετάλλων τόσο στη διαλυτή όσο και στην αδιάλυτη μορφή τους (πρώτο στάδιο επεξεργασίας). Στο **Σχήμα 6-3** που ακολουθεί δίνεται το διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας.



**Σχήμα 6-3:** Διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης επεξεργασίας των νερών μεταλλείου με Πολυστρωματική Διήθηση (Φίλτραση)

**Όσον αφορά τον ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό** της πιλοτικής μονάδας της πολυστρωματικής διήθησης, έχει εγκατασταθεί εντός φορητού μεταλλικού εμπορευματοκιβωτίου διαστάσεων 6x2,5m. Στον **Πίνακα 6-1** που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτικά ο Η/Μ εξοπλισμός της πιλοτικής μονάδας.

**Πίνακας 6-1:** Πίνακας ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης για την πρόσθετη δευτερογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου

A/A	Κωδ.	Περιγραφή εξοπλισμού	Ποσό-τητα	Ηλ. Ισχύς kW	Συνολική ισχύς	Παρατη-ρήσεις
<b>Προκατεργασία</b>						
1	P_05	Υποβρύχια Αντλία Τροφοδοσίας	1	1,5	1,5	
2	T_01 & T_02	Δεξαμενές Προκατεργασίας	2	-		8m <sup>3</sup> & 3,5m <sup>3</sup>
3	BL_01	Σύστημα για αερισμό δεξαμενής προκατεργασίας - Φυσητήρας	1	1,5	1,5	
4	LT_01	Μεταδότης στάθμης δεξαμενής	1	-		Όργανο ελέγχου
5	DP_02	Αντλία Δοσομέτρησης NaOCl	1	0,02	0,02	
6	DT_02	Δοχείο Δοσομέτρησης NaOCl	1	-		100lt
7	DP_03	Αντλία Δοσομέτρησης NaOH	1	0,02	0,02	
8	DT_03	Δοχείο Δοσομέτρησης NaOH	1	-		100lt
9	ΣΔ_01	Σημείο Δειγματοληψίας εισόδου	1	-		
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ ΣΤΑΔΙΟΥ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ</b>					<b>3,04</b>	
<b>Φίλτραση</b>						
10	T_02	Δεξαμενή Επεξεργασμένου	1	-		5m <sup>3</sup>
11	P_01	Αντλία τροφοδοσίας	1	1,5	1,5	
12	P_04	Αντλία backwash φίλτρων	1	3	3	
13	SF	Φίλτρο θολότητας	1	-		
14	ACF	Φίλτρο ενεργού άνθρακα	1	-		

A/A	Κωδ.	Περιγραφή εξοπλισμού	Ποσό-τητα	Ηλ. Ισχύς kW	Συνολική ισχύς	Παρατηρήσεις
15	AT_01 & AT_04	Όργανο μέτρησης θολότητας	2	-		Όργανο ελέγχου
16	AT_02	Αισθητήριο μέτρησης pH	1	-		Όργανο ελέγχου
17	AT_05	Αισθητήριο μέτρησης Redox	1	-		Όργανο ελέγχου
18	AT_03 & AT_06	Όργανο μέτρησης Αγωγιμότητας	2	-		Όργανο ελέγχου
19	FT_01, FT_02 & FT_03	Ηλεκτρομαγνητικό Παροχόμετρο	2	-		Όργανο ελέγχου
20	PT_01 - PT_3	Μεταδότης πίεσης	3	-		Όργανο ελέγχου
21	AC	Αεροσυμπιεστής για το backwash	1	2,2	2,2	
22	ΣΔ_02,03,04, 07,08	Σημεία Δειγματοληψίας	5	-		
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ ΣΤΑΔΙΟΥ ΦΙΛΤΡΑΝΣΗΣ</b>					<b>6,70</b>	
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ ΠΙΛΟΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ</b>					<b>9,74</b>	

**Όσον αφορά τις διατάξεις ασφαλείας – αυτοματισμούς**, για την πλήρη προστασία της μονάδας από την εκτός προκαθορισμένων ορίων λειτουργία της, υπάρχουν αυτόματες διατάξεις ασφαλείας, οι οποίες επικοινωνούν με τον κεντρικό πίνακα ελέγχου και το PLC για να εκτελέσουν μία διεργασία ή να σημάνουν συναγερμό ή να διακόψουν τη λειτουργία της αν αυτό χρειαστεί. Σε κάθε περίπτωση στέλνεται το κατάλληλο τηλεφωνικό μήνυμα με το Autodialer.

Η λειτουργία των φίλτρων ελέγχεται πλήρως από ανεξάρτητο ηλεκτρικό πίνακα, ο οποίος προγραμματίζεται και εκτελεί αυτόματα τους κύκλους απόπλυσης. Οι φάσεις λειτουργίας του φίλτρου ρυθμίζονται από τη μέτρηση της διαφορικής πίεσης με μεταδότες πίεσης ακριβείας ή χρονοδιακόπτη.

Ο καθαρισμός του φίλτρου μετά τον κύκλο λειτουργίας του γίνεται με αντίστροφη διοχέτευση αέρα και/ή νερού. Με τον προγραμματισμό, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της διάρκειας και της περιοδικότητας κάθε κύκλου (ογκομετρικά και χρονικά) ή και ο απευθείας έλεγχος των αντιστοίχων αυτόματων διαφραγματικών βαλβίδων.

Το κάθε φίλτρο άμμου φέρει αυτόματες βαλβίδες και επιπλέον ρυθμιστή ροής στην αποχέτευση κάθε φίλτρου. Οι βαλβίδες είναι κατασκευασμένες εξ' ολοκλήρου από πλαστικό ώστε να μην τίθεται θέμα διάβρωσης.

**Όσον αφορά τον κεντρικό πίνακα ελέγχου**, η πιλοτική μονάδα διαθέτει έναν ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου με PLC κατασκευασμένο από χαλυβοέλασμα 1,5 mm με κατάλληλη αντιδιαβρωτική προστασία. Ο πίνακας φέρει ψηφιακή οθόνη αφής μέσω της οποίας πραγματοποιείται πλήρης παρακολούθηση του συνόλου των παραμέτρων λειτουργίας των μονάδων με χρήση ψηφιακών ενδείξεων και γραφικής απεικόνισης (Κατάσταση λειτουργίας, Τιμές αγωγιμότητας, Τιμές πιέσεων, Τιμές ροών και ολικών παροχών, Τιμές pH, Τιμές υπολειμματικού χλωρίου, Τιμές θολερότητας, Τιμές θερμοκρασίας, Σήματα alarm και Πληροφορίες επικοινωνίας). Πέραν της παρακολούθησης, η ψηφιακή οθόνη αφής προσφέρει δυνατότητα ρύθμισης σειράς παραμέτρων όπως π.χ. σημεία συναγερμού (alarm) κλπ. Με αυτόν συνδέονται όλες οι διατάξεις ασφαλείας και τα όργανα ελέγχου, ώστε να είναι δυνατός ο πλήρης έλεγχος της μονάδας και η αυτόματη διακοπή λειτουργίας της εφόσον οι συνθήκες το απαιτούν. Υπάρχουν εγκατεστημένα «μανιτάρια» διακοπής λειτουργίας όλου του συστήματος σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης. Τέλος, ο πίνακας διαθέτει διακόπτη κινδύνου (emergency stop) για άμεση διακοπή της μονάδας σε περίπτωση κινδύνου.

#### 6.2.4 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την πλήρωση των **φίλτρων θολότητας** χρησιμοποιήθηκαν:

- **AFM (Activated Filter Media) Ανακυκλωμένο πράσινο γυαλί διαφορετικής κοκκομετρίας:** Πρόκειται για ειδικό πληρωτικό υλικό από ενεργοποιημένο ανακυκλωμένο γυαλί AFM πολύ υψηλής απόδοσης φιλτραρίσματος, βιοστατικό με χρόνο ζωής που υπερβαίνει την δεκαετία. Το υλικό αυτό έχει άριστες ιδιότητες κατακράτησης των στερεών που προορίζονται να συλλέγουν τα φίλτρα, είναι μεγάλης αντοχής σε τριβές, δεν προσδίδουν στο νερό οσμή, γεύση, χρώμα ή βλαβερές ουσίες και διαθέτουν πιστοποιητικά καταλληλότητας για τη χρήση τους ως υλικά φιλτραρίσματος για την επεξεργασία πόσιμου νερού, επίσημων διαπιστευμένων φορέων χωρών της Ε.Ε. Παράλληλα διαθέτει ισχυρή ικανότητα απομάκρυνσης σιδήρου, μαγγανίου και αρσενικού καθώς και λοιπών βαρέων μετάλλων.
- **Πυρολουσίτης:** Πρόκειται για το ορυκτό του μαγγανίου, το οποίο αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του μαγγανίου ( $MnO_2$ ). Χρησιμοποιείται ως καταλυτικό στρώμα σε πολυστρωματικά φίλτρα προσρόφησης οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου (αποσιδήρωση- απομαγγανίωση) όπως και άλλων μετάλλων.

Για την πλήρωση των **φίλτρων ενεργού άνθρακα** χρησιμοποιήθηκαν:

- **AFM (Activated Filter Media) Ανακυκλωμένο πράσινο γυαλί:** Πληρωτικό υλικό από ενεργοποιημένο ανακυκλωμένο γυαλί (AFM) πολύ υψηλής απόδοσης φιλτραρίσματος, βιοστατικό με χρόνο ζωής που υπερβαίνει τη δεκαετία. Στο συγκεκριμένο φίλτρο τοποθετήθηκε AFM κατάλληλης κοκκομετρίας για υπόστρωμα φίλτρου.
- **Ενεργός άνθρακας:** Ο ενεργός άνθρακας είναι εξαιρετικά πορώδες υλικό, με πολύ μεγάλη εσωτερική επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ 600 – 1500  $m^2/gr$ , χάρη στην οποία δύναται να κατακρατά πλήθος ουσιών από υγρές ή αέριες μάζες. Παράγεται από διάφορες πρώτες ύλες όπως ξυλάνθρακα (charcoal), ορυκτό άνθρακα (bituminous coal), φλοιό καρύδας (coconut carbon). Ως τελικό προϊόν διατίθεται συνήθως στις εξής μορφές: κοκκώδη (granular), κυλινδρική (extruded / pellet) και σκόνη (powder).

#### 6.2.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα δείγματα προσδιορίστηκαν με ICP-OES (Induced Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry). Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε παράμετρο και τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους (όπως το όριο ανίχνευσης της μεθόδου [MDL] και το όριο ποσοτικού προσδιορισμού [LOQ]) είναι αυτές που παρουσιάστηκαν στον **Πίνακα 5-3** του **Κεφαλαίου 5** της παρούσας διατριβής.

Επιπλέον, στο πλαίσιο των απαιτήσεων της ΚΥΑ 170766/2016, γίνεται και προσδιορισμός των βιοδιαθέσιμων συγκεντρώσεων των Pb και Ni με υπολογιστική μέθοδο. Εφαρμόζεται το “Bio-met Bioavailability Tool”<sup>2</sup> το οποίο είναι ένα «User-friendly» Biotic Ligand Model<sup>3</sup> που υπολογίζει τη βιοδιαθεσιμότητα των παραμέτρων Pb και Ni, βασιζόμενο σε επιμέρους ποιοτικές παραμέτρους των επιφανειακών υδάτων, όπως το pH και τις συγκεντρώσεις διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και ασβεστίου (Ca). Επίσης, υπολογίζεται και το «Risk Characterisation Ratio (RCR)». Η μεθοδολογία αυτή θεωρείται ως η πλέον αποδεκτή και από την Επιτροπή WFDUK (Water Framework Directive UK) για τον προσδιορισμό των βιοδιαθέσιμων συγκεντρώσεων των παραμέτρων Pb και Ni.

---

<sup>2</sup> <http://www.bio-met.net/bio-met-bioavailability-tool/>

<sup>3</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Biotic\\_Ligand\\_Model](https://en.wikipedia.org/wiki/Biotic_Ligand_Model)

## **6.2.6 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Τα δεδομένα υποβλήθηκαν σε ξεχωριστή επεξεργασία για κάθε μέταλλο. Επισημαίνεται ότι κατά την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης της κάθε παραμέτρου αντικαταστάθηκαν με την τιμή του ορίου ανίχνευσης.

Επιπλέον, σε κάθε ομάδα δεδομένων, προτιμήθηκε η χρήση του μέσου όρου έναντι της διάμεσης τιμής, καθώς παρέχει μια πιο αξιόπιστη τιμή στο συγκεκριμένο σύνολο δεδομένων.

Τα δεδομένα παρουσιάζονται σε πίνακες και διαγράμματα συναρτήσε διαφόρων παραμέτρων με σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την απομάκρυνση των μετάλλων.

## **6.2.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ**

Η εγκατάσταση και λειτουργία της πιλοτικής μονάδας αποσκοπεί στην επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας της τεχνολογίας σε πραγματικές συνθήκες και τον καθορισμό παραμέτρων για τον σχεδιασμό του συστήματος πλήρους δυναμικότητας (industrial scale application).

Παράλληλα πραγματοποιήθηκε συστηματική παρακολούθηση των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος με παράλληλη ανάπτυξη εργαστηριακών ελέγχων, για την καταγραφή της ποιοτικής σύστασης του νερού ανά στάδιο επεξεργασίας.

Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πιλοτικής μονάδας δευτερογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου στα Μεταλλεία Κασσάνδρας.

### **6.2.7.1 Μεταλλείο Ολυμπιάδας**

Διερευνήθηκε η πρόσθετη κατεργασία της εκροής της 4ης λίμνης διαύγασης των νερών Μεταλλείου Ολυμπιάδας με την μέθοδο της πολυστρωματικής διήθησης με χρήση ειδικού ενεργοποιημένου ανακυκλωμένου γυαλιού, πυρολουσίτη και ενεργού άνθρακα. Για τον σκοπό αυτό εγκαταστάθηκε και λειτούργησε για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο του έτους (29/10/2020-9/1/2022) Πιλοτική Μονάδα (ΠΜ) ονομαστικής δυναμικότητας 9,0 m<sup>3</sup>/h.

#### **6.2.7.1.1 Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας**

Στις **Φωτογραφίες 6-3** και **6-4** που ακολουθούν απεικονίζεται ο χώρος εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για τη διερεύνηση της δευτερογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας. Η πιλοτική μονάδα εγκαταστάθηκε πλησίον της λίμνης διαύγασης Νο. 4 των υφιστάμενων εγκαταστάσεων κατεργασίας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η καταναλισκόμενη ενέργεια μεταφοράς κατά την τροφοδοσία της.





**Φωτογραφία 6-3:** Απεικόνιση του χώρου εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας



**Φωτογραφία 6-4:** Κοντινή άποψη του χώρου εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας

### 6.2.7.1.2 Αποτελέσματα

Πραγματοποιήθηκε συστηματική καταγραφή και ανάλυση όλων των παραμέτρων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της Πιλοτικής Μονάδας Πολυστρωματικής Διήθησης, ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός απομάκρυνσης των ρύπων κατά την επεξεργασία των νερών μεταλλείου, διασφαλίζοντας ταυτόχρονα τη μη πρόκληση δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον.

Στο πρώτο στάδιο στην είσοδο του συστήματος γίνεται ρύθμιση της αλκαλικότητας με την προθήκη καυστικής σόδας και του δυναμικού οξειδοαναγωγής με υποχλωριώδες νάτριο ή /και αερισμό. Κατόπιν διοχετεύεται στα πολυστρωματικά καταλυτικά φίλτρα άμμου και στην συνέχεια σε φίλτρα ενεργού άνθρακα με σκοπό την καταβύθιση και κατακράτηση των βαρέων μετάλλων τόσο στη διαλυτή όσο και στην αδιάλυτη μορφή τους.

Η εκροή της πιλοτικής μονάδας είτε απορρίπτεται στο κανάλι εκροής του επεξεργασμένου νερού της υφιστάμενης μονάδας πρωτογενούς επεξεργασίας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας το οποίο καταλήγει στο ρέμα του Μαυρόλακκα ή οδηγείται στο επόμενο στάδιο κατεργασίας.

Τα σημεία δειγματοληψίας που επιλέχθηκαν για τον έλεγχο της ποιότητας των νερών κατά τη λειτουργία της Πιλοτικής Μονάδας είναι τα παρακάτω:

- ΟΛ-ΣΔ1 - Στην είσοδο της Πιλοτικής Μονάδας (έξοδος λίμνης διαύγασης Νο.4).
- ΟΛ-ΣΔ2 - Στην είσοδο των φίλτρων άμμου (μετά το στάδιο προκατεργασίας) – Αρχή σταδίου φίλτρανσης.
- ΟΛ-ΣΔ3 - Στην έξοδο των φίλτρων άμμου – Είσοδος των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Ενδιάμεσο στάδιο φίλτρανσης.
- ΟΛ-ΣΔ4 - Στην έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Τέλος σταδίου φίλτρανσης – Διάθεση στον φυσικό αποδέκτη ή Αρχή σταδίου Αντίστροφης Ωσμωσης.

Η θέση καθώς και τα σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν με σκοπό να εξαχθούν τα ανάλογα συμπεράσματα. Στο πλαίσιο αυτό επιλέχθηκε να γίνουν και ενδιάμεσες δειγματοληψίες (π.χ. είσοδο φίλτρων άμμου, έξοδο φίλτρων άμμου) ώστε να αξιολογηθούν καταλλήλως και ενδεχομένως να αλλαχτούν ορισμένες τεχνικές παράμετροι (π.χ. ταχύτητα διήθησης φίλτρων) και να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός απόδοσης του συστήματος.

Η πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης λειτούργησε την περίοδο 29/10/2020-9/1/2022, ήτοι 438 ημέρες και έγιναν 133 δειγματοληψίες όλων των σημείων ελέγχου για χημικές αναλύσεις.

#### *Ποιοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού από την έξοδο της λίμνης διαύγασης Νο. 4 της πρωτογενούς κατεργασίας του μεταλλείου Ολυμπιάδας δίνονται στον **Πίνακα 6-2** (Θέση ΟΛ-ΣΔ1).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία τους στην Πιλοτική Μονάδα δευτερογενούς κατεργασίας σε κάθε μία από τις διαδοχικές διεργασίες, δηλ. στην είσοδο του φίλτρου άμμου (Θέση ΟΛ-ΣΔ2), στην έξοδο του φίλτρου άμμου (Θέση ΟΛ-ΣΔ3) και στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα (Θέση ΟΛ-ΣΔ4), που αποτελεί και την τελευταία διεργασία της φίλτρανσης, δίνονται στους **Πίνακες 6-3 έως 6-5**, αντίστοιχα.

**Πίνακας 6-2:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ1. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	131	25,92	1,00	7,88	0,00	47,33
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	131	6,59	0,25	2,07	-	74,81
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	133	613,00	13,80	135,92	-	32,33
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	133	0,39	0,01	0,06	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	133	0,79	0,03	0,23	-	41,35
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	133	5,60	0,05	0,61	0,00	60,90
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	133	144,60	42,54	88,04	-	100,00
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	133	27,00	5,00	8,52	0,00	4,51
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	133	24,11	2,07	6,75	-	60,15
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	133	2239,00	10,60	603,91	-	88,72
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	133	28,00	<1	2,06	0,00	0,00

**Πίνακας 6-3:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο του φίλτρου άμμου της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ2. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	132	29,37	1,00	6,51	0,00	33,33
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	132	7,09	0,22	1,61	-	58,33
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	133	640,00	6,70	133,97	-	32,33
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	133	0,47	0,01	0,09	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	133	3,06	0,04	0,28	-	42,11
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	133	3,67	0,05	0,30	0,00	36,84
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	133	240,20	25,86	94,90	-	99,25
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	133	24,00	5,00	6,66	0,00	1,50
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	133	20,08	3,60	6,33	-	90,98
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	133	9802,00	13,70	751,53	-	91,73
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	133	504,00	<1	44,43	27,07	27,07

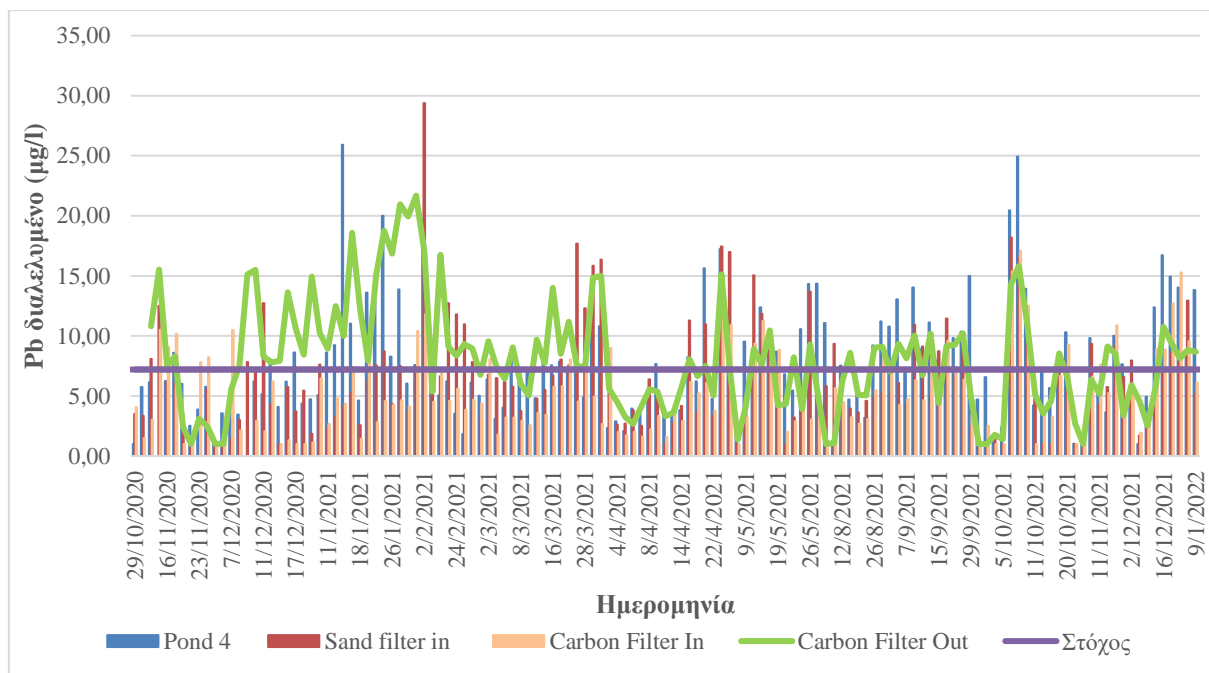
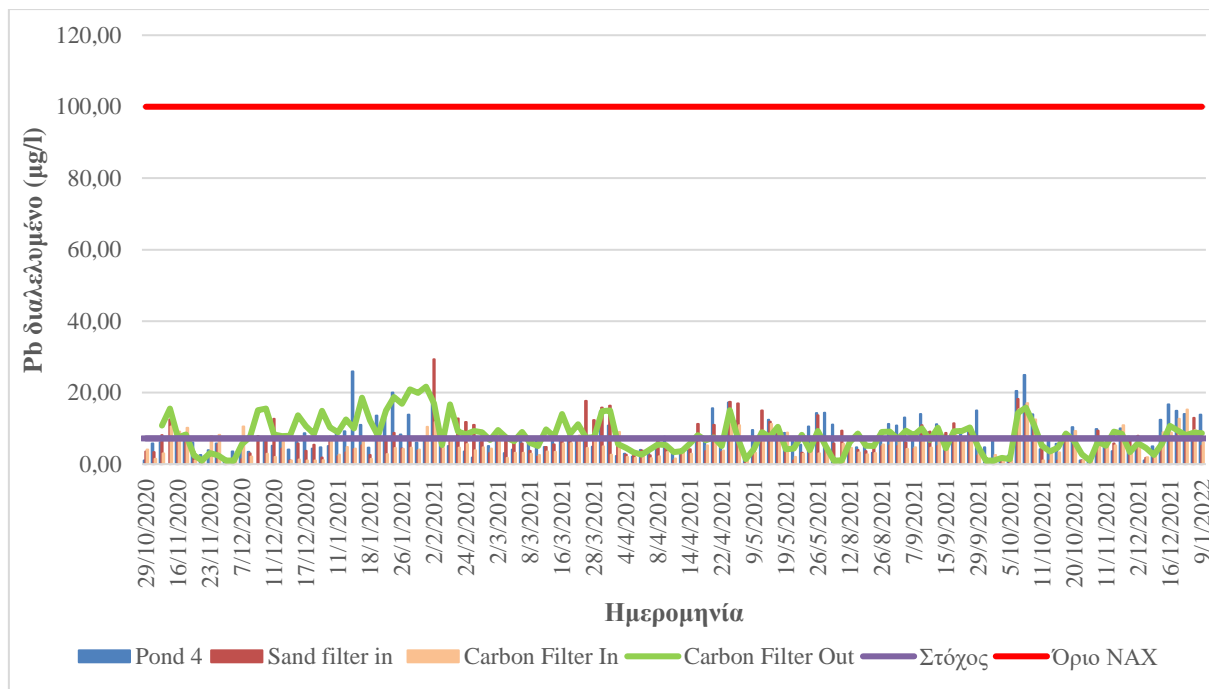
**Πίνακας 6-4:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην είσοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ3. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	132	17,10	1,00	5,23	0,0	27,27
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	132	3,81	0,22	1,23	-	40,91
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	133	262,00	5,00	29,18	-	1,50
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	133	0,17	0,01	0,02	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	133	0,42	0,01	0,05	-	1,50
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	133	4,70	0,05	0,20	0,00	21,05
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	133	133,48	11,58	69,85	-	90,23
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	133	11,00	5,00	5,21	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	133	11,00	2,94	5,01	-	89,47
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	133	1369,00	5,60	206,77	-	78,20
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	133	11,30	<1	1,24	0,00	0,00

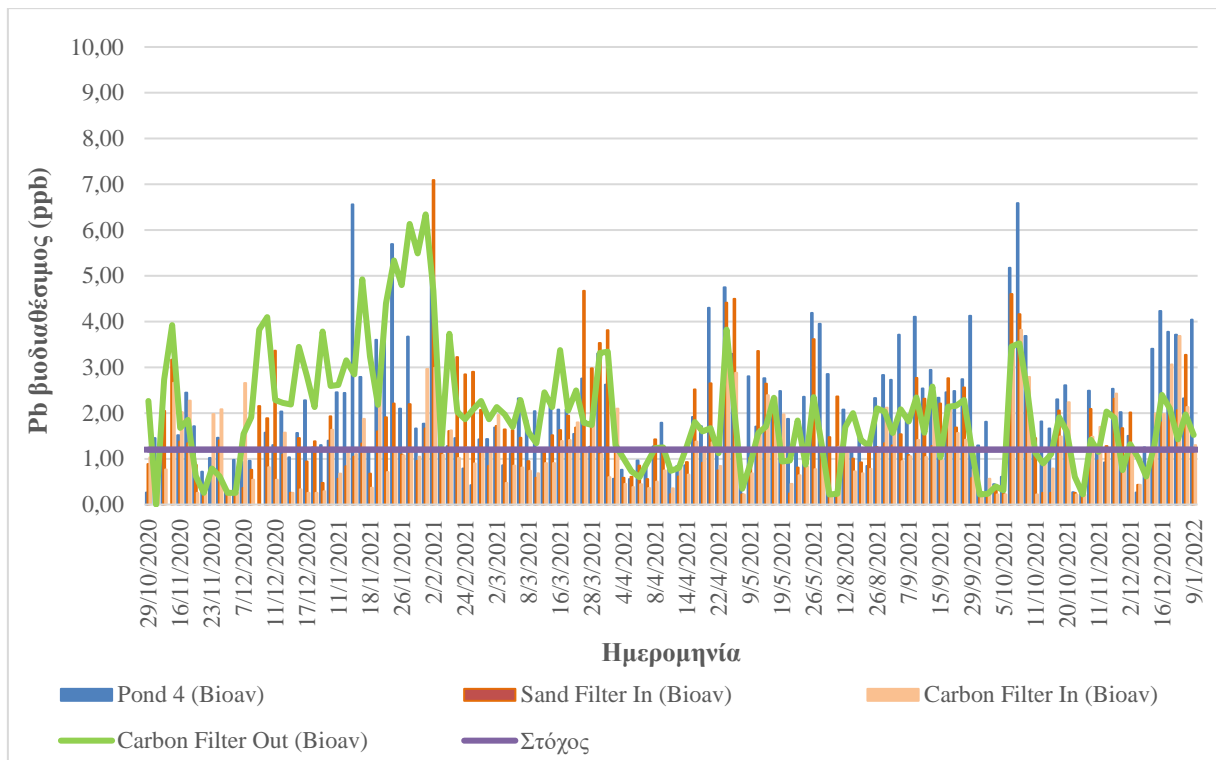
**Πίνακας 6-5:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ4. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	132	21,68	1,00	8,05	0,0	57,58
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	132	6,34	0,22	1,97	-	73,48
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	133	175,00	5,00	28,04	-	0,75
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	133	0,14	0,01	0,01	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	133	0,97	0,01	0,10	-	10,53
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	133	4,30	0,05	0,21	0,00	22,56
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	133	123,80	15,79	71,66	-	93,98
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	133	19,00	5,00	5,21	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	133	13,67	2,94	4,58	-	70,68
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	133	1699,00	5,00	126,35	-	54,14
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	133	6,70	<1	1,10	0,00	0,00

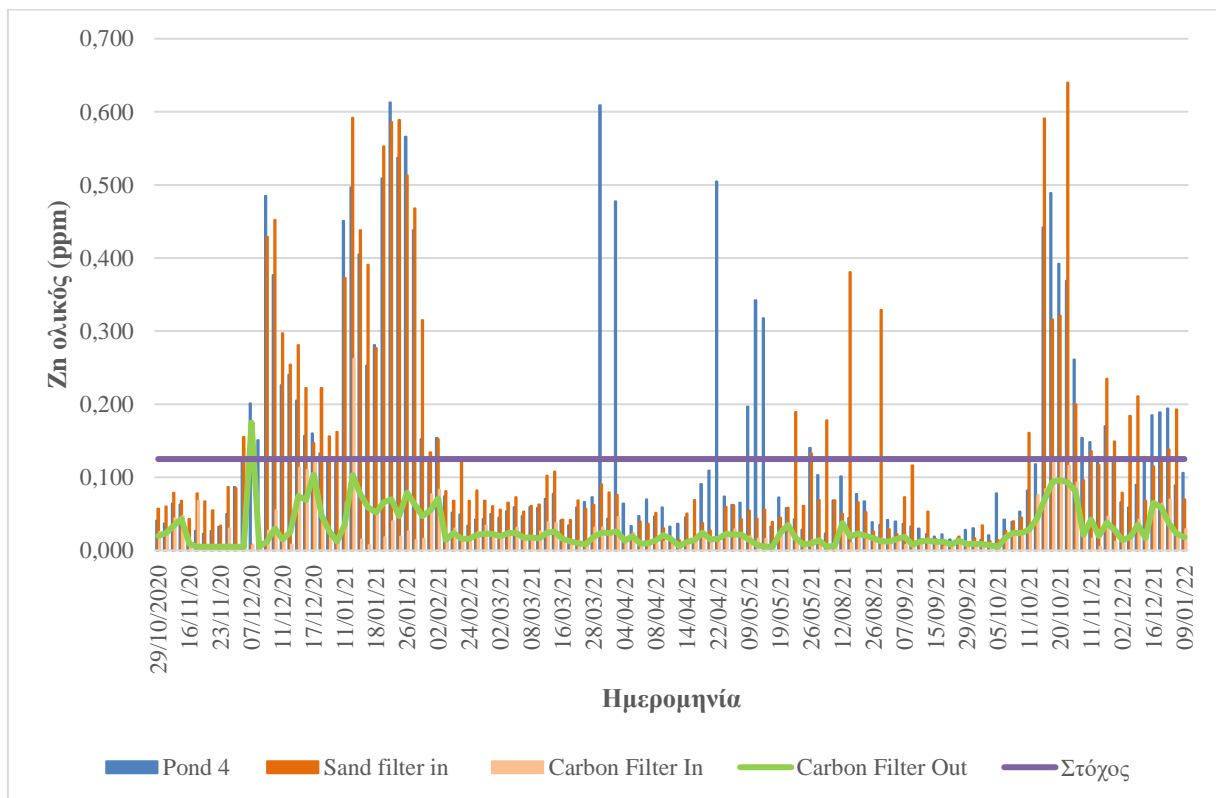
Στα Σχήματα 6-4 έως 6-13 που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των κυριότερων ρυπαντών σε κάθε στάδιο της κατεργασίας συναρτήσει του χρόνου. Με μπλε χρώμα δίνονται οι συγκεντρώσεις στην απορροή της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο, με καφέ οι συγκεντρώσεις μετά την προκατεργασία και πριν την φίλτραση, με πορτοκαλί μετά το φίλτρο άμμου και με πράσινο μετά το φίλτρο ενεργού άνθρακα. Στα ίδια Σχήματα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι τιμές στόχοι για κάθε ρυπαντή στους επιφανειακούς αποδέκτες οι οποίες παρουσιάζονται με μωβ γραμμή καθώς και για όσους ρυπαντές υπάρχουν, οι οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής (NAX) με κόκκινη γραμμή.



**Σχήμα 6-4:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου (Pb<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου

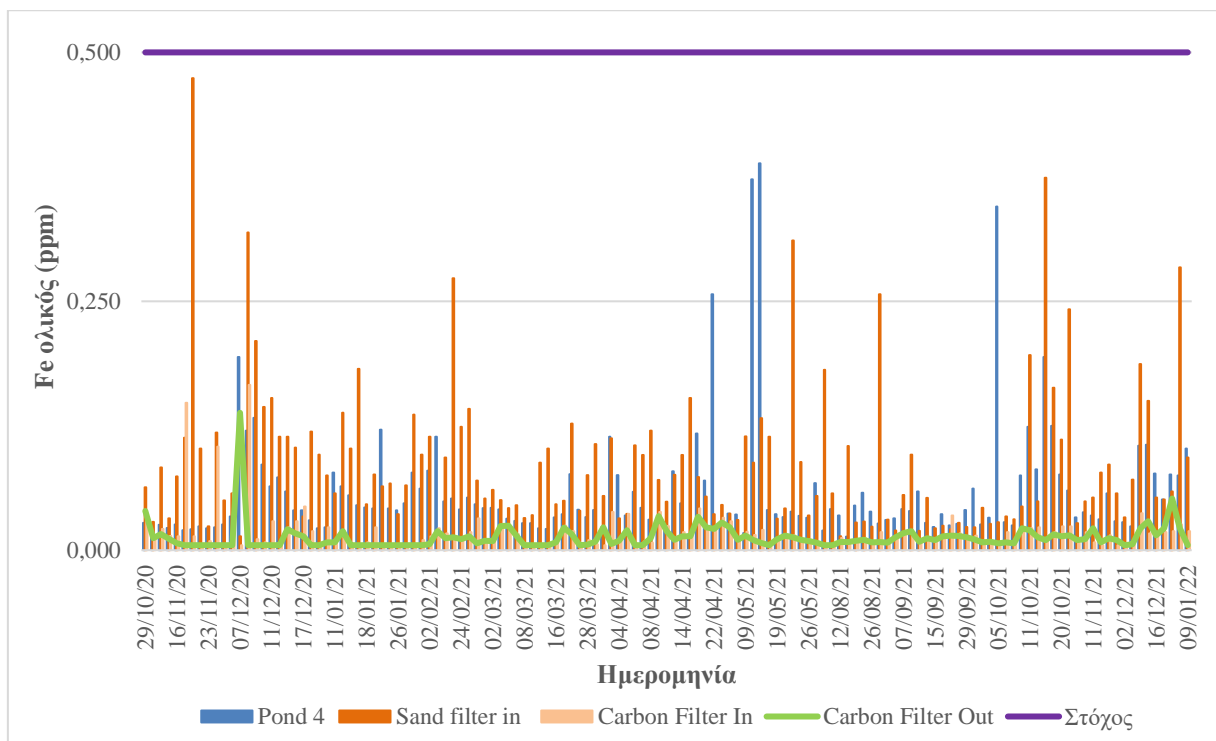
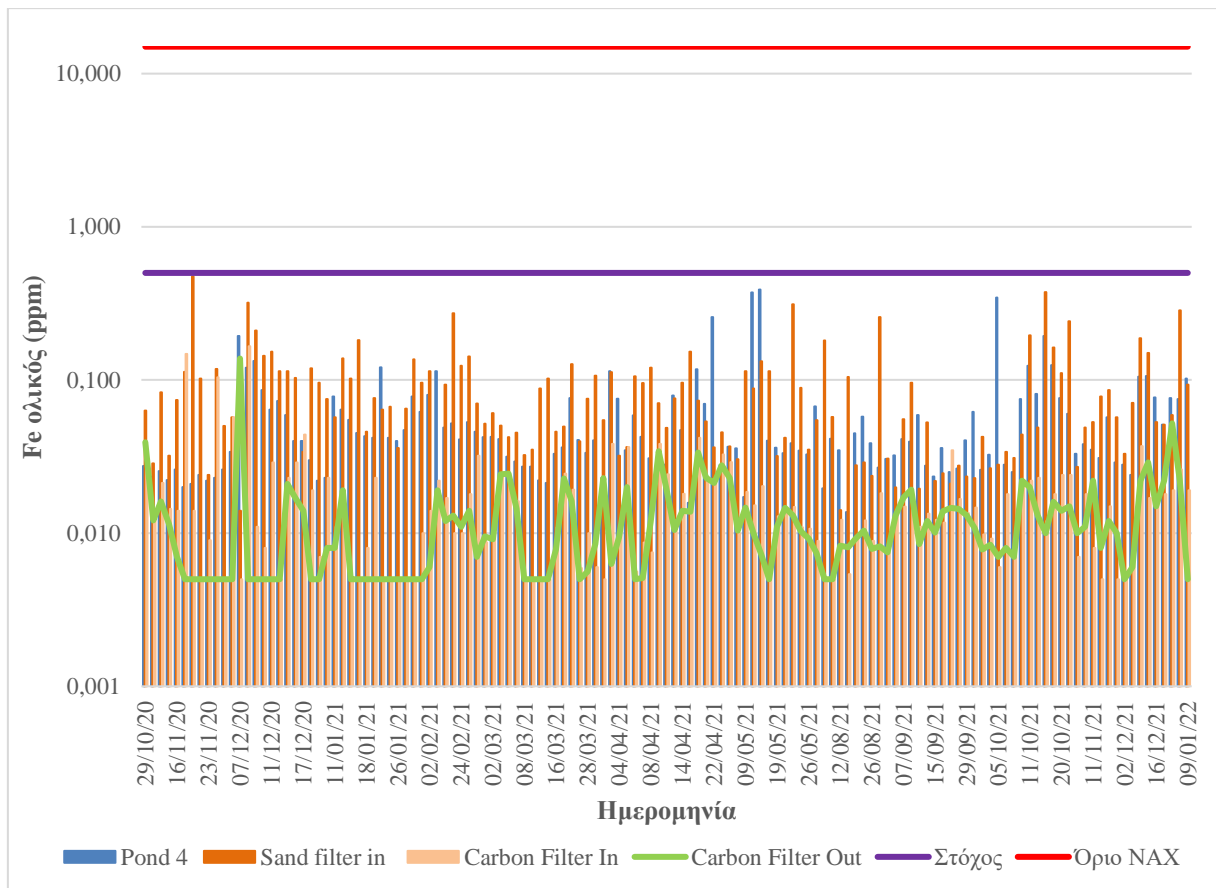


**Σχήμα 6-5:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\betaιοδιαθέσιμος}$ ) συναρτήσει του χρόνου

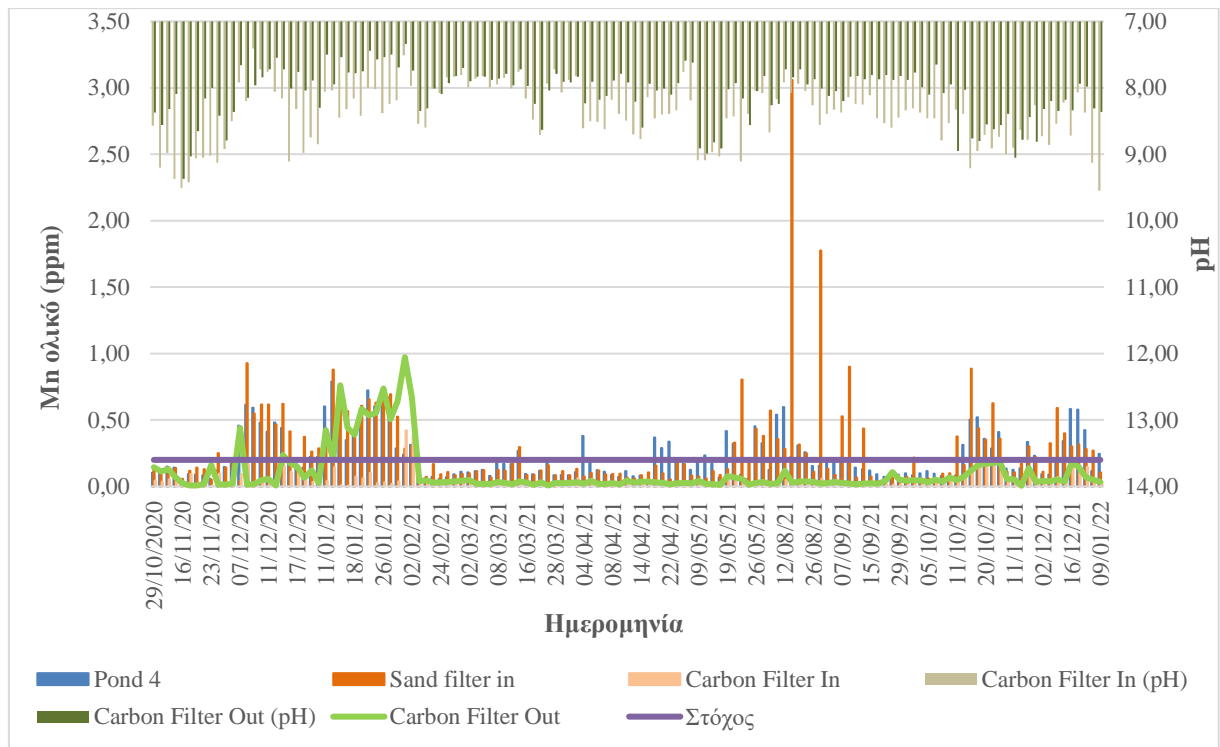


**Σχήμα 6-6:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου

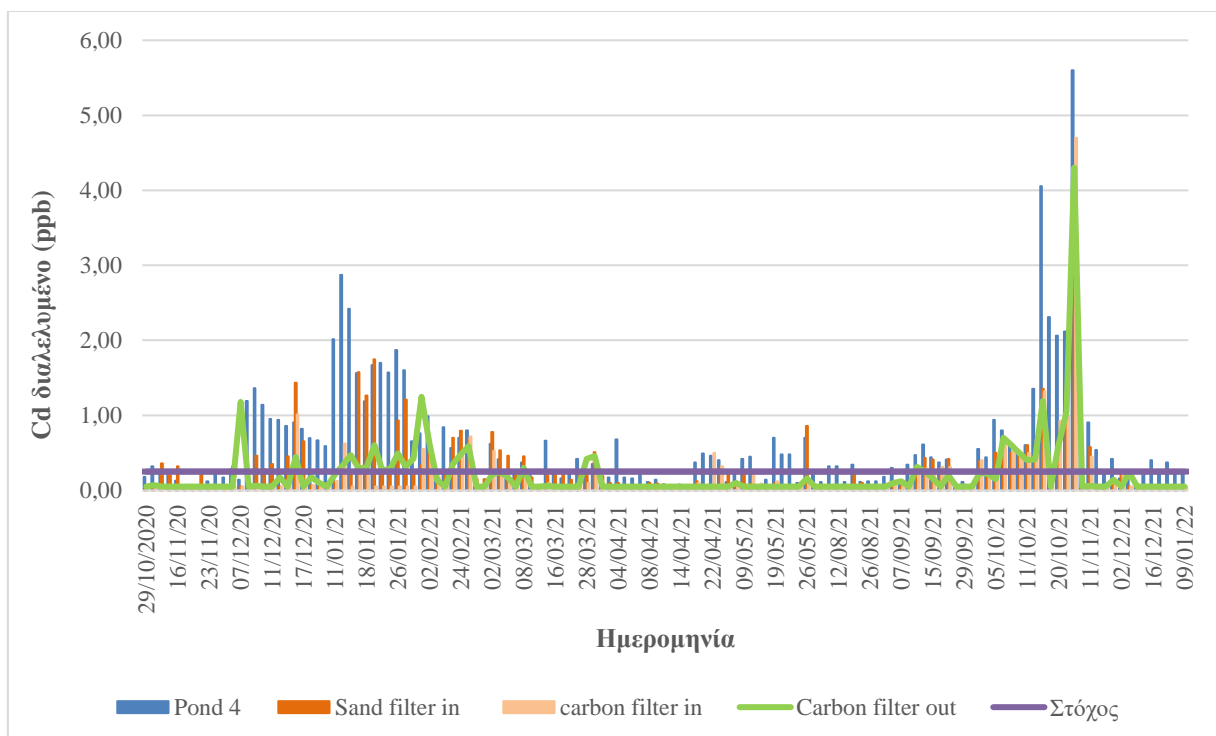
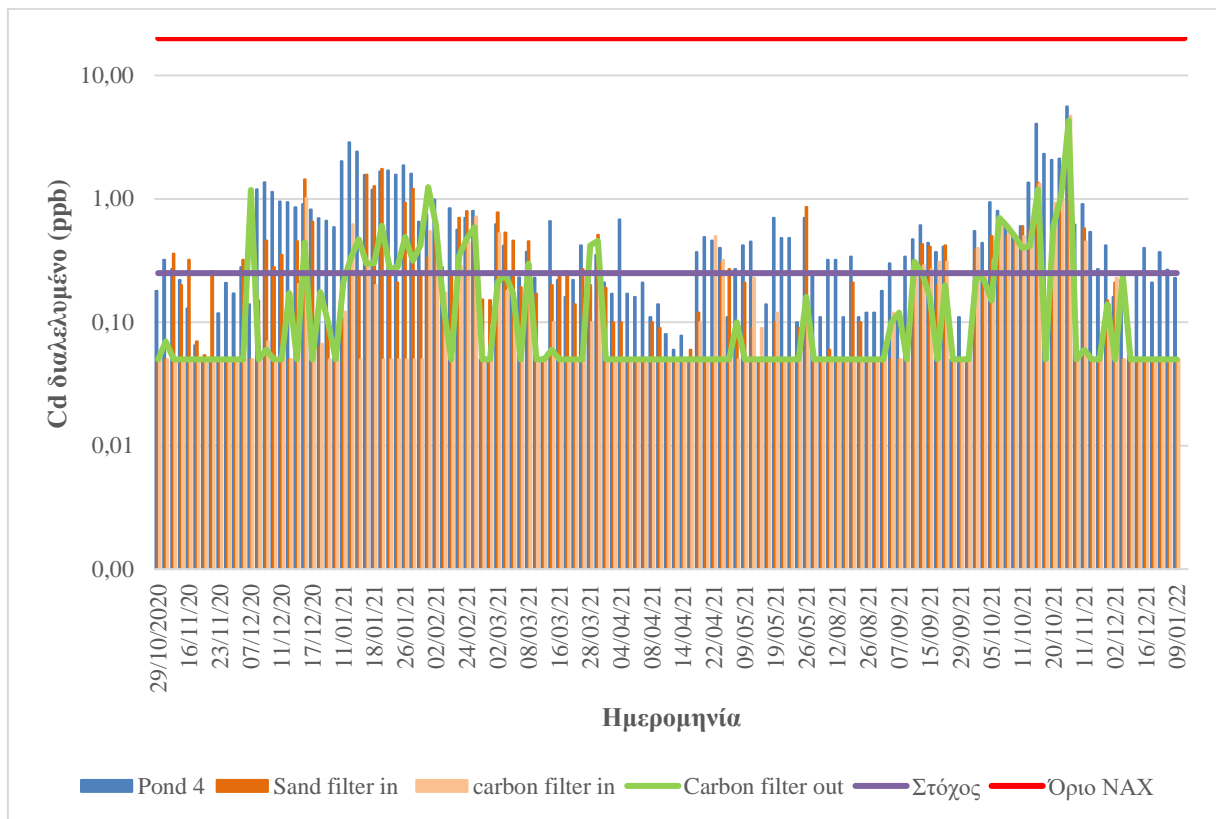




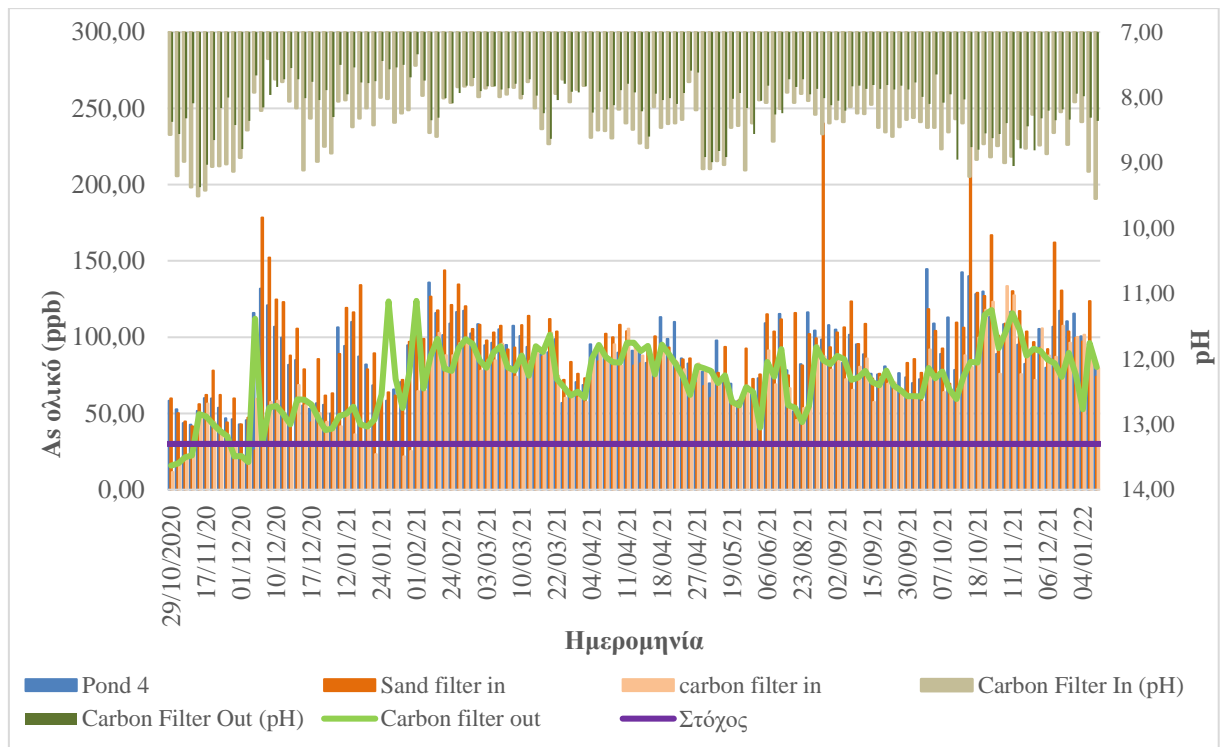
**Σχήμα 6-7:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



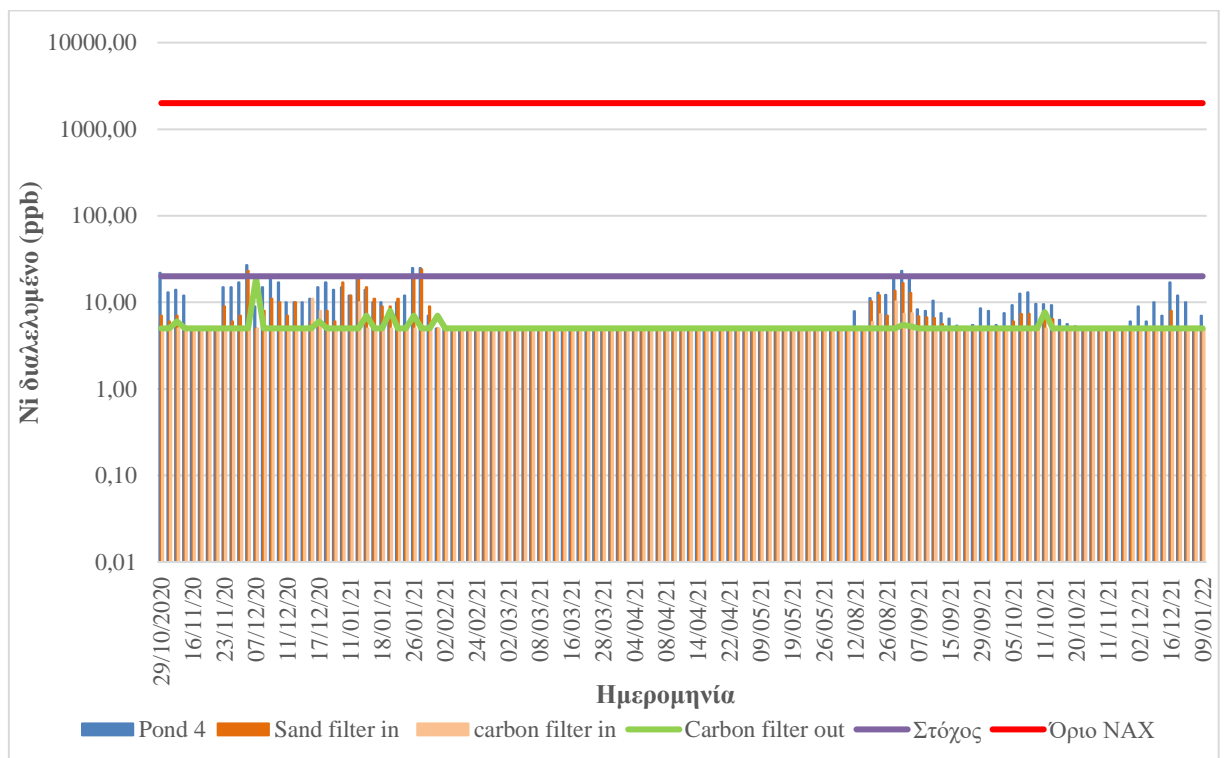
**Σχήμα 6-8:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του pH και του χρόνου

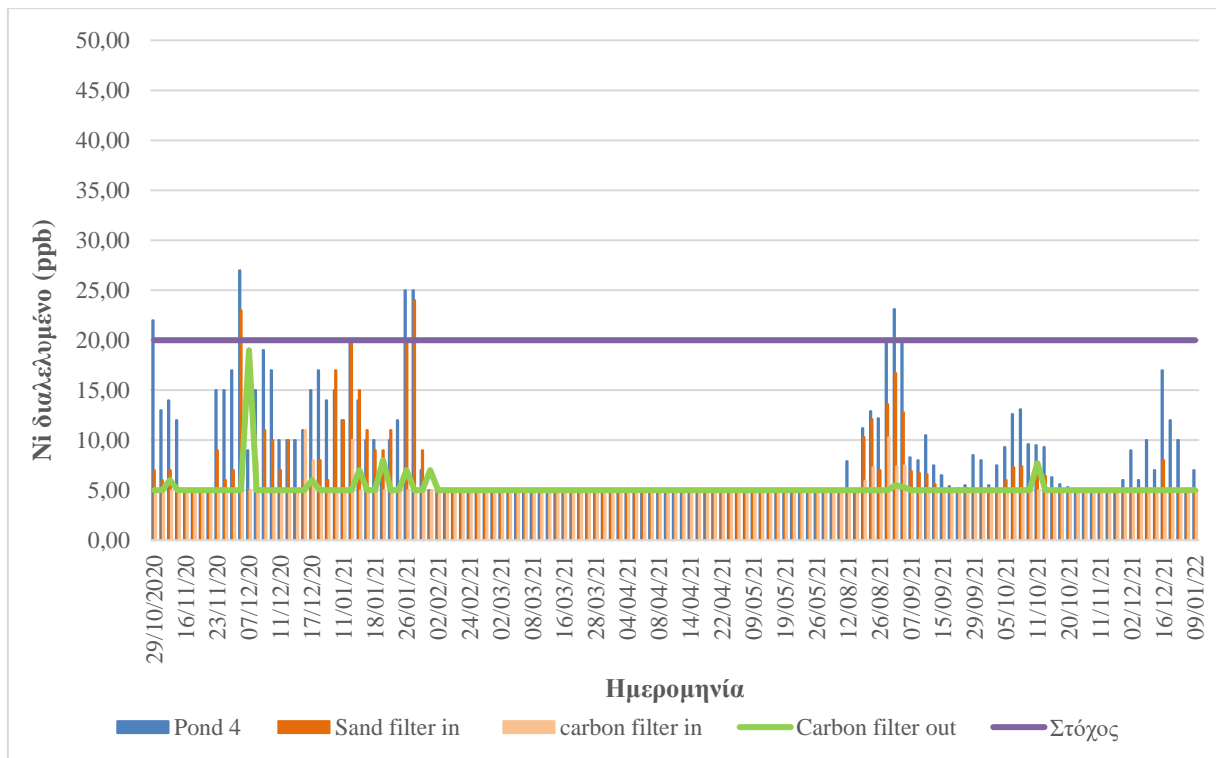


**Σχήμα 6-9:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου

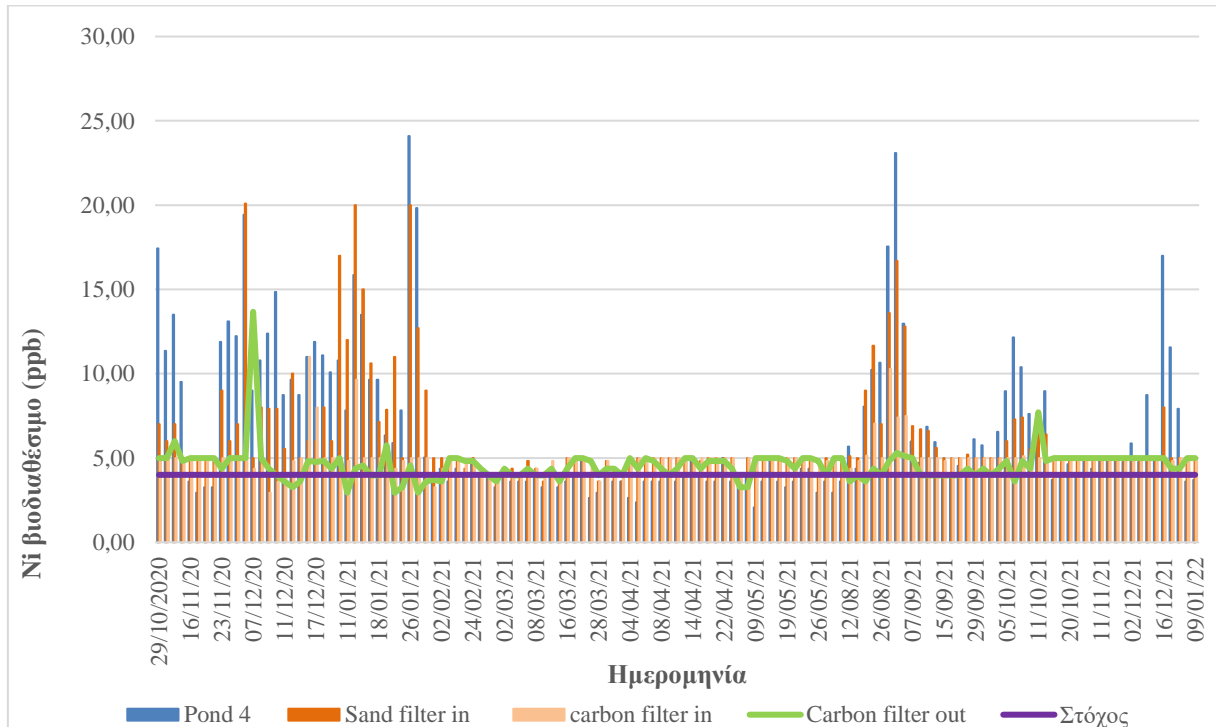


**Σχήμα 6-10:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του pH και του χρόνου

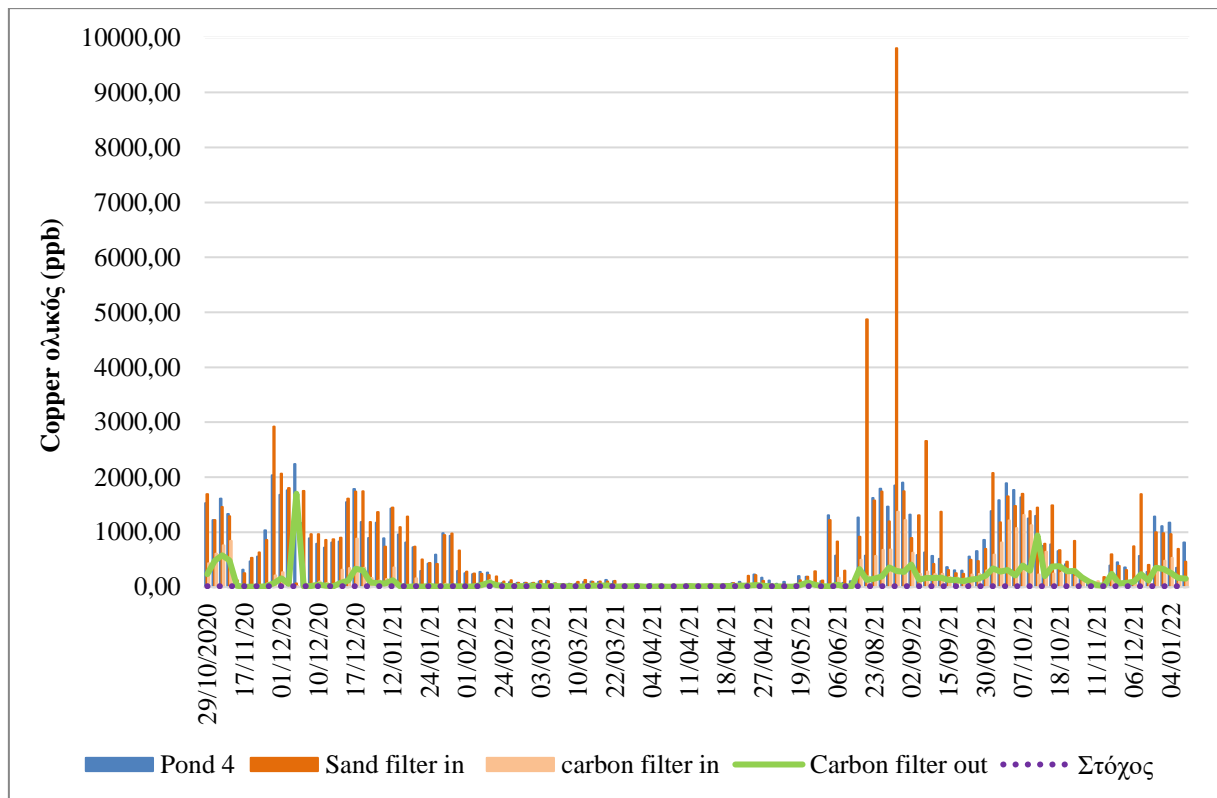




**Σχήμα 6-11:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-12:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{\text{βιοδιαθέσιμο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-13:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $\text{Cu}_{\text{ολικός}}$ ) συναρτήσει του χρόνου

*Ποσοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Ο βαθμός ανάκτησης του σταδίου φίλτρανσης υπολογίστηκε από μετρήσεις στο 96%, δηλαδή από την επεξεργασία  $213,3 \text{ m}^3/\text{day}$  εκρέουν  $204,3 \text{ m}^3/\text{day}$  ενώ η ημερήσια ποσότητα απόρριψης του Backwash (πολφός ιλύος κατεργασίας) του σταδίου αυτού είναι  $9 \text{ m}^3/\text{day}$ .

Η συχνότητα που πραγματοποιήθηκε το Backwash των φίλτρων ήταν 3 φορές την ημέρα. Για το λόγο αυτό δεν μπορεί να γίνει αναγωγή της παροχής του σε  $\text{m}^3/\text{h}$ , καθώς αποτελεί ένα παραπροϊόν που προκύπτει μόνο κατά την ανωτέρω διαδικασία και δεν χαρακτηρίζεται ως παραπροϊόν συνεχόμενης ροής.

Σημειώνεται ότι η ημερήσια λειτουργία των φίλτρων είναι 23,7 ώρες, καθώς κατά τη λειτουργία του Backwash (διαδικασία αντίστροφης πλύσης) σταματάει η «κανονική λειτουργία» της φίλτρανσης. Έτσι η ημερήσια ποσότητα εισόδου στο στάδιο φίλτρανσης της πιλοτικής μονάδας είναι  $9 \cdot 23,7 = 213,3 \text{ m}^3/\text{day}$ .

### 6.2.7.1.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Στην συνέχεια συνομίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης Ολυμπιάδας για την απομάκρυνση κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Ειδικότερα:

#### **Pb διαλελυμένος**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο μόλυβδο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι  $100 \text{ μg/l}$ , ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα  $7,2 \text{ μg/l}$  που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Για την απομάκρυνση του μολύβδου, διαπιστώθηκε ότι το συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν αποτελεί από τα δυσκολότερα από πλευράς αποδοτικότητας απομάκρυνσης, **Σχήμα 6-4**.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά οριακά **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 7,88 ppb (βλ. Πίνακα 6-2). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 47%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και οριακά **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 6,51 ppb (βλ. Πίνακα 6-3). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 33%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 5,23 ppb (βλ. Πίνακα 6-4). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 27%.

Τέλος, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά οριακά **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 8,05 ppb (βλ. Πίνακα 6-5). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 58%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει μολύβδου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν σχεδόν μηδενική (0%).

#### **Pb βιοδιαθέσιμος**

Όσον αφορά τον **βιοδιαθέσιμο μολύβδο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 1,2 mg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 2,07 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 75%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 1,61 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 58%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου παρέμεινε οριακά **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 1,23 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 41%.

Τέλος, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παραμένει **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,97 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 73%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν πολύ μικρή, της τάξεως του 4,7%.

#### **Zn ολικό**

Όσον αφορά τον **ολικό ψευδάργυρο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 125 mg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 135,92 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 32%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 133,97 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο παρέμεινε στο 32%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 29,18 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 1,5%.

Τέλος, η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 28,04 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν <1%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού ψευδαργύρου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ανήλθε στο 79,4%.

#### **Fe ολικός**

Όσον αφορά τον **ολικό σίδηρο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 15 mg/l και δεν υφίσταται τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,5 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,06 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,09 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,02 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Τέλος, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,01 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η απομάκρυνση του ολικού σιδήρου, παρά το γεγονός ότι ήταν εξ αρχής μικρότερη και του ορίου διάθεσης και της τιμής στόχου, κατέστη πολύ αποδοτική με την μέθοδο της πολυστρωματικής διήθησης, με την συνολική απόδοση αφαίρεσης να ανέρχεται σε 78,2%.

#### **Mn ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό μαγγάνιο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων ούτε τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,2 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,23 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 41%.

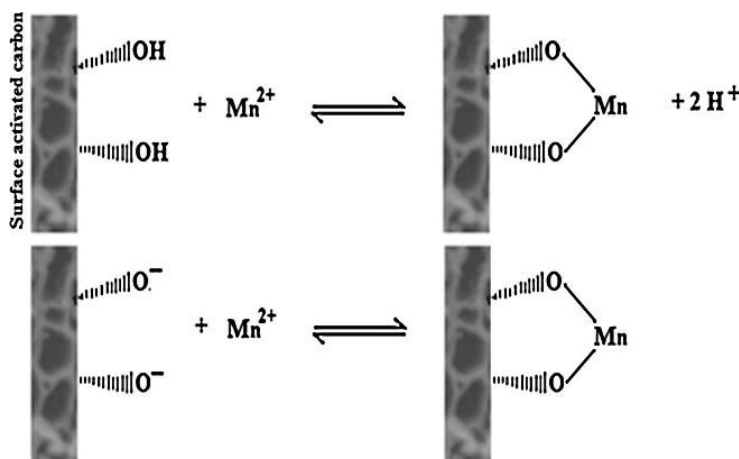
Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,28 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 42%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,05 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 1,5%.



Τέλος, η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,10 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν 10,5%.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημάνουμε ότι όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6-8**, κατά τις πρώτες ημέρες σημειώθηκε χαμηλή αποδοτικότητα απομάκρυνσης Mn, η οποία αργότερα βελτιώθηκε. Συγκεκριμένα, μετά την αύξηση του pH, σημειώθηκε υψηλότερη απομάκρυνση Mn. Αυτό το αποτέλεσμα αντιστοιχεί στην αναμενόμενη συμπεριφορά του ιόντος Mn, όπου η απομάκρυνση αυξάνεται σε υψηλότερες τιμές pH. Ο πιθανός μηχανισμός για την απομάκρυνση του  $Mn^{2+}$  απεικονίζεται στο **Σχήμα 6-14**.



**Σχήμα 6-14:** Πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης Mn με ενεργό άνθρακα (Omri and Benzina, 2012)

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού μαγγανίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν 55,2%.

#### ✚ Cd διαλελυμένο

Όσον αφορά το **διαλελυμένο κάδμιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 20 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,25 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,61 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 61%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,30 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 37%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,20 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 21%.

Τέλος, η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε στα 0,21 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 23%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει καδμίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν 65,8%.

#### **As ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό αρσενικό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην ΝΑΧ για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 30 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν πάνω από την τιμή στόχο, με μέση τιμή τα 88,04 ppb. Το σύνολο των αναλύσεων υπερέβησαν την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ανήλθε στο 100%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, ήταν πάνω από την τιμή στόχο, με μέση τιμή τα 94,90 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 99%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν πάνω από την τιμή στόχο, με μέση τιμή τα 69,85 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 90%.

Τέλος, η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε πάνω από την τιμή στόχο και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 71,66 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν 94%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού αρσενικού στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν μόλις 18,6%.

Γενικά, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του αρσενικού ελαττώνεται με την αύξηση του pH (βλ. **Σχήμα 6-10**). Η παρατήρηση συνάδει με τις βιβλιογραφικές αναφορές που υποδεικνύουν παρόμοια αποτελέσματα (Chuang et al., 2005).

#### **Ni διαλελυμένο**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο νικέλιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (ΝΑΧ) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 2000 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 20 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ και ταυτόχρονα κάτω από την τιμή στόχο, με μέση τιμή τα 8,52 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της ΝΑΧ ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν πολύ μικρό (4,51%).

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ και ταυτόχρονα κάτω από την τιμή στόχο, με μέση τιμή τα 6,66 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της ΝΑΧ ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν αμελητέο (1,5%).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου παρέμεινε και πάλι κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ και κάτω από την τιμή στόχο, με μέση τιμή τα 5,21 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της ΝΑΧ όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Τέλος, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ και ταυτόχρονα κάτω από την τιμή στόχο και μετρήθηκε κατά μέσο όρο και πάλι στα 5,21 ppb. Και σε αυτό το στάδιο, καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της ΝΑΧ όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει νικελίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν σχεδόν 38,8%.

### ✚ Ni βιοδιαθέσιμο

Όσον αφορά το **βιοδιαθέσιμο νικέλιο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 4 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 6,75 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 60%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 6,33 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 91%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 5,01 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 89%.

Τέλος, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παραμένει **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 4,58 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 71%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν 32,2%.

### ✚ Cu ολικό

Όσον αφορά τον **ολικό χαλκό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 26 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 603,91 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 89%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 751,53 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 92%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 206,77 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 78%.

Τέλος, η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 126,35 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν 54%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού χαλκού στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν 79,1%.

### ✚ TSS (αιωρούμενα στερεά)

Τέλος, όσον αφορά τα **αιωρούμενα στερεά**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 40 mg/l, η οποία αποτελεί και τιμή στόχος της παρούσας μελέτης.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της τελικής απορροής της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 2,06 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την οριακή τιμή / τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συγκέντρωση στην είσοδο των φίλτρων άμμου, μετά την προκατεργασία με NaOCl και ρύθμιση pH, ήταν οριακά **πάνω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση **την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 44,43 ppm. Η αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών αποδίδεται στην οξείδωση και καταβύθιση των υπολειπόμενων εν διαλύσει μετάλλων που λαμβάνει χώρα στο

στάδιο προκατεργασίας της φίλτρανσης. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την οριακή τιμή / τιμή στόχο ανήλθε σε 27%.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της εξόδου των φίλτρων άμμου ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 1,24 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την οριακή τιμή / τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Τέλος, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,10 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης των αιωρούμενων στερεών στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν τουλάχιστον 46,5%<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> Επειδή κατά την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με την τιμή του ορίου ανίχνευσης.

### 6.2.7.2 Μεταλλείο Μαύρων Πετρών

Στην παρούσα ενότητα γίνεται εκτίμηση και αξιολόγηση της λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης με τη χρήση καταλύτη και ενεργού άνθρακα, η οποία προστέθηκε στο τελικό στάδιο της υφιστάμενης μονάδας κατεργασίας των νερών του Μεταλλείου Μαύρων Πετρών. Η πιλοτική μονάδα εγκαταστάθηκε και λειτούργησε για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των δύο (2) ετών (28/4/2016-12/6/2018), και είχε ονομαστική δυναμικότητα 9,0 m<sup>3</sup>/h. Η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας γινόταν από την εκροή του υφιστάμενου συστήματος επεξεργασίας νερών μεταλλείου, δηλ. τη δεξαμενή T12 που συλλέγει το επεξεργασμένο νερό μεταλλείου μετά από εξουδετέρωση και διαύγαση στους πυκνωτές.

#### 6.2.7.2.1 Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας

Στη **Φωτογραφία 6-5** που ακολουθεί απεικονίζεται ο χώρος εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για τη διερεύνηση της δευτερογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών. Η πιλοτική μονάδα εγκαταστάθηκε πλησίον της δεξαμενής επεξεργασμένου νερού T12 των υφιστάμενων εγκαταστάσεων κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η καταναλισκόμενη ενέργεια μεταφοράς κατά την τροφοδοσία της.



**Φωτογραφία 6-5:** Απεικόνιση του χώρου εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών

#### 6.2.7.2.2 Αποτελέσματα

Όπως και στην περίπτωση της αντίστοιχης πιλοτικής μονάδας Πολυστρωματικής Διήθησης Ολυμπιάδας, έγινε συστηματική καταγραφή και ανάλυση όλων των παραμέτρων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της.

Η εκροή της πιλοτικής μονάδας είτε απορρίπτεται στο κανάλι εκροής του επεξεργασμένου νερού της υφιστάμενης μονάδας πρωτογενούς επεξεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών το οποίο καταλήγει στο ρέμα του Κοκκινόλακκα ή οδηγείται στο επόμενο στάδιο κατεργασίας.

Τα σημεία δειγματοληψίας που επιλέχθηκαν για τον έλεγχο της ποιότητας των νερών κατά τη λειτουργία της πιλοτικής μονάδας είναι τα ακόλουθα:

- ΜΠ-ΣΔ1 - Στην είσοδο της Πιλοτικής Μονάδας (δεξαμενή T12).
- ΜΠ-ΣΔ2 - Στην είσοδο των φίλτρων άμμου (μετά το στάδιο προκατεργασίας) – Αρχή σταδίου φίλτρανσης.
- ΜΠ-ΣΔ3 - Στην έξοδο των φίλτρων άμμου – Ενδιάμεσο στάδιο φίλτρανσης.
- ΜΠ-ΣΔ4 - Στην έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Τέλος σταδίου φίλτρανσης – Διάθεση στον φυσικό αποδέκτη ή Αρχή σταδίου Αντίστροφης Ωσμωσης.
- ΜΠ-ΣΔ7 - Στην απόρριψη του backwash των φίλτρων άμμου.
- ΜΠ-ΣΔ8 - Στην απόρριψη του backwash των φίλτρων ενεργού άνθρακα.

Η πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης λειτούργησε την περίοδο 28/4/2016-15/6/2018, ήτοι 779 ημέρες, και έγιναν έως και 266 δειγματοληψίες των παραπάνω σημείων για πλήρεις χημικές αναλύσεις.

#### *Ποιοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας γινόταν από το τελευταίο στάδιο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών, δηλαδή από την δεξαμενή επεξεργασμένου νερού T12 της πρωτογενούς κατεργασίας, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της οποίας δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα VI.2** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 6-6** (Θέση ΜΠ-ΣΔ1).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία τους στην Πιλοτική Μονάδα δευτερογενούς κατεργασίας και συγκεκριμένα στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα (Θέση ΜΠ-ΣΔ4), δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα VI.2** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 6-7**.

Σημειώνεται ότι για το βιοδιαθέσιμο Ni, επειδή το όριο ανίχνευσης του οργάνου μέτρησης για το Ni είναι τα 5 μg/l, χρησιμοποιήθηκε κατ' εξαίρεση το άρθρο 5 §1 της ΚΥΑ 38317/1621/Ε103(2) (ΦΕΚ 1977/Β'/06.09.2011) δηλαδή κατά την στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με το αντίστοιχο μισό του ορίου ανίχνευσης.

**Πίνακας 6-6:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΠ-ΣΔ1. Περίοδος παρακολούθησης 28/4/2016-15/6/2018

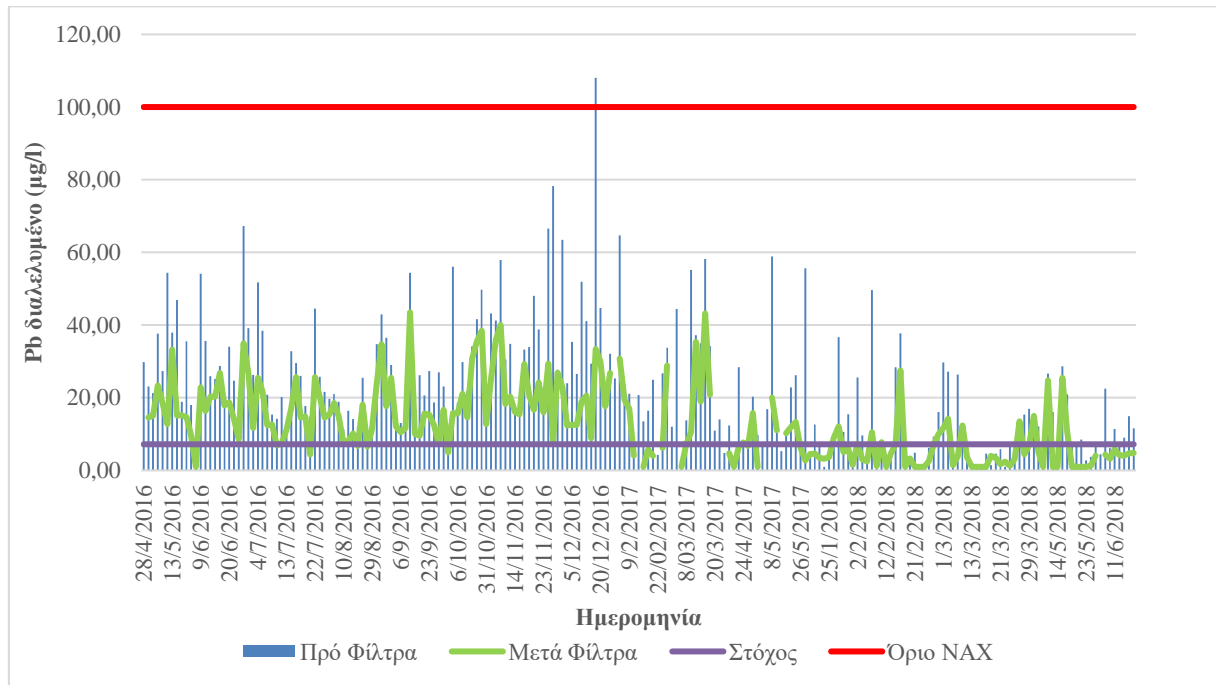
Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	209	108,00	1,00	22,61	0,48	78,47
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	209	27,32	<0,25	5,64	-	86,60
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	243	549,20	<5	157,25	-	85,12
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	228	0,65	0,01	0,23	0,00	3,07
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	251	1,11	0,02	0,39	-	68,53
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	230	2,05	<0,05	0,73	0,00	85,22
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	224	89,93	7,67	46,63	-	79,02
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	266	5,60	<5	<5	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	266	4,44	3,96	3,97	-	2,00
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	23 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 42 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (>50 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	50	267	0,05	0,01	0,01	-	0,37
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	267	31,60	<5	5,17	-	0,37
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	267	78,80	<1	6,96	1,12	-

**Πίνακας 6-7:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΠΙ-ΣΔ4. Περίοδος παρακολούθησης 28/4/2016-15/6/2018

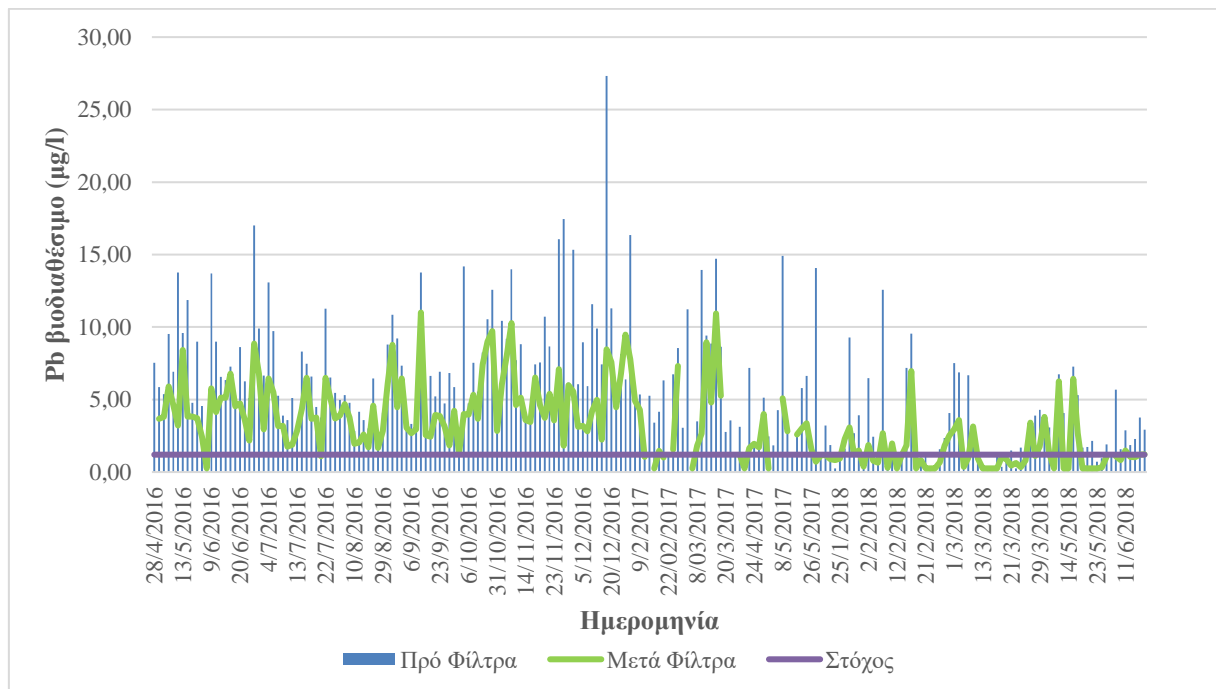
Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	196	43,51	1,00	12,87	0,00	63,96
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	197	11,01	<0,25	3,24	-	72,08
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	243	88,00	<5	20,82	-	0,00
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	228	0,20	<0,01	0,02	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	251	0,26	<0,01	0,07	-	2,39
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	230	1,72	<0,05	0,26	0,00	27,40
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	227	66,40	6,27	25,81	-	29,52
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	266	<5	<5	<5	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	266	3,96	3,96	3,96	-	0,00
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	23 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 42 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (>50 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	50	267	0,04	0,01	0,01	-	0,00
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	267	10,70	<5	5,03	-	0,00
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	267	41,20	<1	1,95	0,37	-



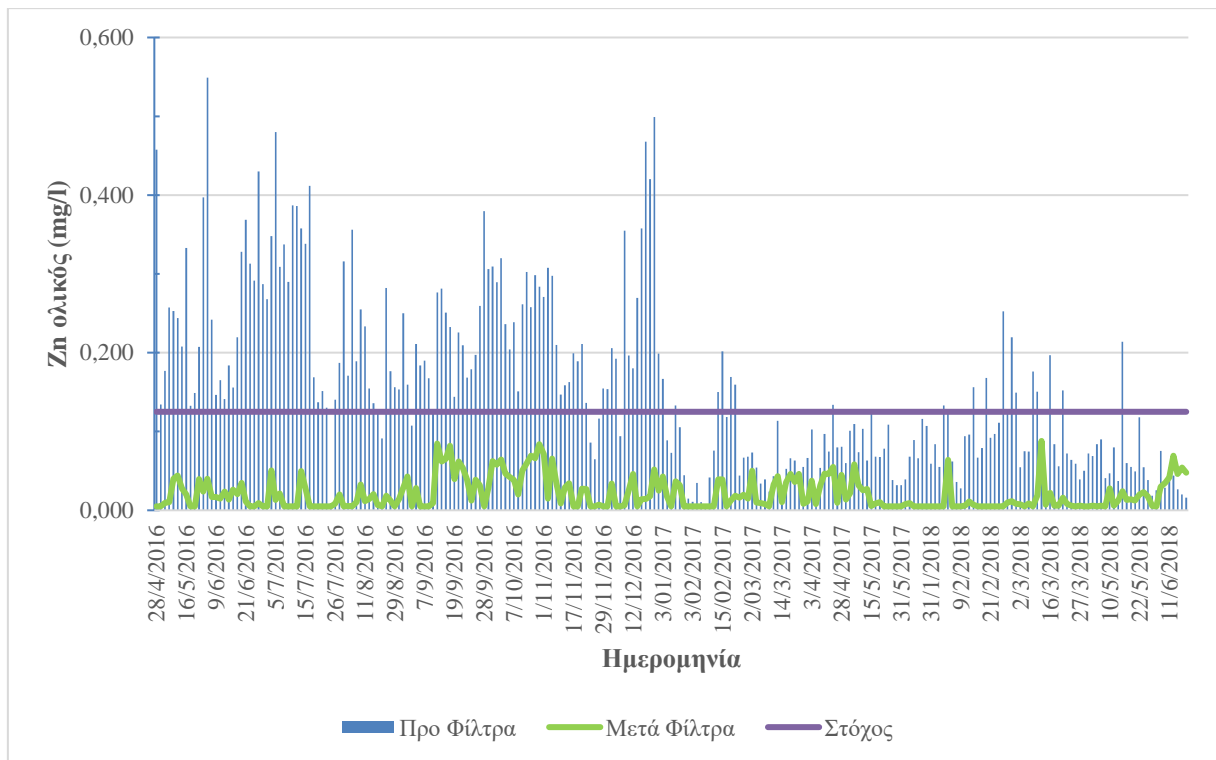
Στα Σχήματα 6-15 έως 6-26 που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των κυριότερων ρυπαντών σε κάθε στάδιο της φίλτρασης συναρτήσει του χρόνου. Με μπλε χρώμα δίνονται οι συγκεντρώσεις στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας, και με πράσινο μετά το φίλτρο ενεργού άνθρακα. Στα ίδια Σχήματα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι τιμές στόχοι για κάθε ρυπαντή στους επιφανειακούς αποδέκτες οι οποίες παρουσιάζονται με μωβ γραμμή καθώς και για όσους ρυπαντές υπάρχουν, οι οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής (NAX) με κόκκινη γραμμή.



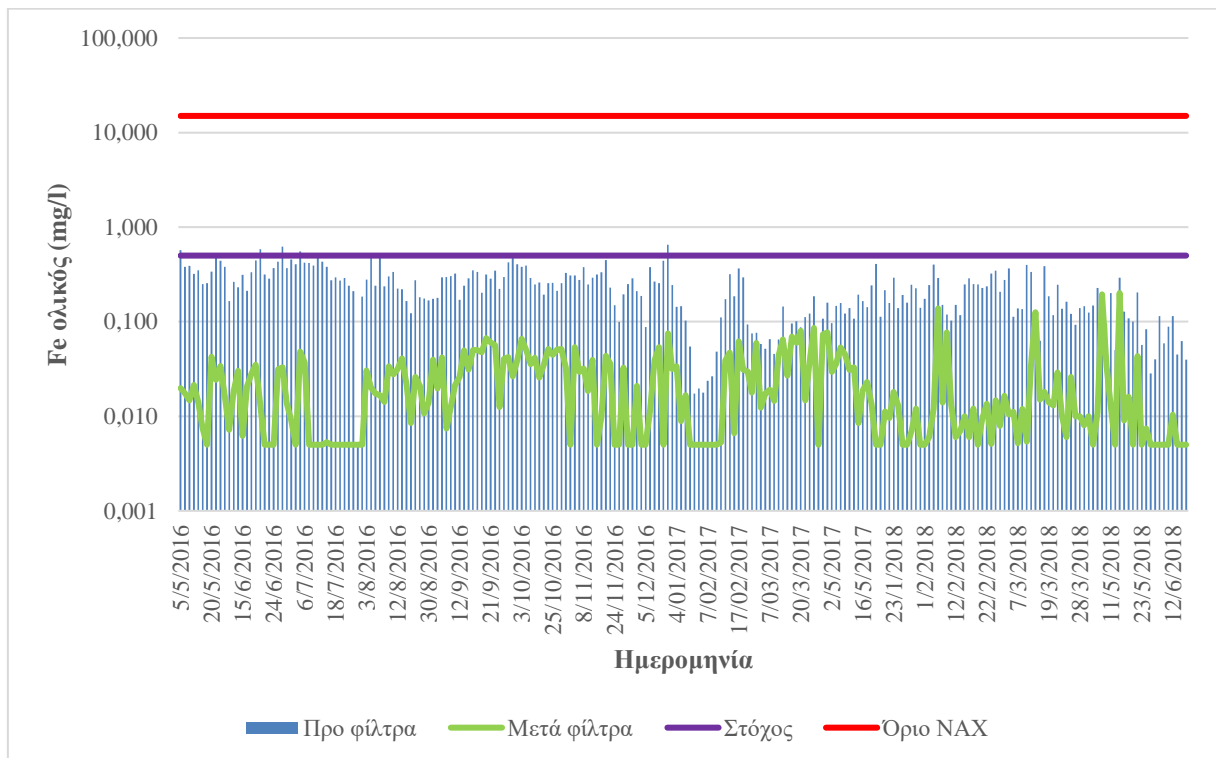
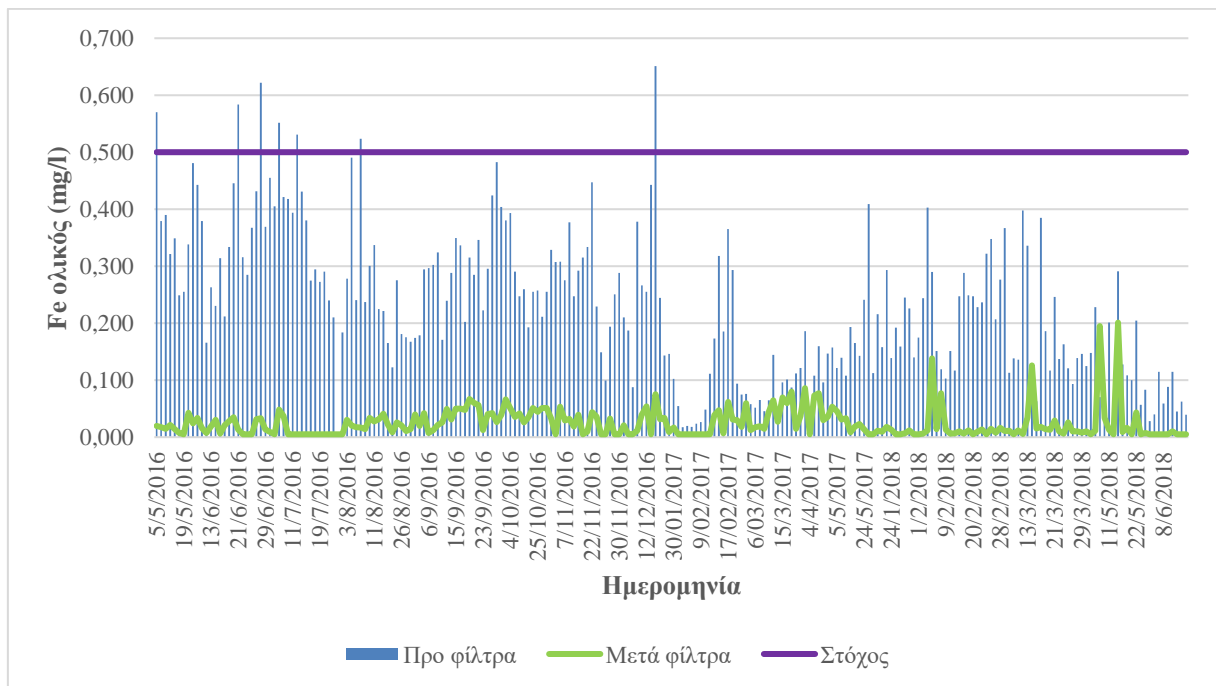
**Σχήμα 6-15:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



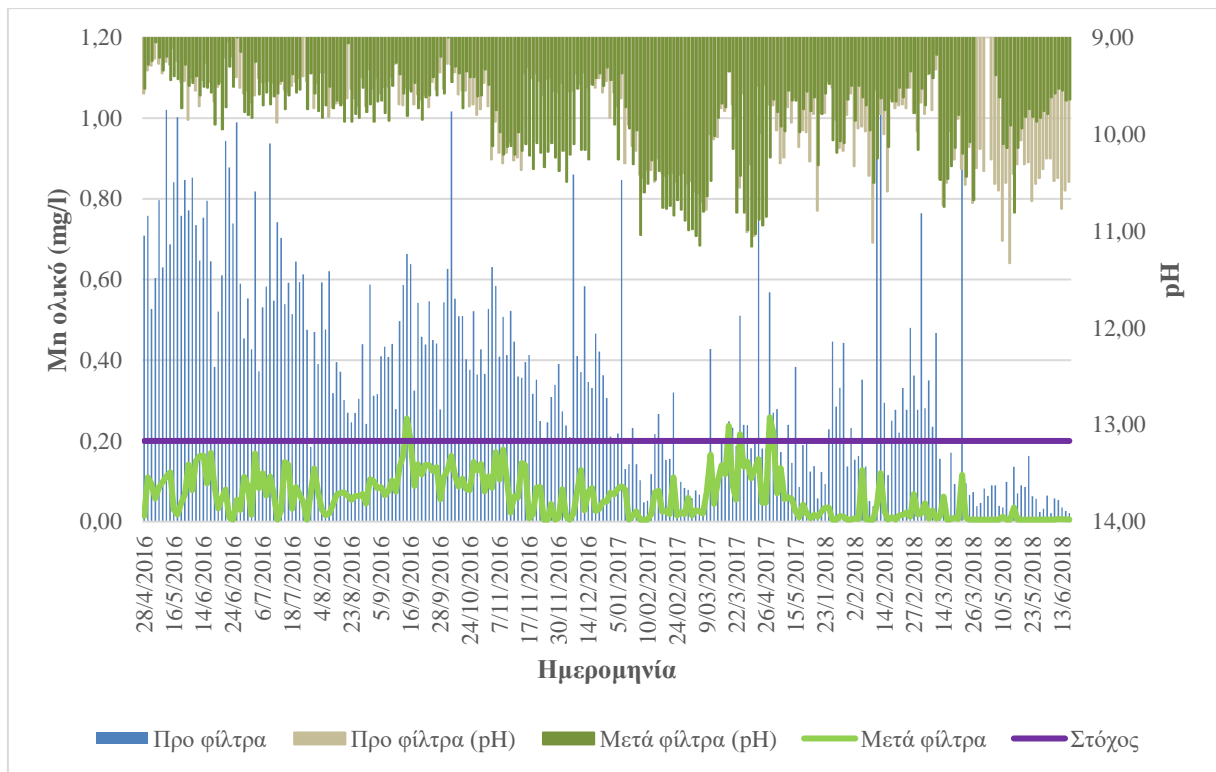
**Σχήμα 6-16:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμος}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



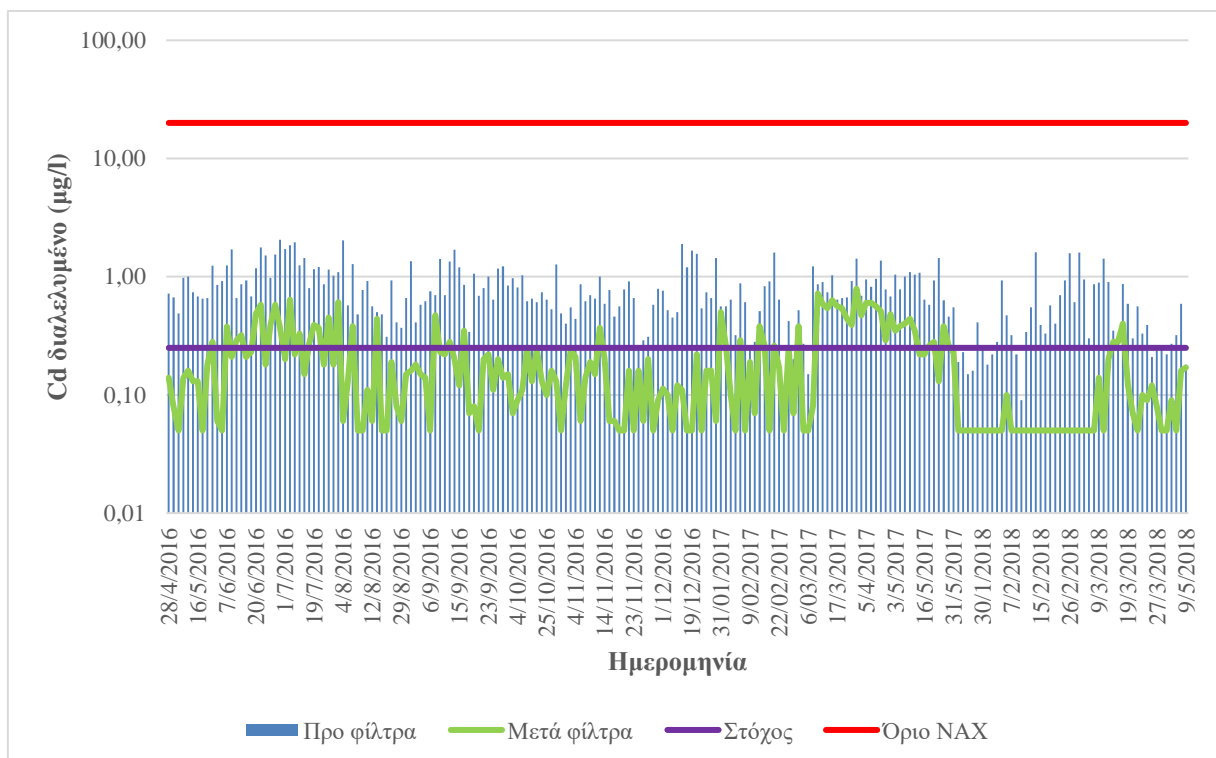
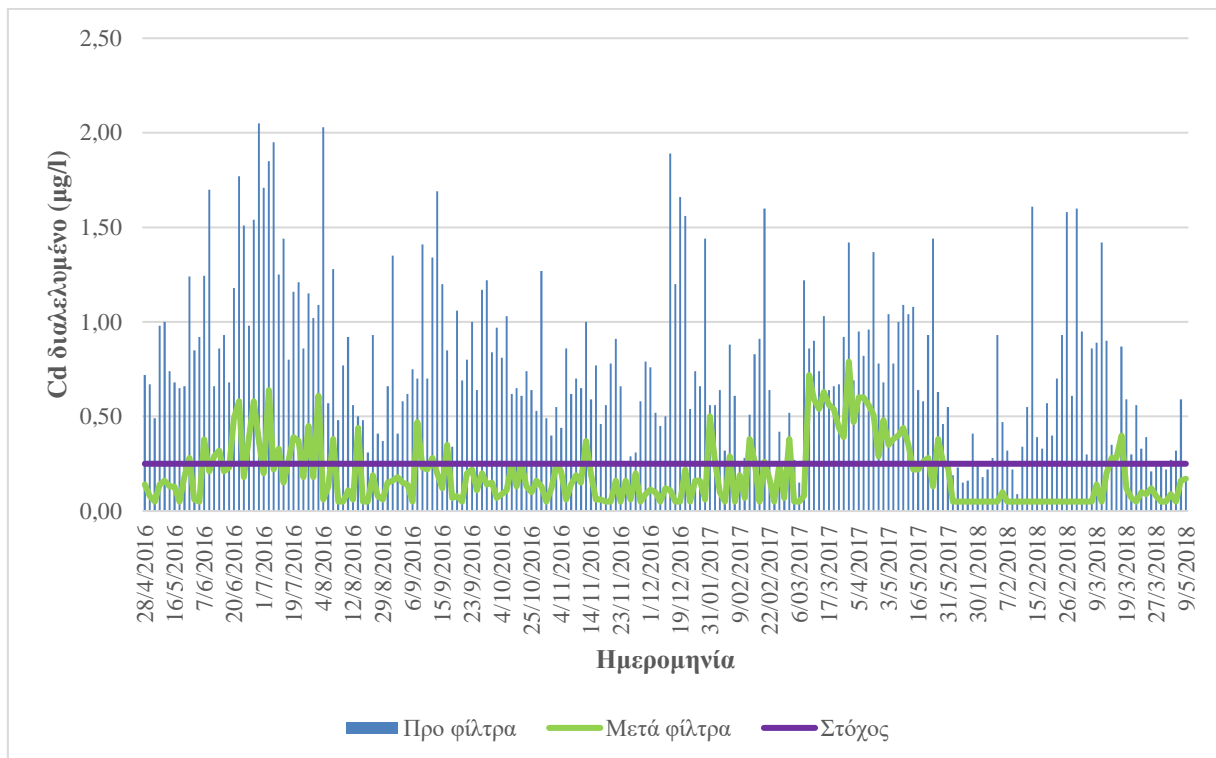
**Σχήμα 6-17:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου (Zn<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου



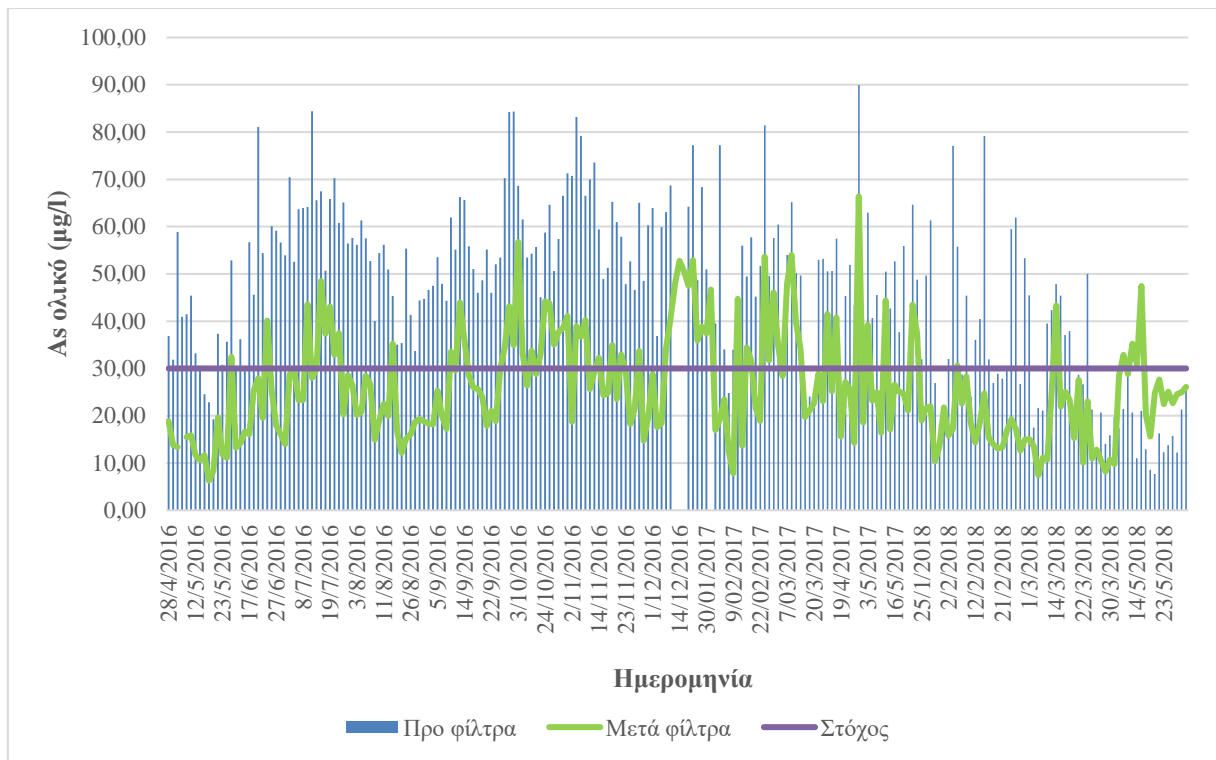
**Σχήμα 6-18:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



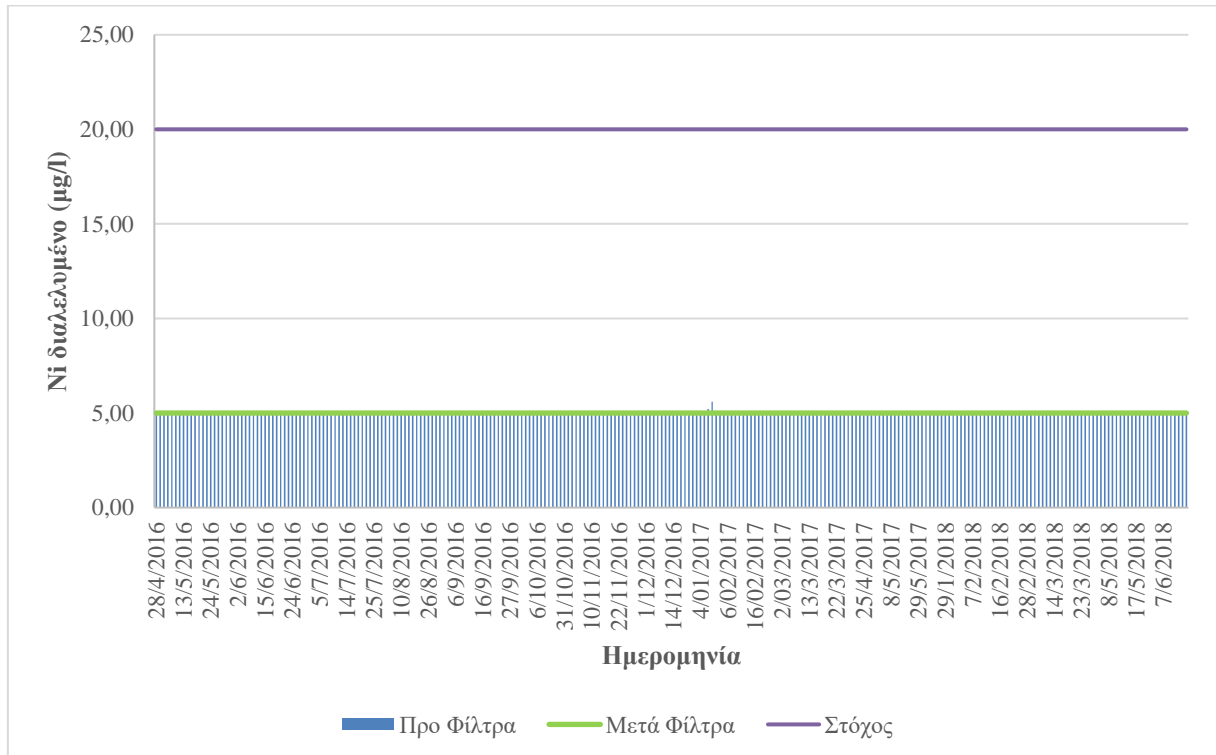
**Σχήμα 6-19:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του pH και του χρόνου



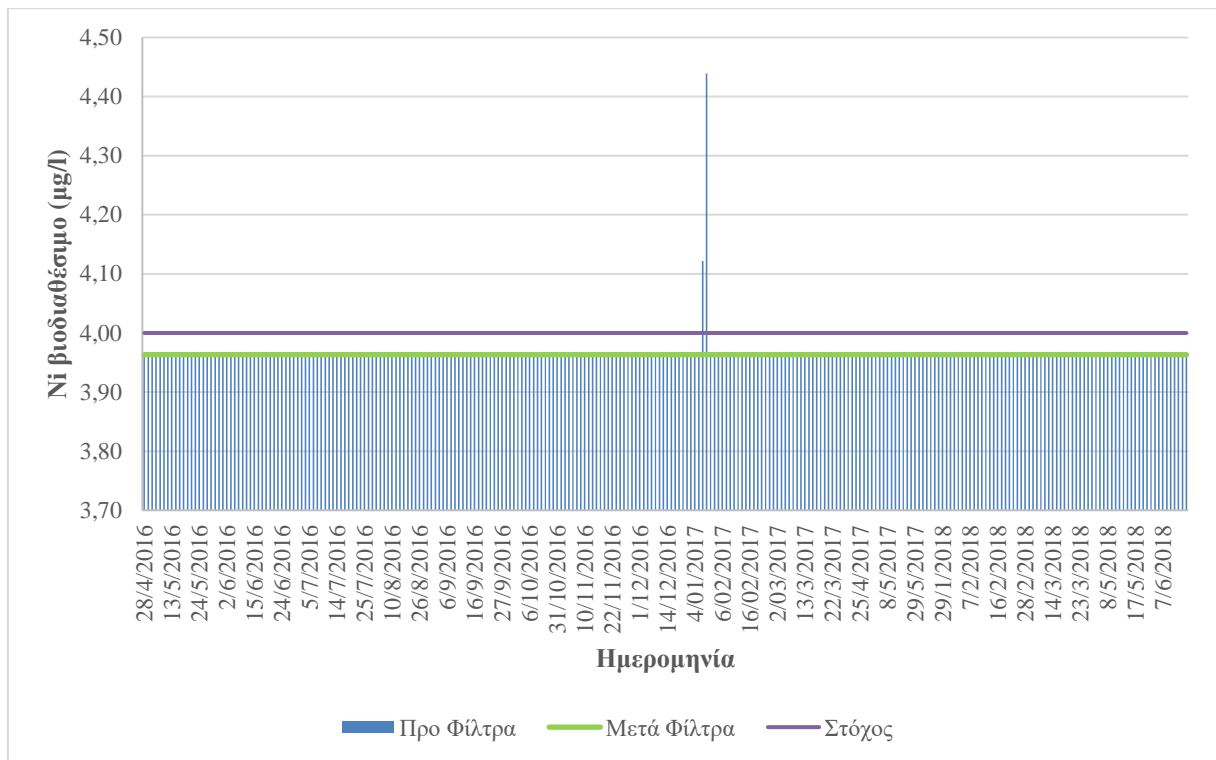
**Σχήμα 6-20:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



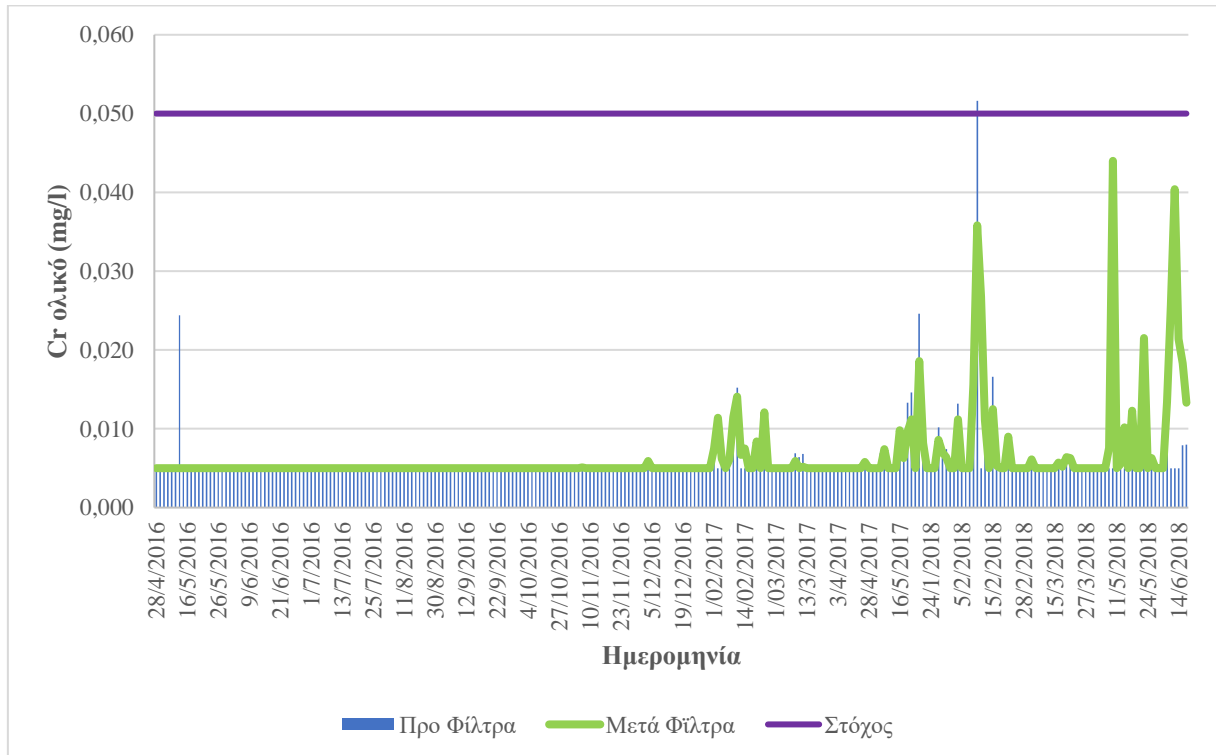
**Σχήμα 6-21:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



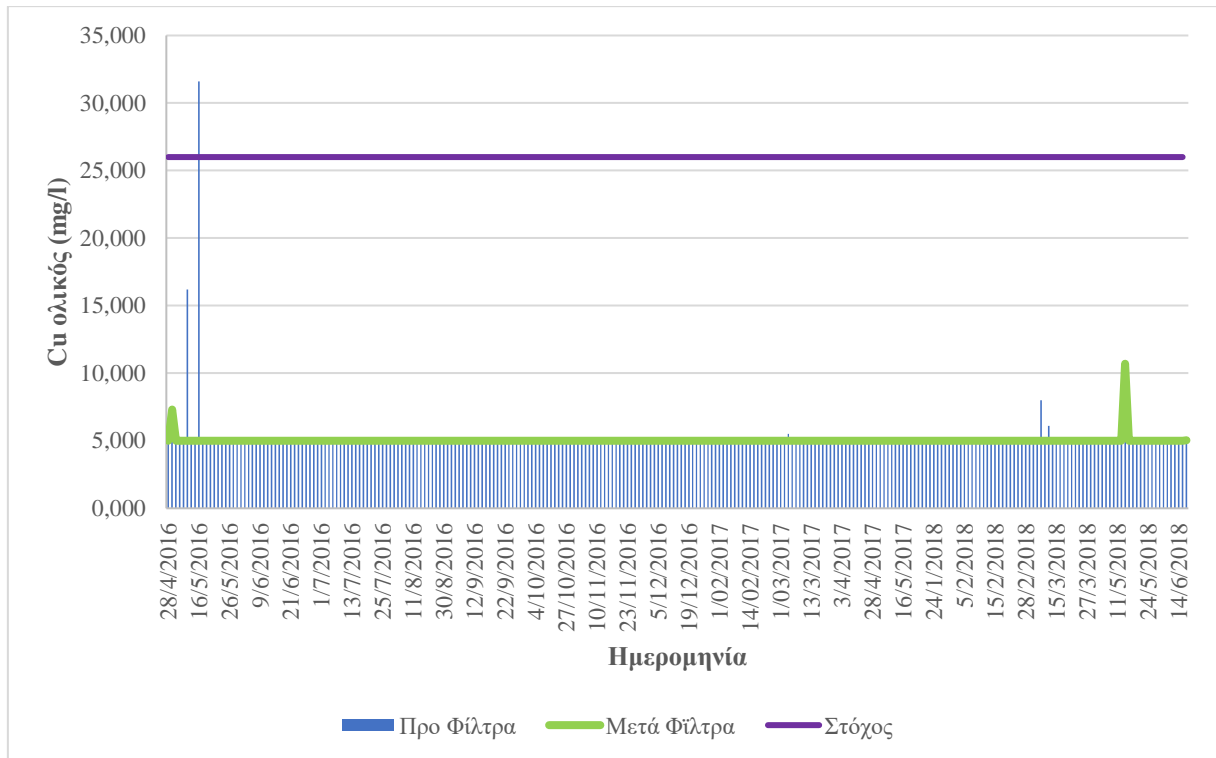
**Σχήμα 6-22:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



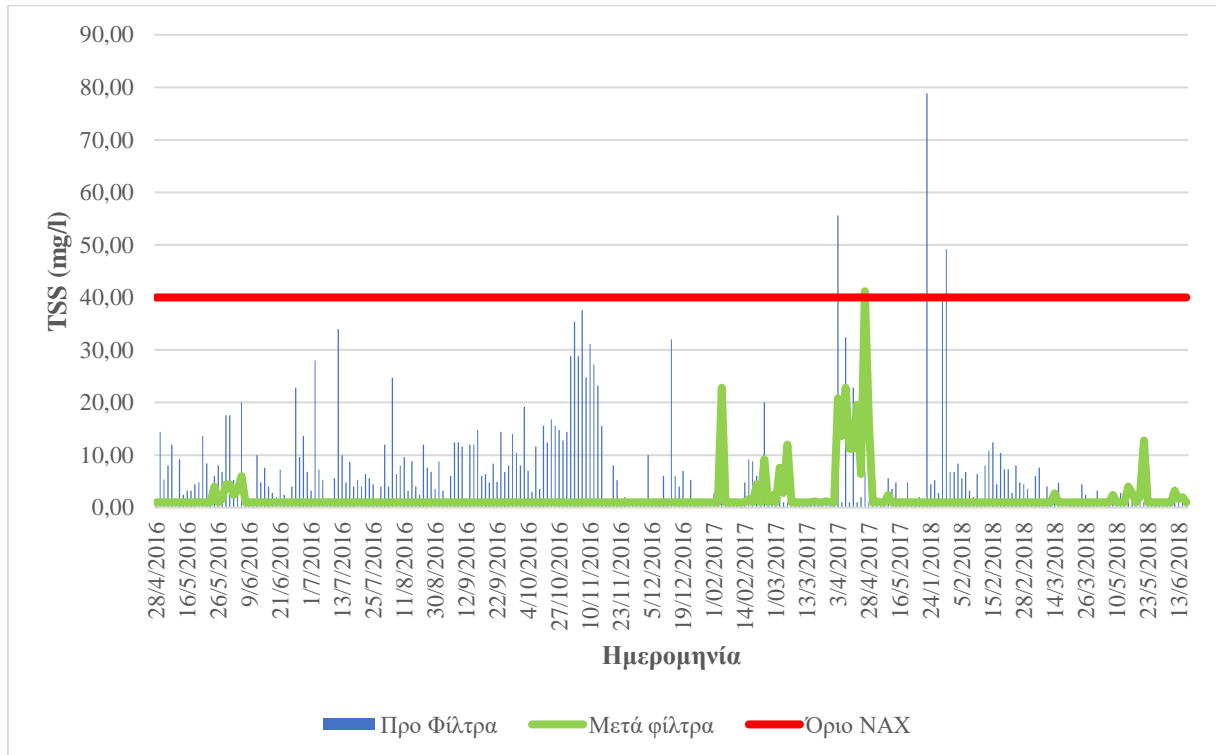
**Σχήμα 6-23:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{\text{βιοδιαθέσιμο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-24:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου ( $Cr_{\text{ολικό}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-25:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-26:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS συναρτήσει του χρόνου



### *Ποσοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Η δυναμικότητα της εξεταζόμενης πιλοτικής μονάδας είναι 9,0 m<sup>3</sup>/h ή 9\*24=216 m<sup>3</sup>/day ενώ η τροφοδοσία της μονάδας, γίνεται από τη δεξαμενή επεξεργασμένου νερού T12 της υφιστάμενης μονάδας πρωτογενούς κατεργασίας.

Ο βαθμός ανάκτησης του σταδίου φίλτρανσης υπολογίστηκε από μετρήσεις στο 96,7%, δηλαδή για την επεξεργασία 175,2 m<sup>3</sup>/day εκρέουν 169,4 m<sup>3</sup>/day ενώ η ημερήσια ποσότητα απόρριψης του Backwash (πολφός ιλύος κατεργασίας) του σταδίου αυτού είναι 9m<sup>3</sup>/day.

Η συχνότητα που πραγματοποιήθηκε το Backwash των φίλτρων ήταν 3 φορές την ημέρα. Για το λόγο αυτό δεν μπορεί να γίνει αναγωγή της παροχής του σε m<sup>3</sup>/h, καθώς αποτελεί ένα παραπροϊόν που προκύπτει μόνο κατά την ανωτέρω διαδικασία και δεν χαρακτηρίζεται ως παραπροϊόν συνεχόμενης ροής.

Σημειώνεται ότι η ημερήσια λειτουργία των φίλτρων είναι 23,7 ώρες, καθώς κατά τη λειτουργία του Backwash (διαδικασία αντίστροφης πλύσης) σταματάει η «κανονική λειτουργία» της φίλτρανσης. Έτσι η ημερήσια ποσότητα εισόδου στο στάδιο φίλτρανσης της πιλοτικής μονάδας είναι 7,1\*23,7=169,4 m<sup>3</sup>/day.

#### **6.2.7.2.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα**

Στην συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης για την απομάκρυνση κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Ειδικότερα:

##### **✚ Pb διαλελυμένος**

Όσον αφορά τον **διαλελυμένο μόλυβδο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 100 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 7,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 22,61 ppb και ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** (υπερβάσεις < 1% των δειγμάτων) αλλά **πάνω από την τιμή στόχο** στο 78% των δειγμάτων (βλ. Πίνακα 6-6).

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 12,87 ppb και ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά παρέμεινε **πάνω από την τιμή στόχο** (βλ. Πίνακα 6-7). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 64%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει μολύβδου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ανήλθε σε 43,1%.

##### **✚ Pb βιοδιαθέσιμος**

Όσον αφορά τον **βιοδιαθέσιμο μόλυβδο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 1,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 5,64 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 87%.

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παραμένει **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 3,24 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 72%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ανήλθε συνολικά επίσης σε 42,5%.

#### **Zn ολικό**

Όσον αφορά τον **ολικό ψευδάργυρο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 125 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 157,25 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 85%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 20,82 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού ψευδαργύρου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ανήλθε σε 86,8%.

#### **Fe ολικός**

Όσον αφορά τον **ολικό σίδηρο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 15 mg/l και δεν υφίσταται τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,5 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,23 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ οι υπερβάσεις της τιμής στόχου ανήλθαν σε μόλις 3%.

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,02 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η απομάκρυνση του ολικού σιδήρου κατέστη πολύ αποδοτική με την μέθοδο της πολυστρωματικής διήθησης, με την συνολική απόδοση αφαίρεσης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών να ανέρχεται σε 89,5%.

#### **Mn ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό μαγγάνιο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων ούτε τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,2 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,39 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 69%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – ήταν στην πλειοψηφία τους **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,07 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν <3%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού μαγγανίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ήταν 82,7%.

Τέλος, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6-19**, και στην περίπτωση αυτή η απομάκρυνση του ιόντος Μn αυξάνεται σε υψηλότερες τιμές pH.

#### **Cd διαλελυμένο**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο κάδμιο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 20 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,25 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,73 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 85%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά οριακά **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,26 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 27%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει καδμίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ανήλθε σε 63,8%.

#### **As ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό αρσενικό**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 30 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 46,63 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε στο 79%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 25,81 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 30%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού αρσενικού στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ήταν 44,7%.

#### **Ni διαλελυμένο**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο νικέλιο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 2000 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 20 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με τιμές συστηματικά <5 ppb που είναι το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Ομοίως, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** με τιμές συστηματικά <5 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, οι οποίες παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας

πολυστρωματικής διήθησης Μαύρων Πετρών, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του εν διαλύσει νικελίου στο στάδιο αυτό.

#### **Ni βιοδιαθέσιμο**

Όσον αφορά το **βιοδιαθέσιμο νικέλιο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη ΝΑΧ για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 4 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συμπεριφορά του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του νικελίου στην πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης Μαύρων Πετρών ήταν όμοια με αυτή του εν διαλύσει νικελίου.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με τιμές <4 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 2%.

Ομοίως, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** με τιμές συστηματικά <4 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης Μαύρων Πετρών, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου στο στάδιο αυτό.

#### **Cr ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό χρώμιο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην ΝΑΧ για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 50 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,01 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν σχεδόν μηδενικό (<1%).

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,01 ppb. Κε σε αυτή την περίπτωση καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης Μαύρων Πετρών, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του ολικού χρωμίου στο στάδιο αυτό.

#### **Cu ολικό**

Όσον αφορά τον **ολικό χαλκό**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην ΝΑΧ για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 26 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 5,17 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν σχεδόν μηδενικό (<1%).

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,03 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης Μαύρων Πετρών, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του ολικού χαλκού στο στάδιο αυτό (<3%).

### **✚ TSS (αιωρούμενα στερεά)**

Τέλος, όσον αφορά τα **αιωρούμενα στερεά**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 40 mg/l, η οποία αποτελεί και τιμή στόχος της παρούσας μελέτης.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 6,96 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την οριακή τιμή της NAX και την τιμή στόχο ήταν αμελητέο (1%).

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,95 ppm. Και πάλι το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβη την οριακή τιμή / τιμή στόχο ήταν αμελητέο (<1%).

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης των αιωρούμενων στερεών στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαύρων Πετρών ήταν 72%.

### **6.2.7.3 Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου**

Στο πλαίσιο της περαιτέρω βελτίωσης της ποιότητας του νερού που διατίθεται στους φυσικούς αποδέκτες, διερευνήθηκε η πρόσθετη κατεργασία της εκροής της μονάδας κατεργασίας των νερών του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (μονάδα νερού πρωτογενούς κατεργασίας που βρίσκεται εντός των εγκαταστάσεων του εργοστασίου εμπλουτισμού Στρατωνίου) πριν την τελική διάθεσή τους στον κόλπο του Στρατωνίου. Συγκεκριμένα εκτιμήθηκε και αξιολογήθηκε η μέθοδος της πολυστρωματικής διήθησης με χρήση ειδικού ενεργοποιημένου ανακυκλωμένου γυαλιού, πυρολουσίτη και ενεργού άνθρακα σαν δευτερογενές στάδιο κατεργασίας των νερών αυτών. Για τον σκοπό αυτό εγκαταστάθηκε και λειτούργησε για χρονικό διάστημα τεσσάρων μηνών περίπου (24/2/2020-18/6/2020) Πιλοτική Μονάδα (ΠΜ) ονομαστικής δυναμικότητας 9,0 m<sup>3</sup>/h.

#### **6.2.7.3.1 Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας**

Στις **Φωτογραφίες 6-6** και **6-7** που ακολουθούν απεικονίζεται ο χώρος εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για τη διερεύνηση της δευτερογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου. Η πιλοτική μονάδα εγκαταστάθηκε πλησίον των παχυντών 3 & 4 των υφιστάμενων εγκαταστάσεων κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η καταναλισκομένη ενέργεια μεταφοράς κατά την τροφοδοσία της.



**Φωτογραφία 6-6:** Απεικόνιση του χώρου εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου



**Φωτογραφία 6-7:** Κοντινή άποψη του χώρου εγκατάστασης της πιλοτικής μονάδας για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου

### 6.2.7.3.2 Αποτελέσματα

Όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων πιλοτικών μονάδων Πολυστρωματικής Διήθησης Ολυμπιάδας και Μαύρων Πετρών, έγινε συστηματική καταγραφή και ανάλυση όλων των παραμέτρων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της.

Η εκροή της πιλοτικής μονάδας απορρίπτεται στο κανάλι εκροής του επεξεργασμένου νερού της υφιστάμενης μονάδας πρωτογενούς επεξεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου του Στρατωνίου το οποίο καταλήγει στον κόλπο Στρατωνίου ή οδηγείται στο επόμενο στάδιο κατεργασίας.

Για τον έλεγχο της ποιότητας των νερών κατά τη λειτουργία της Πιλοτικής Μονάδας λαμβάνονταν δείγματα από τα ακόλουθα σημεία:

- ΜΛ-ΣΔ1 - Στην είσοδο της Πιλοτικής Μονάδας.
- ΜΛ -ΣΔ2 - Στην είσοδο των φίλτρων άμμου (μετά το στάδιο προκατεργασίας) – Αρχή σταδίου φίλτρανσης.
- ΜΛ -ΣΔ3 - Στην έξοδο των φίλτρων άμμου – Ενδιάμεσο στάδιο φίλτρανσης.
- ΜΛ-ΣΔ4 - Στην έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Τέλος σταδίου φίλτρανσης – Διάθεση στον φυσικό αποδέκτη ή Αρχή σταδίου Αντίστροφης Ωσμωσης.
- ΜΛ -ΣΔ5 - Στην απόρριψη του backwash των φίλτρων άμμου.
- ΜΛ -ΣΔ6 - Στην απόρριψη του backwash των φίλτρων ενεργού άνθρακα.

Η πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης λειτούργησε την περίοδο 24/2/2020-18/6/2022, ήτοι 116 ημέρες και ελήφθησαν δείγματα έως και 31 φορές από όλο το κύκλωμα για χημικές αναλύσεις. Σημειώνεται ότι η Πιλοτική Μονάδα λειτούργησε και παρακολούθηθηκε κατά τους χειμερινούς-ανοιξιάτικους μήνες, η οποία αποτελεί και τη δυσμενέστερη περίοδο από πλευράς συγκεντρώσεων μετάλλων.

#### *Ποιοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας γινόταν από το τελευταίο στάδιο του υφιστάμενου συστήματος κατεργασίας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου, δηλαδή από την υπερροή των παχυντών 3 & 4 της πρωτογενούς κατεργασίας, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της οποίας δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα VI.3** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 6-8** (Θέση ΜΛ-ΣΔ1).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία τους στην Πιλοτική Μονάδα δευτερογενούς κατεργασίας και συγκεκριμένα στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα (Θέση ΜΛ-ΣΔ4), δίνονται αναλυτικά στο **Παράρτημα VI.3** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 6-9**.

Σημειώνεται ότι για το βιοδιαθέσιμο Νι, επειδή το όριο ανίχνευσης του οργάνου μέτρησης για το Νι είναι τα 5 μg/l, χρησιμοποιήθηκε κατ' εξαίρεση το άρθρο 5 §1 της ΚΥΑ 38317/1621/Ε103(2) (ΦΕΚ 1977/Β'/06.09.2011) δηλαδή κατά την στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με το αντίστοιχο μισό του ορίου ανίχνευσης.

**Πίνακας 6-8:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΛ-ΣΔ1. Περίοδος παρακολούθησης 24/2/2020-18/6/2020

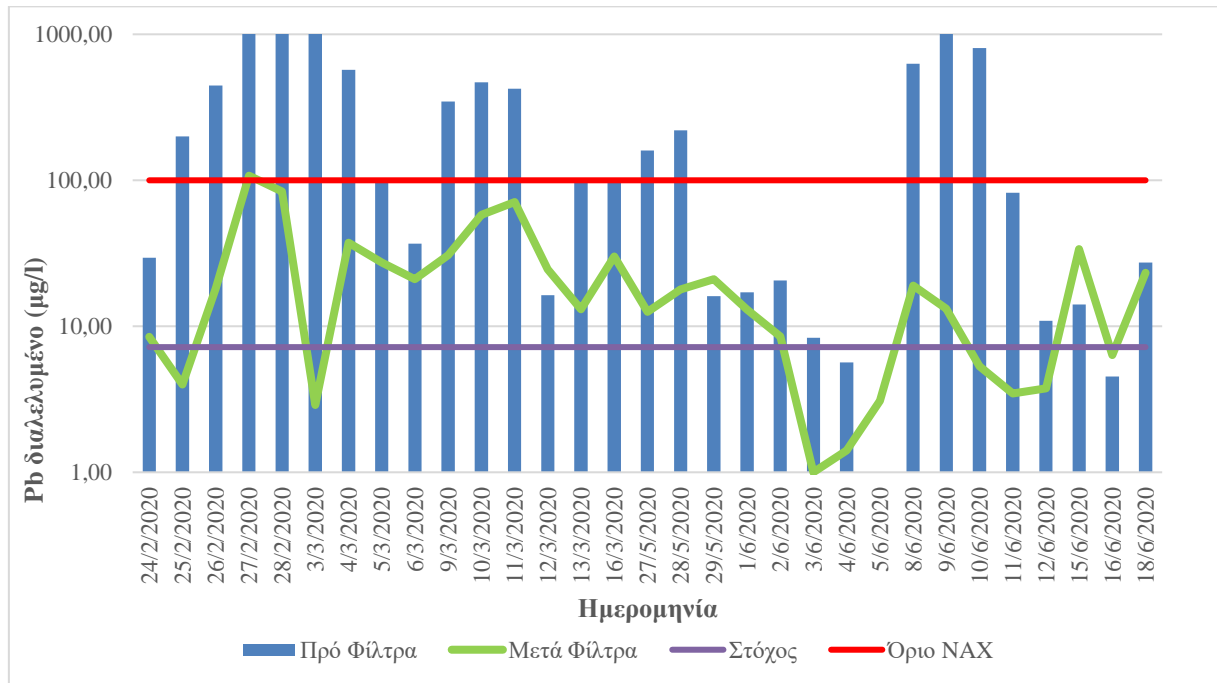
Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	31	3851,00	1,00	527,82	54,84	90,32
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	31	974,06	<0,25	133,50	-	93,55
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	31	272,10	8,70	68,74	-	9,68
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	31	1,45	0,14	0,23	0,00	9,68
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	31	0,49	0,04	0,12	-	9,68
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	31	1,00	0,01	0,26	0,00	22,58
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	31	39,70	1,00	10,45	-	6,45
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	31	<5	<5	<5	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	31	<5	<5	<5	-	0,00*
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	23 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 42 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (>50 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	50	31	24,30	<5	6,19	-	0,00
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	31	34,40	<5	11,25	-	3,23
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	31	404,00	<1	23,23	6,45	6,45



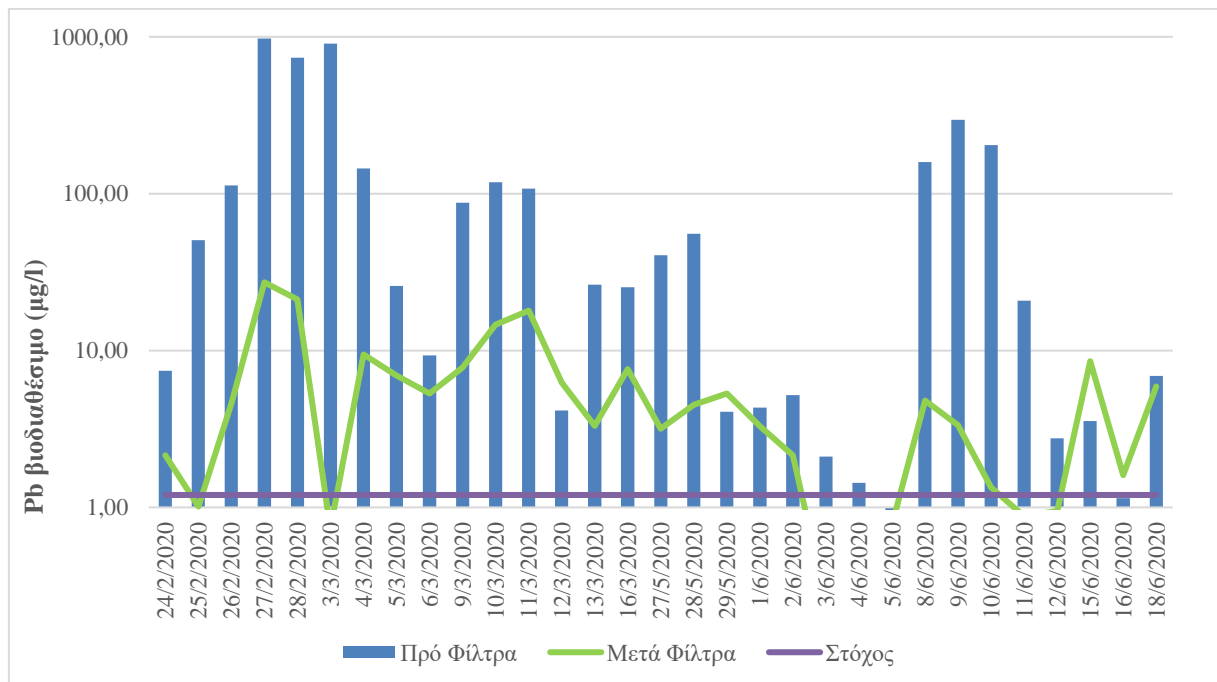
**Πίνακας 6-9:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην έξοδο του φίλτρου ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση. Θέση Παρακολούθησης ΜΛ-ΣΔ4. Περίοδος παρακολούθησης 24/2/2020-18/6/2020

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	31	107,60	1,00	23,37	3,23	70,97
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	31	27,22	<0,25	5,91	-	77,42
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	31	87,60	<5,00	12,81	-	0,00
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	31	0,43	0,01	0,07	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	31	0,22	0,01	0,03	-	3,23
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	31	1,00	0,01	0,24	0,00	19,35
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	31	24,76	1,24	8,15	-	0,00
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	31	<5	<5	<5	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	31	<5	<5	<5	-	0,00*
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	23 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 42 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (>50 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	50	31	25,80	<5	5,87	-	0,00
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	31	28,00	<5	9,22	-	3,23
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	31	6,80	<1	1,48	0,00	0,00

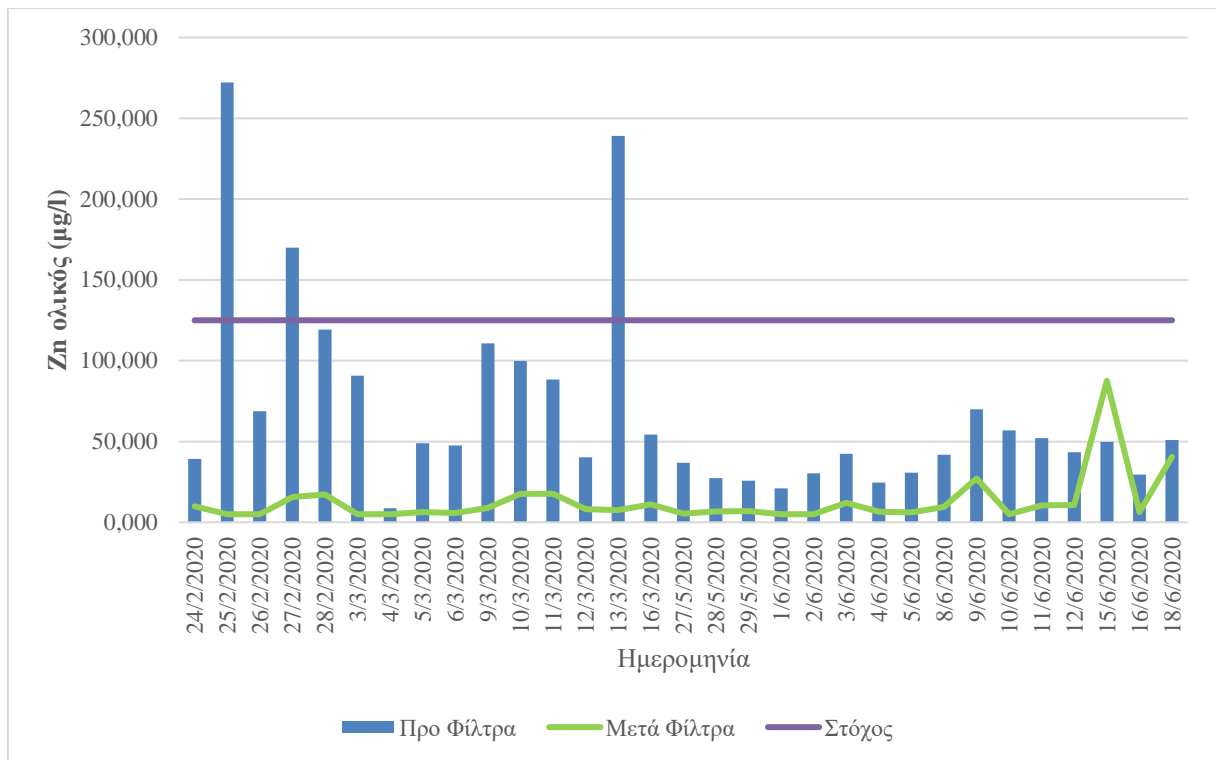
Στα Σχήματα 6-27 έως 6-38 που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των κυριότερων ρυπαντών σε κάθε στάδιο της φίλτρασης συναρτήσει του χρόνου. Με μπλε χρώμα δίνονται οι συγκεντρώσεις στην υπερροή των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο, και με πράσινο μετά το φίλτρο ενεργού άνθρακα. Στα ίδια Σχήματα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι τιμές στόχοι των επιφανειακών αποδεκτών για κάθε ρυπαντή οι οποίες παρουσιάζονται με μωβ γραμμή καθώς και για όσους ρυπαντές υπάρχουν, οι οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής (NAX) με κόκκινη γραμμή.



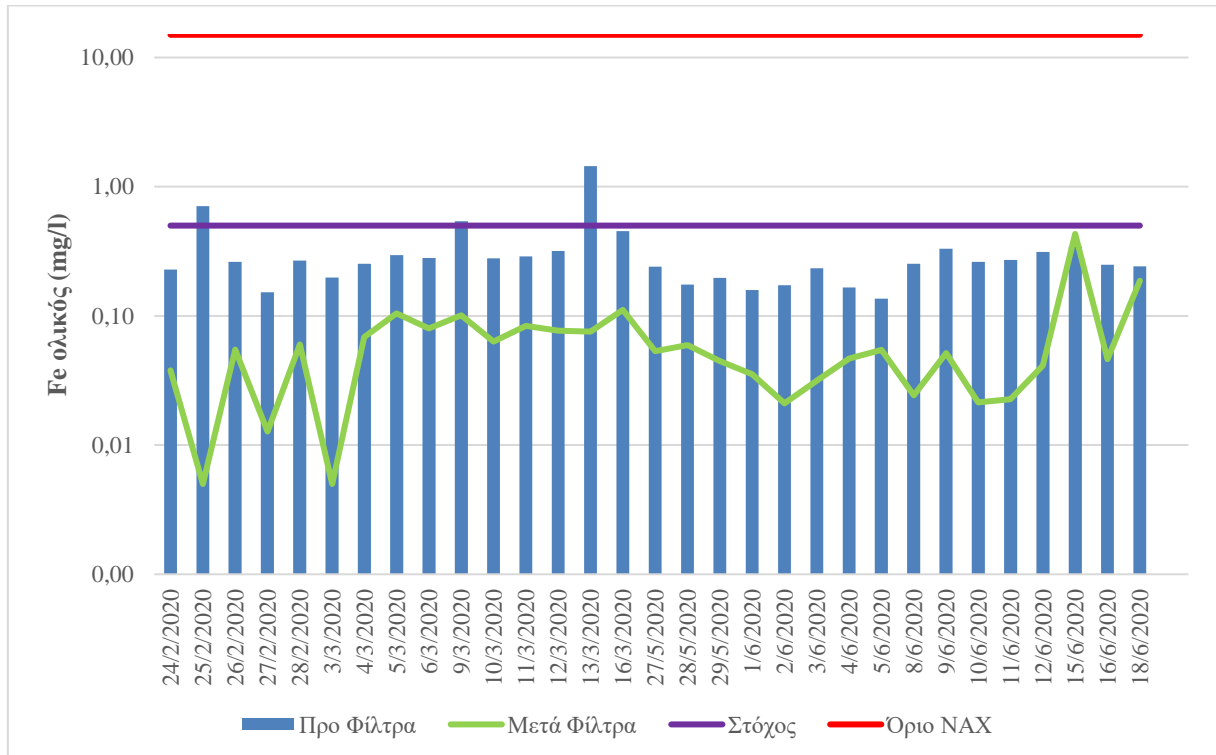
**Σχήμα 6-27:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



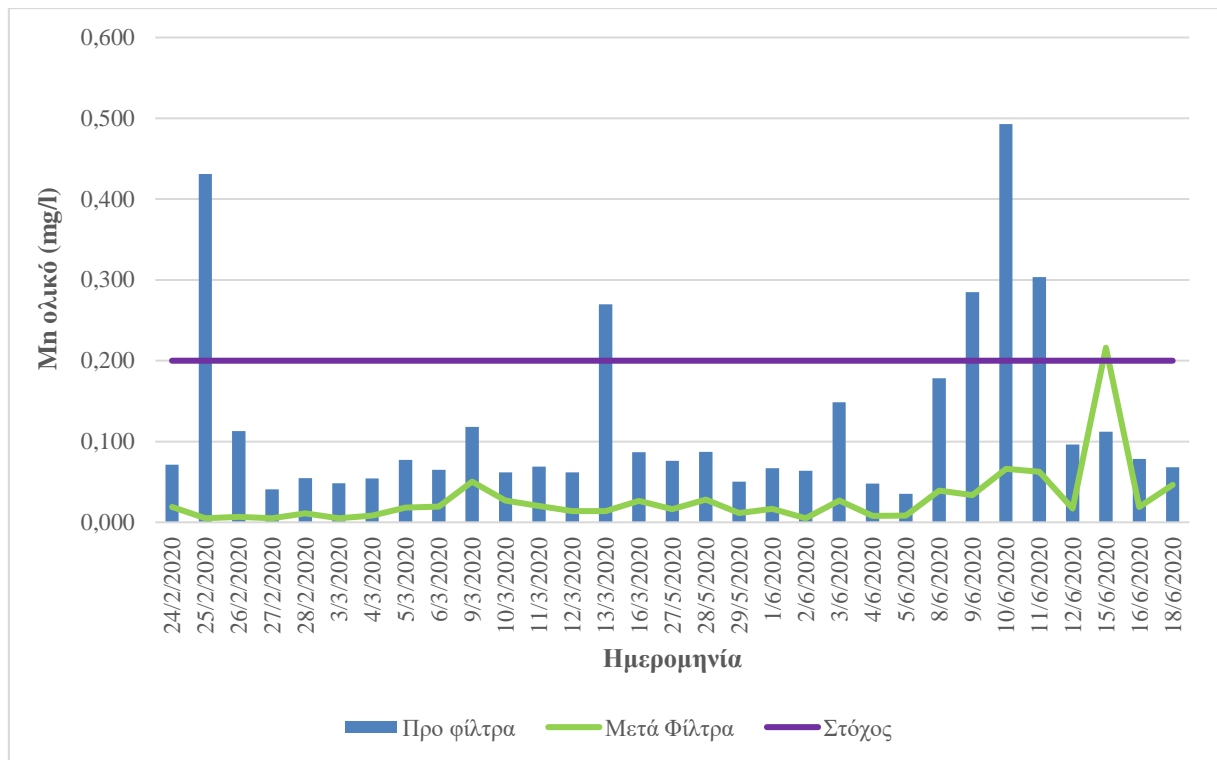
**Σχήμα 6-28:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμος}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



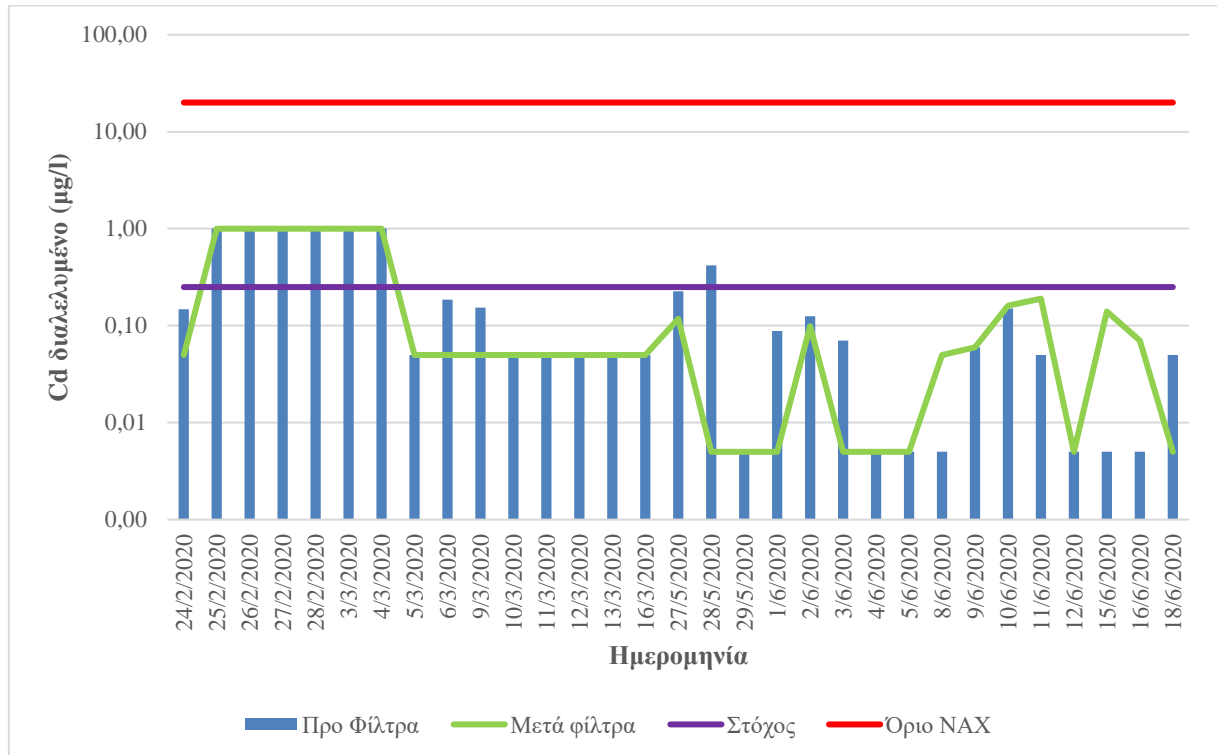
**Σχήμα 6-29:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



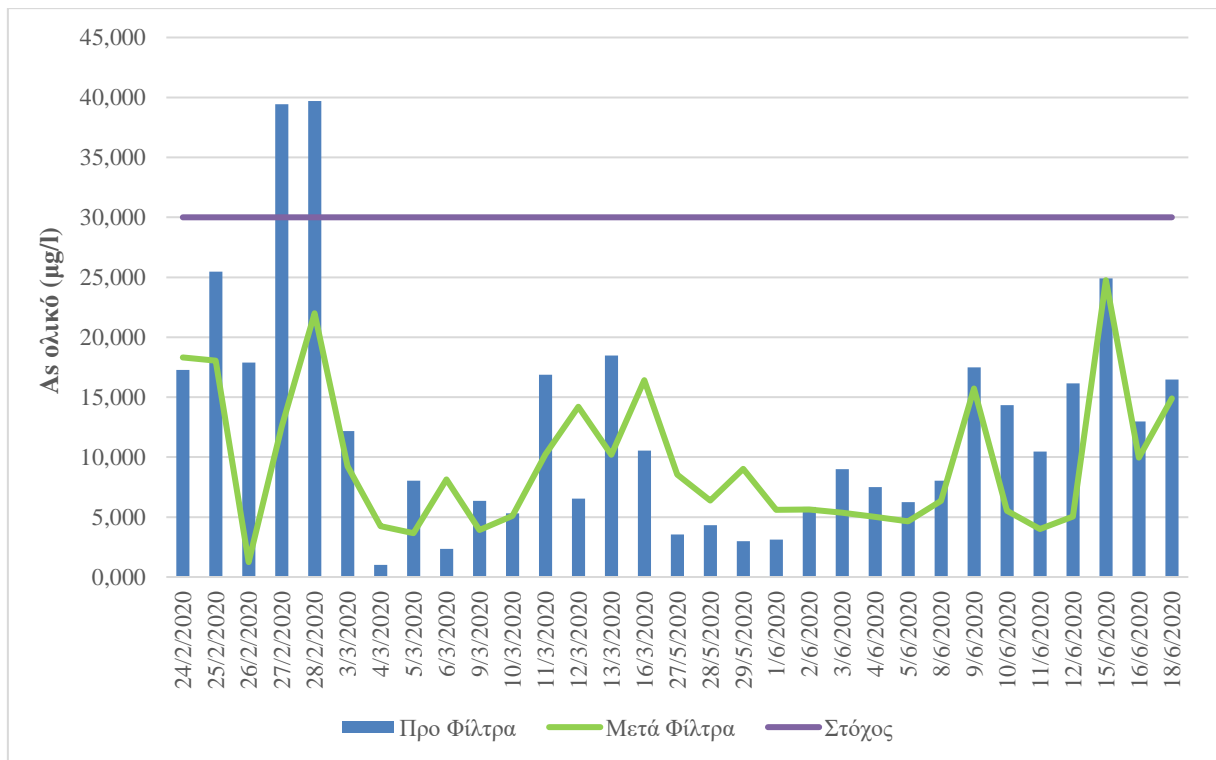
**Σχήμα 6-30:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



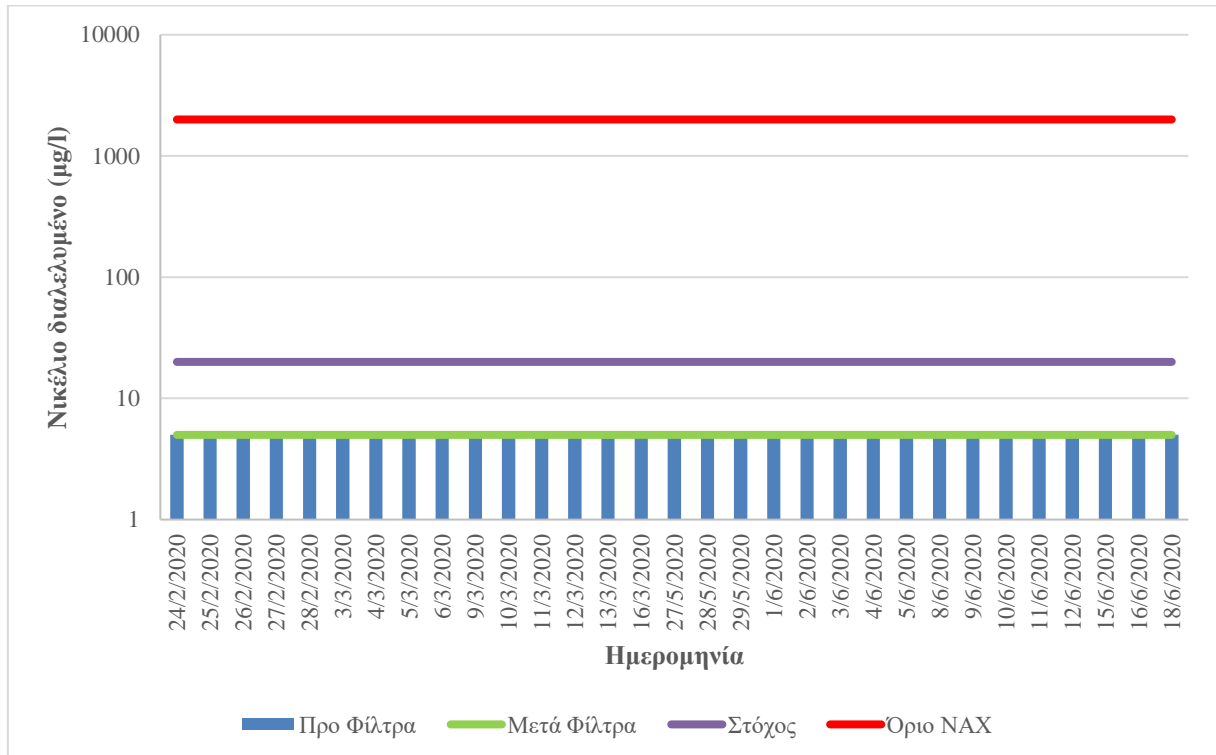
**Σχήμα 6-31:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου (Mnολικό) συναρτήσει του χρόνου



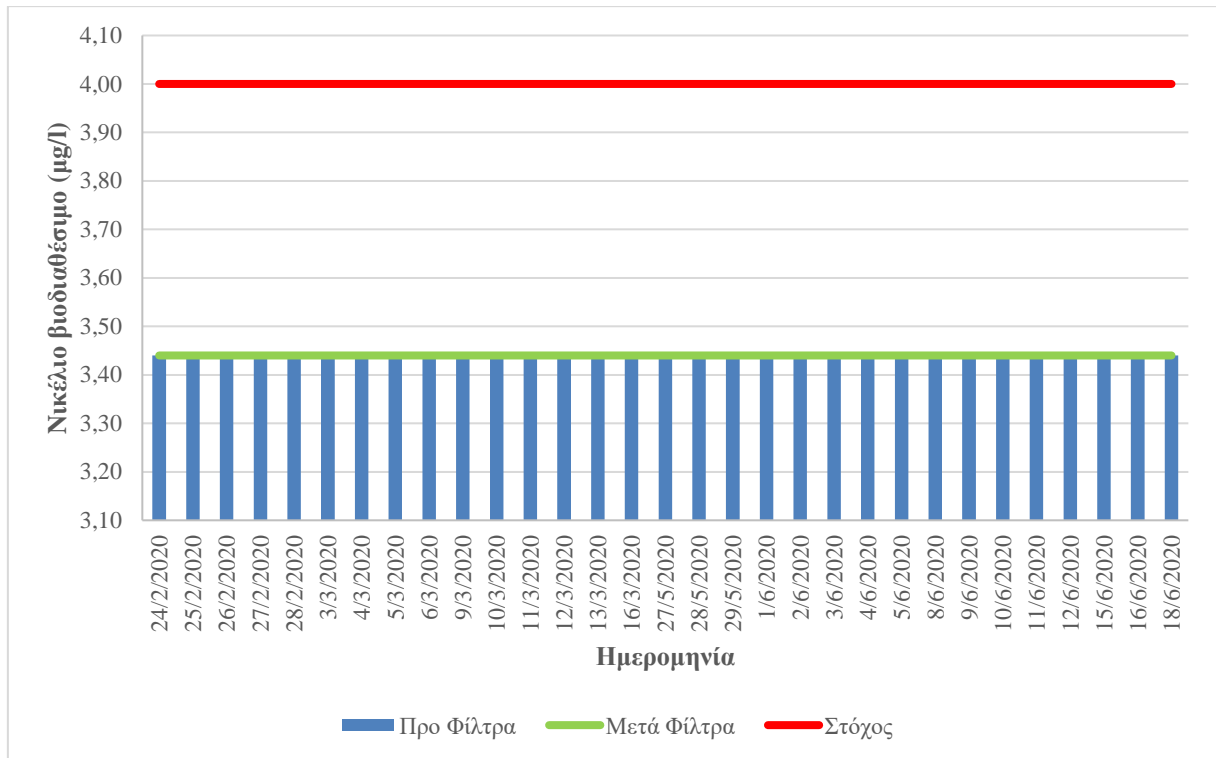
**Σχήμα 6-32:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου (Cd<sub>διαλυμένο</sub>) συναρτήσει του χρόνου



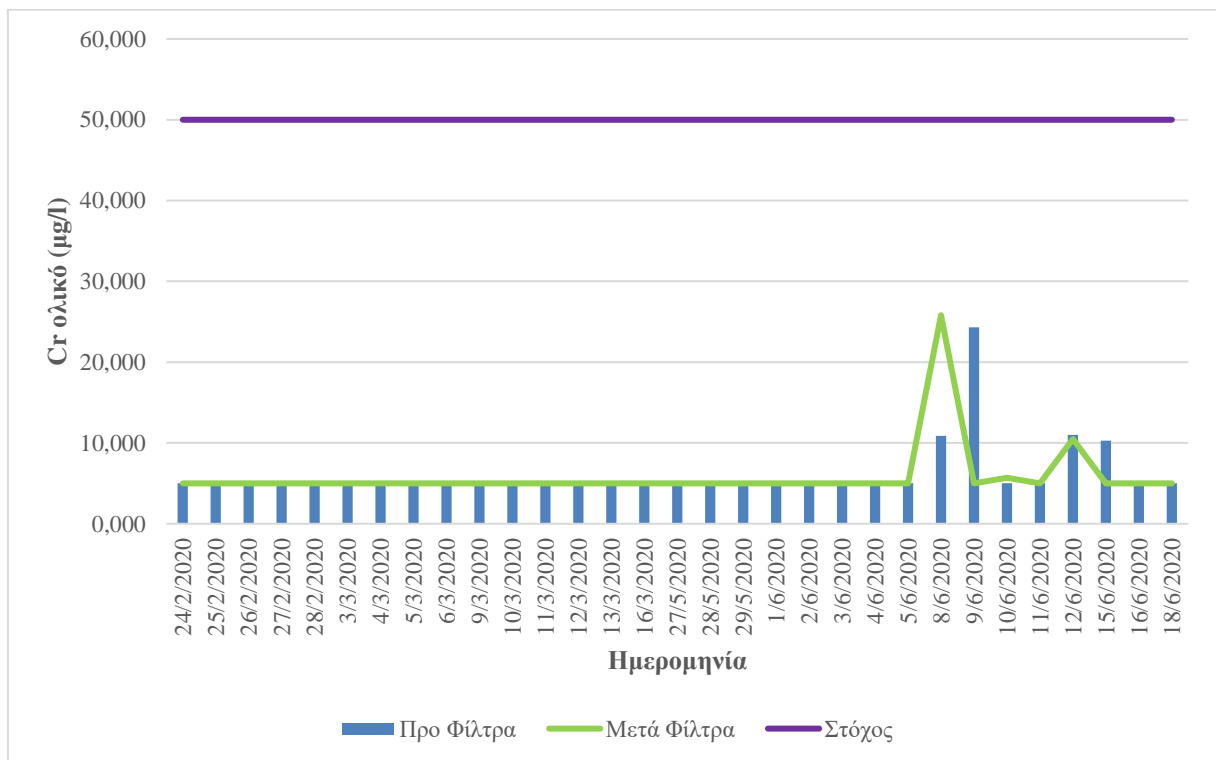
**Σχήμα 6-33:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



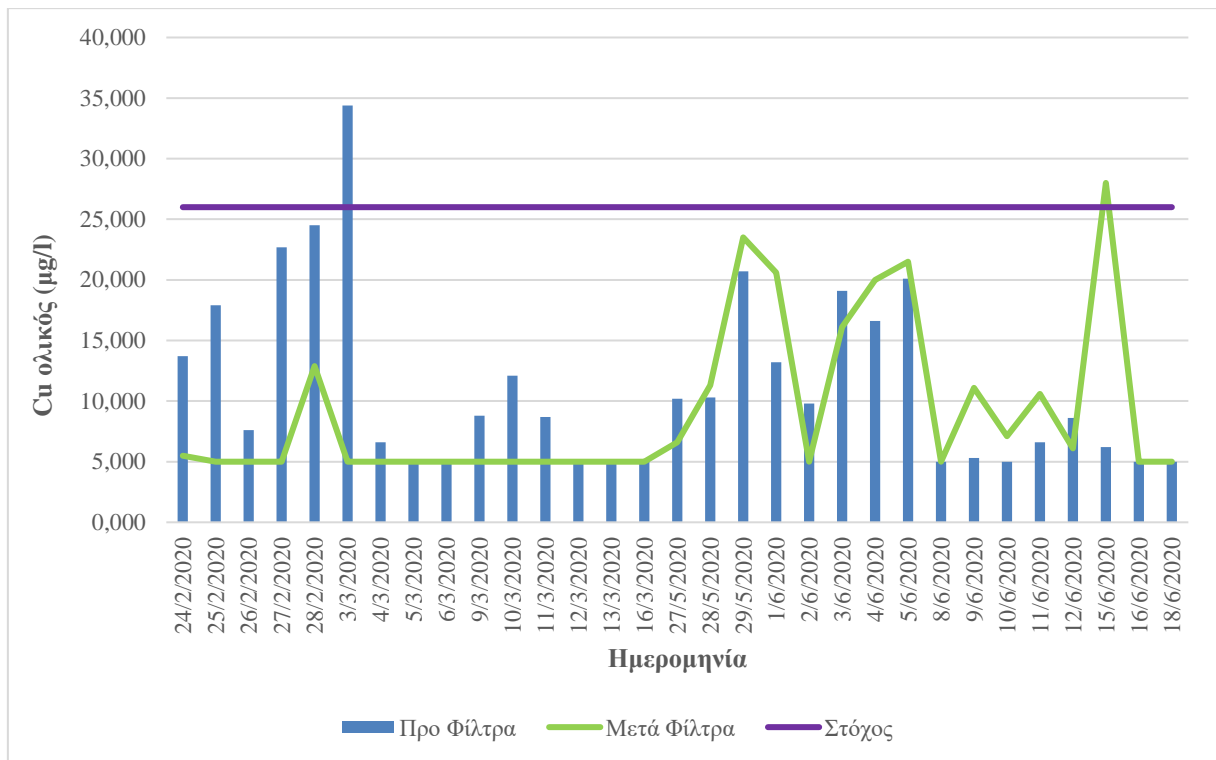
**Σχήμα 6-34:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



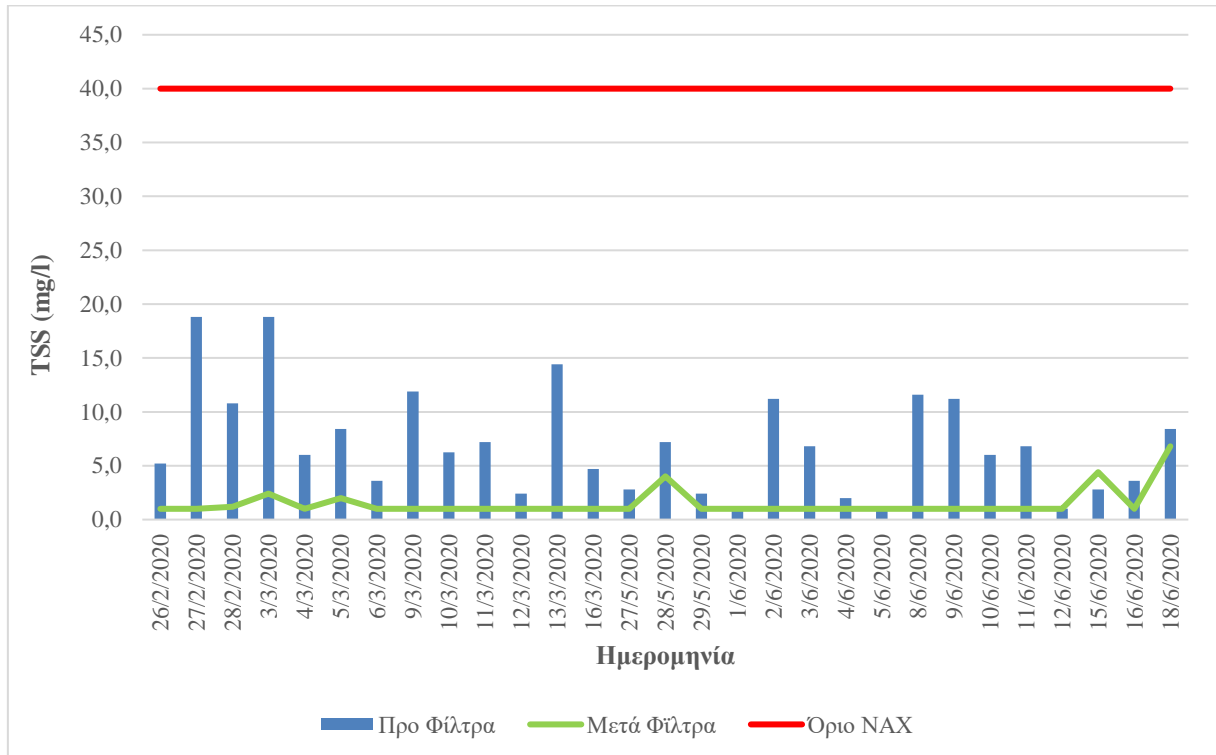
**Σχήμα 6-35:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{\betaιοδιαθέσιμο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-36:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου ( $Cr_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-37:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού (Cu<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-38:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά τη δευτερογενή κατεργασία με πολυστρωματική διήθηση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS συναρτήσει του χρόνου

### *Ποσοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Η δυναμικότητα της εξεταζόμενης πιλοτικής μονάδας είναι 9,0 m<sup>3</sup>/h ή 9\*24=216 m<sup>3</sup>/day ενώ η τροφοδοσία της μονάδας, γίνεται από τους παχυντές 3 & 4 της υφιστάμενης μονάδας πρωτογενούς κατεργασίας.

Ο βαθμός ανάκτησης του σταδίου φίλτρανσης υπολογίστηκε από μετρήσεις στο 96%, δηλαδή από την επεξεργασία 213,3 m<sup>3</sup>/day εκρέουν 204,3 m<sup>3</sup>/day ενώ η ημερήσια ποσότητα απόρριψης του Backwash (πολφός ιλύος κατεργασίας) του σταδίου αυτού είναι 9m<sup>3</sup>/day.

Η συχνότητα που πραγματοποιήθηκε το Backwash των φίλτρων ήταν 3 φορές την ημέρα. Για το λόγο αυτό δεν μπορεί να γίνει αναγωγή της παροχής του σε m<sup>3</sup>/h, καθώς αποτελεί ένα παραπροϊόν που προκύπτει μόνο κατά την ανωτέρω διαδικασία και δεν χαρακτηρίζεται ως παραπροϊόν συνεχόμενης ροής.

Σημειώνεται ότι η ημερήσια λειτουργία των φίλτρων είναι 23,7 ώρες, καθώς κατά τη λειτουργία του Backwash (διαδικασία αντίστροφης πλύσης) σταματάει η «κανονική λειτουργία» της φίλτρανσης. Έτσι η ημερήσια ποσότητα εισόδου στο στάδιο φίλτρανσης της πιλοτικής μονάδας είναι 9\*23,7=213,3 m<sup>3</sup>/day.

### **6.2.7.3.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα**

Στην συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης για την απομάκρυνση κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Ειδικότερα:

#### **Pb διαλελυμένος**

Όσον αφορά τον **διαλελυμένο μόλυβδο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 100 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 7,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 527,82 ppb και ήταν **πάνω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** στο 55% των δειγμάτων καθώς και **πάνω από την τιμή στόχο** στο 90% των δειγμάτων (βλ. **Πίνακα 6-8**).

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 23,37 ppb και ήταν στην συντριπτική πλειοψηφία των δειγμάτων **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά **πάνω από την τιμή στόχο** (βλ. **Πίνακα 6-9**). Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν το όριο της NAX ήταν αμελητέο (3%) ενώ αυτών που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 71%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει μολύβδου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ανήλθε σε 95,6%.

#### **Pb βιοδιαθέσιμος**

Όσον αφορά τον **βιοδιαθέσιμο μόλυβδο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 1,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 133,50 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 94%.

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παραμένει **πάνω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,91 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 77%.



Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ανήλθε συνολικά επίσης σε 95,6%. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι ακόμα και για τις ημερομηνίες 8, 9 και 10/6/2020 που η συγκέντρωση στην είσοδο της πιλοτικής μονάδας ήταν ιδιαίτερα αυξημένη (159,2, 295,7 και 203,9 ppb), η απόδοση αφαίρεσης του σταδίου φίλτρανσης ανήλθε σε 97,0%, 98,9% και 99,3%, αντίστοιχα.

#### Ζη ολικό

Όσον αφορά τον **ολικό ψευδάργυρο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην ΝΑΧ για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 125 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 68,74 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε <10%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 12,81 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού ψευδαργύρου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ανήλθε σε 81,4%.

#### Fe ολικός

Όσον αφορά τον **ολικό σίδηρο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (ΝΑΧ) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 15 mg/l και δεν υφίσταται τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,5 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της ΝΑΧ).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,23 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της ΝΑΧ ενώ οι υπερβάσεις της τιμής στόχου ανήλθαν σε <10%.

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,07 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της ΝΑΧ όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Συνολικά, παρά το γεγονός ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις του ολικού σιδήρου ήταν ήδη μικρότερες του ορίου διάθεσης και της τιμής στόχου, η απομάκρυνση του κατέστη πολύ αποδοτική με την μέθοδο της πολυστρωματικής διήθησης, με την συνολική απόδοση αφαίρεσης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου να ανέρχεται σε 70,9%.

#### Μη ολικό

Όσον αφορά το **ολικό μαγγάνιο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην ΝΑΧ για διάθεση υγρών αποβλήτων ούτε τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,2 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της ΝΑΧ).

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,12 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε <10%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,03 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν πολύ μικρό (3%).

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού μαγγανίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν 77,2%.

#### **Cd διαλελυμένο**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο κάδμιο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 20 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,25 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά οριακά **πάνω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,26 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 23%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα οριακά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε στα 0,24 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 19%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει καδμίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ανήλθε σε μόλις 8,5%.

#### **As ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό αρσενικό**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 30 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 10,45 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε στο 6%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 8,15 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού αρσενικού στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν μόλις 22,0%.

#### **Ni διαλελυμένο**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο νικέλιο**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 2000 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 20 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με τιμές συστηματικά <5 ppb που είναι το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Ομοίως, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - παρέμεινε **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και

**κάτω από την τιμή στόχο** με τιμές συστηματικά <5 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, οι οποίες παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης Μαντέμ Λάκκου, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του εν διαλύσει νικελίου στο στάδιο αυτό.

#### ✚ Ni βιοδιαθέσιμο

Όσον αφορά το **βιοδιαθέσιμο νικέλιο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 4 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συμπεριφορά του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του νικελίου στην πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης Μαντέμ Λάκκου ήταν όμοια με αυτή του εν διαλύσει νικελίου.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με τιμές συστηματικά <5 ppb που είναι το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Ομοίως, η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** με τιμές συστηματικά <5 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, οι οποίες παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης Μαντέμ Λάκκου, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου στο στάδιο αυτό.

#### ✚ Cr ολικό

Όσον αφορά το **ολικό χρώμιο**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 50 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 6,19 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,87 ppb. Κε σε αυτή την περίπτωση καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού χρωμίου στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν μόλις 5,1%.

#### ✚ Cu ολικό

Όσον αφορά τον **ολικό χαλκό**, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 26 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση - ήταν **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 11,25 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 3%.

Η μέση συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης – παρέμεινε **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 9,22 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε και πάλι σε μόλις 3%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού χαλκού στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν 18,0%.

#### TSS (αιωρούμενα στερεά)

Τέλος, όσον αφορά τα **αιωρούμενα στερεά**, όπως προαναφέρθηκε, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 40 mg/l, η οποία αποτελεί και τιμή στόχος της παρούσας μελέτης.

Η συγκέντρωση στα δείγματα της υπερροής των παχυντών της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο – είσοδο της πιλοτικής μονάδας κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση – ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 23,23 ppm. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την οριακή τιμή της NAX και την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 6%.

Η συγκέντρωση μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα – τελική απορροή πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης - ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,48 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης των αιωρούμενων στερεών στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν τουλάχιστον 93,6%<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Επειδή κατά την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με την τιμή του ορίου ανίχνευσης.

## 6.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ – ΤΡΙΤΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

### 6.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε συνέχεια της διερεύνησης της απόδοσης εφαρμογής της διεργασίας της πολυστρωματικής διήθησης στην εκροή της κλασικής εξουδετέρωσης με υδράσβεστο, διερευνήθηκε και η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης (Α.Ω. ή Reverse Osmosis, RO) στην εκροή της πολυστρωματικής διήθησης.

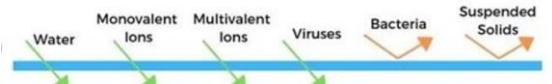
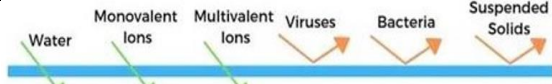
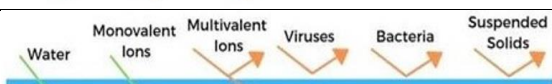

Επισημαίνεται ότι το εξεταζόμενο στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με τη χρήση της αντίστροφης ώσμωσης είναι εξαιρετικά εξελιγμένη τεχνολογία επεξεργασίας, ενδείκνυται για την απομάκρυνση ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων αλλά σε κάθε περίπτωση πρέπει να προηγηθεί η κλασική εξουδετέρωση και η πολυστρωματική διήθηση. Συνεπώς είναι ένα στάδιο τελειοποίησης (Polishing) και δεν δύναται να είναι το βασικό στάδιο επεξεργασίας. Η χρησιμότητα αλλά και η αναγκαιότητα ύπαρξής του εξαρτάται αποκλειστικά από τον τύπο των μετάλλων και τη δυνατότητα των προηγούμενων σταδίων να επιτύχουν της απαιτούμενες συγκεντρώσεις σχεδιασμού.

### 6.3.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η αντίστροφη ώσμωση είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων. Συγκεκριμένα:

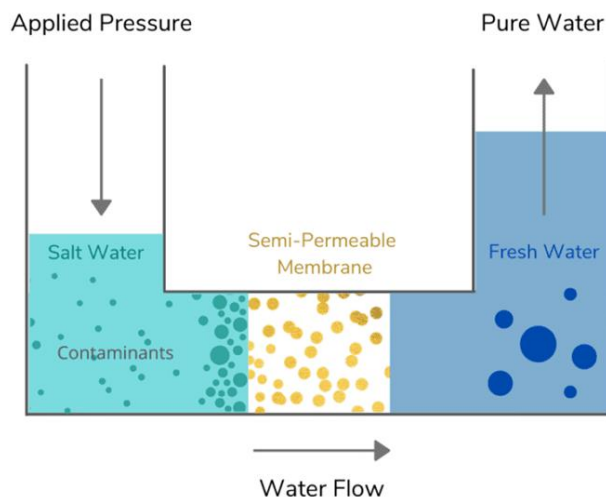
#### 6.3.2.1 Στάδιο Αντίστροφης Ωσμωσης

Κατά την αντίστροφη ώσμωση, η υδατική φάση που παράγεται από τα φίλτρα ενεργού άνθρακα οδηγείται σε μια συστοιχία λεπτών ημιπερατών μεμβρανών με μικροσκοπικούς πόρους (μέγεθος πόρων <0,001 μm). Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης επιτρέπουν μόνο στα μόρια του νερού να διέλθουν δια μέσου τους, διαχωρίζοντας και συγκρατώντας πάνω στην μεμβράνη τυχόν ρύπους που μπορεί να περιέχει η εκροή των φίλτρων ενεργού άνθρακα όπως αιωρούμενα στερεά, βακτήρια, ιονισμένα διαλυμένα άλατα και άλλες προσμίξεις [Younger et al., 2002; Warsinger et. al, 2016] (βλ. **Σχήμα 6-39**).

Περιγραφή μεμβρανών φίλτρασης	Χαρακτηριστικά λειτουργίας των μεμβρανών φίλτρασης	Μέγεθος πόρων μεμβρανών φίλτρασης (μm)
Μικροδιήθηση (Microfiltration)		0,45 - 0,1
Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)		0,1 – 0,01
Νανοδιήθηση (Nanofiltration)		0,01 – 0,001
Αντίστροφη Ωσμωση (Reverse Osmosis)		<0,001

**Σχήμα 6-39:** Αρχή λειτουργίας των μεμβρανών Αντίστροφης Ωσμωσης σε σύγκριση με τις άλλες μεμβράνες

Πρόκειται για μία τεχνική φιλτραρίσματος συνεχούς λειτουργίας που χρησιμοποιεί πίεση για τη διέλευση του νερού μέσω των πόρων των μεμβρανών. Τα αιωρούμενα στερεά και τα μόρια των τυχόν ρύπων που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των πόρων συγκρατούνται / παγιδεύονται στην πάνω επιφάνεια των μεμβρανών, αφήνοντας μόνο το καθαρό νερό να διέλθει μέσα από την μεμβράνη (βλ. **Σχήμα 6-40**).



**Σχήμα 6-40:** Μηχανισμός Αντίστροφης Ωσμωσης

Η αντίστροφη ώσμωση παράγει νερό υψηλής καθαρότητας και χρησιμοποιείται κυρίως σε συστήματα πόσιμου νερού, αφαλάτωση θαλασσινού νερού, παραγωγή φαρμάκων, καλλυντικών και επεξεργασία τροφίμων (Panagoroulos et al., 2019).

Γενικώς, η τεχνολογία της αντίστροφης ώσμωσης απαιτεί απλές ηλεκτρομηχανολογικές εγκαταστάσεις που κατά κύριο λόγο αποτελούνται από ένα δίκτυο σωληνώσεων με τα αντίστοιχα αντλητικά συστήματα. Το μόνο χημικό που ενδέχεται να χρησιμοποιηθεί στην αντίστροφη ώσμωση είναι το αντικαθαλατωτικό για την αποφυγή/πρόληψη επικαθίσεων αλάτων στην ενεργό επιφάνεια των μεμβρανών και μόνο εφόσον αυτό κριθεί απαραίτητο για την ορθή λειτουργία των μεμβρανών, π.χ. σε περιπτώσεις αύξησης της πτώσης πίεσης στις μεμβράνες.

Για την εμφάνιση του φαινομένου της αντίστροφης ώσμωσης και τη λειτουργία της μονάδας είναι απαραίτητη η ροή του νερού εντός της διάταξης των μεμβρανών υπό υψηλή πίεση. Την τελευταία εξασφαλίζουν ανοξείδωτες αντλίες υψηλής πίεσης.

Από το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης παράγονται δύο (2) ρεύματα, το κυρίως προϊόν το οποίο είναι το προς διάθεση καθαρό νερό, και το παραπροϊόν το οποίο είναι ένα συμπύκνωμα.

Γενικώς το συμπύκνωμα συνίσταται σε ένα πυκνό διάλυμα με ελαφρά αυξημένες συγκεντρώσεις σε διαλυμένα στερεά και ολικά μέταλλα συγκριτικά με το νερό εισόδου (εκροή φίλτρων) ενώ πρόκειται για ένα παραπροϊόν συνεχόμενης ροής που λαμβάνει χώρα μόνο κατά τη λειτουργία της αντίστροφης ώσμωσης.

Το εξερχόμενο συμπύκνωμα της αντίστροφης ώσμωσης επανακυκλοφορεί στα στάδια της πρωτογενούς και δευτερογενούς επεξεργασίας (προσθήκη υδρασβέστου, καταβύθιση, αερισμός και φίλτραυση) για να γίνει περαιτέρω απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ενώ παράλληλα θα καταβυθίζονται τα άλατα όπως θειικά, ασβέστιου, μαγνήσιου.

### 6.3.2.2 Στάδιο επαναρύθμισης του pH

Μετά από την επεξεργασία με την τεχνολογία της αντίστροφης ώσμωσης, επιτελείται η τελική ρύθμιση του pH καθώς το εξερχόμενο νερό της μπορεί να έχει pH μικρότερο του 6,5. Η ρύθμιση του pH απαιτείται για την πλήρη συμμόρφωση με τα όρια διάθεσης της κείμενης νομοθεσίας (pH = 6 – 8,5).

Η ρύθμιση του pH γίνεται με έγχυση διαλύματος καυστικού νατρίου 50% μέσω δοσομετρικής αντλίας στον αγωγό εξόδου της αντίστροφης ώσμωσης.

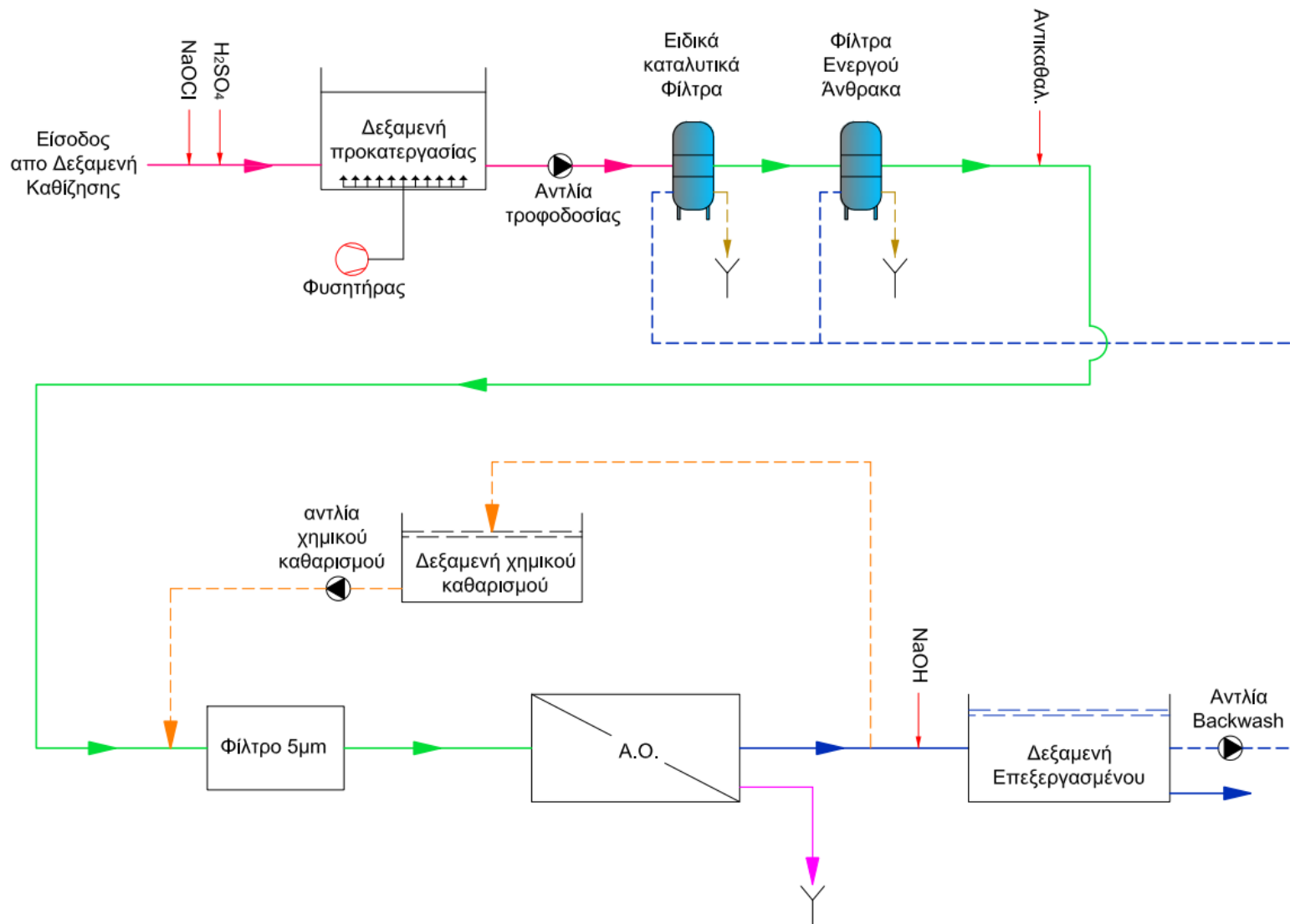
### 6.3.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Στην **Φωτογραφία 6-8** που ακολουθεί απεικονίζεται ο εξοπλισμός της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης ενώ η οθόνη παρακολούθησης των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος ελέγχου και αυτοματισμού της έχουν παρουσιαστεί στην **Φωτογραφία 6-2** μαζί με την πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης. Και σε αυτήν την πιλοτική μονάδα, ο εξοπλισμός εγκαταστάθηκε εντός ανεξάρτητου φορητού μεταλλικού εμπορευματοκιβωτίου (container), δίπλα στο αντίστοιχο επίσης ανεξάρτητο container της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης ώστε να μπορούν να λαμβάνονται ανεξάρτητα αποτελέσματα αξιολόγησης από το εκάστοτε στάδιο επεξεργασίας.



**Φωτογραφία 6-8:** Πιλοτική μονάδα για την πρόσθετη κατεργασία των νερών μεταλλείου - Απεικόνιση του σταδίου της Αντίστροφης Ωσμωσης

**Όσον αφορά τη λειτουργία και το σχεδιασμό** της πιλοτικής μονάδας, χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) δοχεία υψηλής πίεσης, PRO-8-450 της Protec Arisawa (Ισπανία), με 3 μεμβράνες έκαστο. Οι χρησιμοποιούμενες μεμβράνες είναι οι CPA5-MAX της Hydranautics Nitto Denko (Ιαπωνία) με 99,7% αποβολή άλατος εκάστη με 440ft<sup>2</sup> ενεργό επιφάνεια. Οι αντλίες είναι της σειράς Grundfos CRN, από ανοξείδωτο χάλυβα για τα μέρη που έρχονται σε επαφή με υγρά. Το **Σχήμα 6-41** παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της διεργασίας.



Σχήμα 6-41: Διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας πρόσθετης δευτερογενούς και τριτογενούς επεξεργασίας νερών μεταλλείου



**Όσον αφορά τον ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό** της πιλοτικής μονάδας της αντίστροφης ώσμωσης, έχει εγκατασταθεί εντός φορητού μεταλλικού εμπορευματοκιβωτίου διαστάσεων 6x2,5m. Στον **Πίνακα 6-10** που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτικά ο Η/Μ εξοπλισμός της πιλοτικής μονάδας.

**Πίνακας 6-10:** Πίνακας ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου

A/A	Κωδ.	Περιγραφή εξοπλισμού	Ποσό-τητα	Ηλ. Ισχύς kW	Συνολική ισχύς kW	Παρατηρήσεις
1	DP_01	Αντλία Δοσομέτρησης Αντικαθαλατωτικού	1	0,02	0,02	
2	DT_01	Δοχείο Δοσομέτρησης Αντικαθαλατωτικού	1	-		100lt
3	DP_04	Αντλία Δοσομέτρησης NaOH	1	0,02	0,02	
4	DT_04	Δοχείο Δοσομέτρησης NaOH	1	-		100lt
5	BF_01	Σακόφιλτρο	1	-		
6	PT_04 - PT_6	Μεταδότης πίεσης	3	-		Όργανο ελέγχου
7	P_03	Αντλία υψηλής πίεσης	1	15	15	
8	CF_01,CF_02 & CF_03	Φίλτρα φίσυγγας	3	-		
9	CF_04	Φίλτρο φίσυγγας	1	-		
10	PV_01 & PV02	Μεμβρανοθήκες	2	-		8"
11	ΣΔ_05 & ΣΔ_06	Σημεία Δειγματοληψίας	2	-		
12	TV_01 - TV_05	Βανάκια ελέγχου	6	-		Όργανο ελέγχου
13	AT_06	Όργανο μέτρησης Αγωγιμότητας	1	-		Όργανο ελέγχου
14	AT_07	Αισθητήριο μέτρησης pH	1	-		Όργανο ελέγχου
15	P_02	Αντλία CIP	1	2,2	2,2	
16	CIP_TK	Δεξαμενή CIP	1	-		200lt
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ</b>					<b>17,24</b>	

Τέλος, όσον αφορά τις διατάξεις ασφαλείας – αυτοματισμούς και τον κεντρικό πίνακα ελέγχου, ισχύουν όσα έχουν αναφερθεί στην ενότητα 6.2.3 της παρούσας.

### 6.3.4 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Στο στάδιο αυτό δεν γίνεται χρήση άλλων χημικών πέραν του αντικαθαλατωτικού. Η χρήση του αντικαθαλατωτικού έγκειται στην αποφυγή/πρόληψη επικαθίσεων αλάτων στην ενεργό επιφάνεια των μεμβρανών και ενδείκνυται η χρήση του ακόμα και στο πόσιμο νερό.

Η έγχυση του αντικαθαλατωτικού SYRO 205 πραγματοποιείται, αδιαλείπτως, μέσω δοσομετρικής αντλίας στην είσοδο της μονάδας αφαλάτωσης.

### 6.3.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Ισχύουν όσα αναφέρθηκαν στην ενότητα 6.2.5.

### 6.3.6 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ισχύουν όσα αναφέρθηκαν στην ενότητα 6.2.6.

### 6.3.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

#### 6.3.7.1 Μεταλλείο Ολυμπιάδας

##### 6.3.7.1.1 Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας

Η πιλοτική μονάδα για τη διερεύνηση της τριτογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας με αντίστροφη ώσμωση εγκαταστάθηκε πλησίον της λίμνης διαύγασης Νο. 4 των υφιστάμενων εγκαταστάσεων πρωτογενούς κατεργασίας, δίπλα στην πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης (βλ. ενότητα 6.2.7.1.1).

##### 6.3.7.1.2 Αποτελέσματα

Για τον έλεγχο της απόδοσης της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης, ελήφθησαν δείγματα από τα ακόλουθα σημεία:

- ΟΛ - ΣΔ4 - Στην έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Τέλος σταδίου πολυστρωματικής διήθησης – Τροφοδοσία σταδίου αντίστροφης ώσμωσης
- ΟΛ - ΣΔ5 - Στην έξοδο από την μονάδα αντίστροφης ώσμωσης

Η πιλοτική μονάδα αντίστροφης ώσμωσης λειτούργησε την περίοδο 10/2/2021-9/1/2022, ήτοι 334 ημέρες και ελήφθησαν δείγματα 96 φορές από το κύκλωμα για πλήρεις χημικές αναλύσεις.

##### *Ποιοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

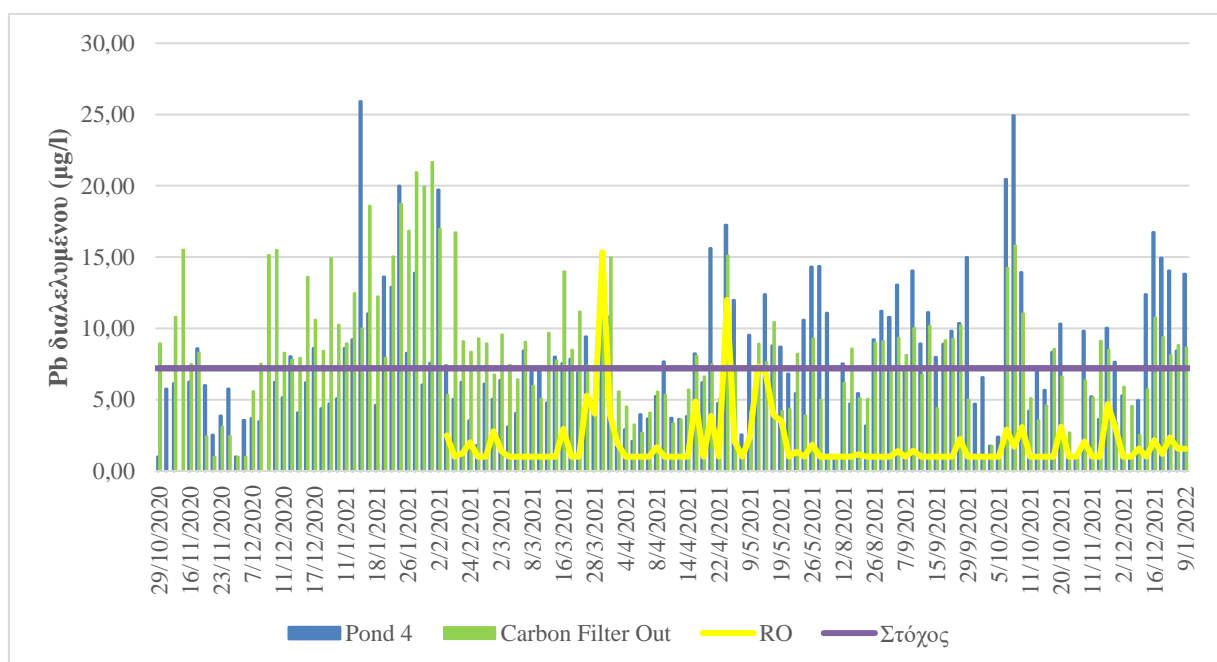
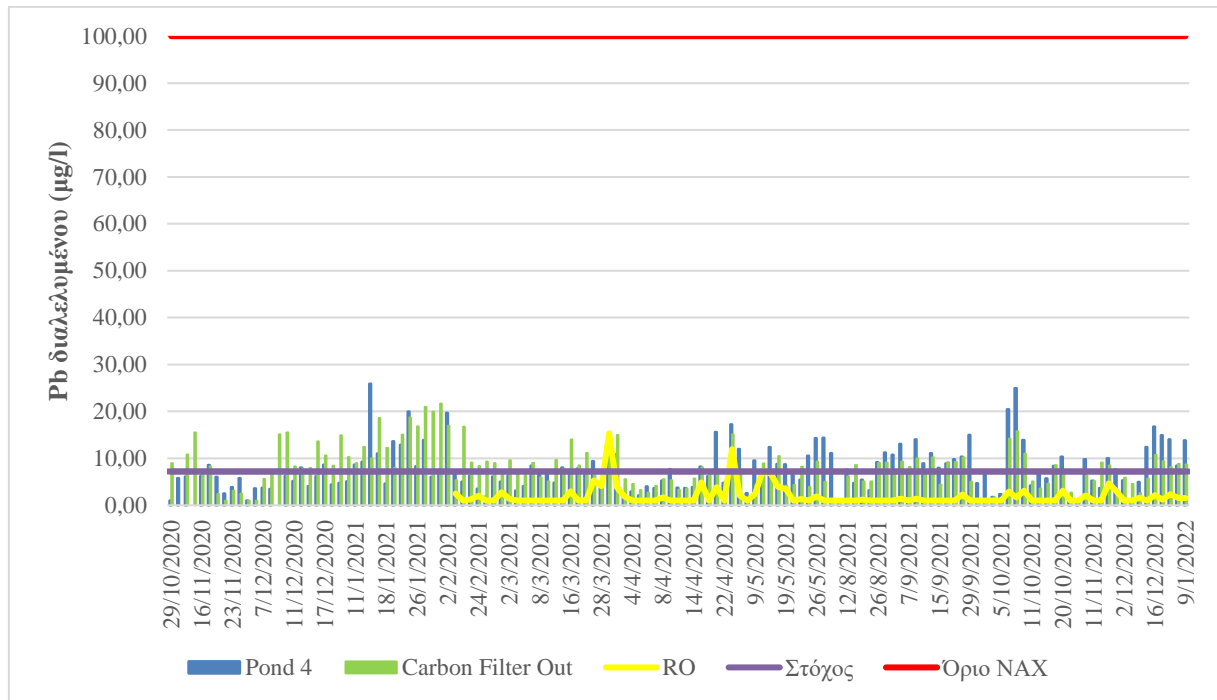
Η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης γινόταν από το τελευταίο στάδιο της πιλοτικής μονάδας δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση, δηλαδή από την έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της οποίας έχουν δοθεί στον **Πίνακα 6-5** (Θέση ΟΛ-ΣΔ4).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία τους στην πιλοτική μονάδα αντίστροφης ώσμωσης δίνονται στον **Πίνακα 6-11** που ακολουθεί (Θέση ΟΛ-ΣΔ5).

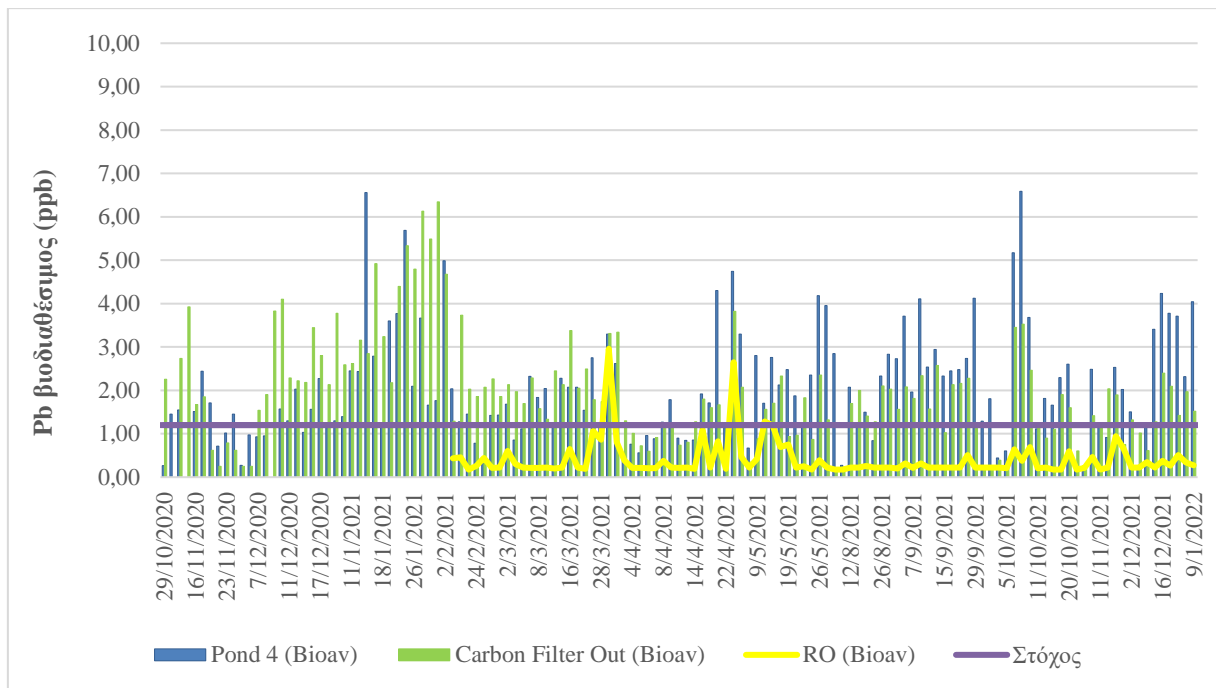
**Πίνακας 6-11:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου. Θέση Παρακολούθησης ΟΛ-ΣΔ5. Περίοδος παρακολούθησης 10/2/2021-9/1/2022

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	96	15,35	1,00	1,98	0,0	3,13
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	96	2,96	0,18	0,41	-	3,13
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	96	70,70	5,00	5,96	-	0,00
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	96	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	96	0,02	0,01	0,01	-	0,00
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	96	0,18	0,05	0,05	0,00	0,00
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	96	22,39	1,00	4,98	-	0,00
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	96	5,00	5,00	5,00	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	96	5,00	1,69	2,85	-	17,71
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	96	69,80	5,00	8,24	-	5,21
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	96	<1	<1	<1	0,00	0,00

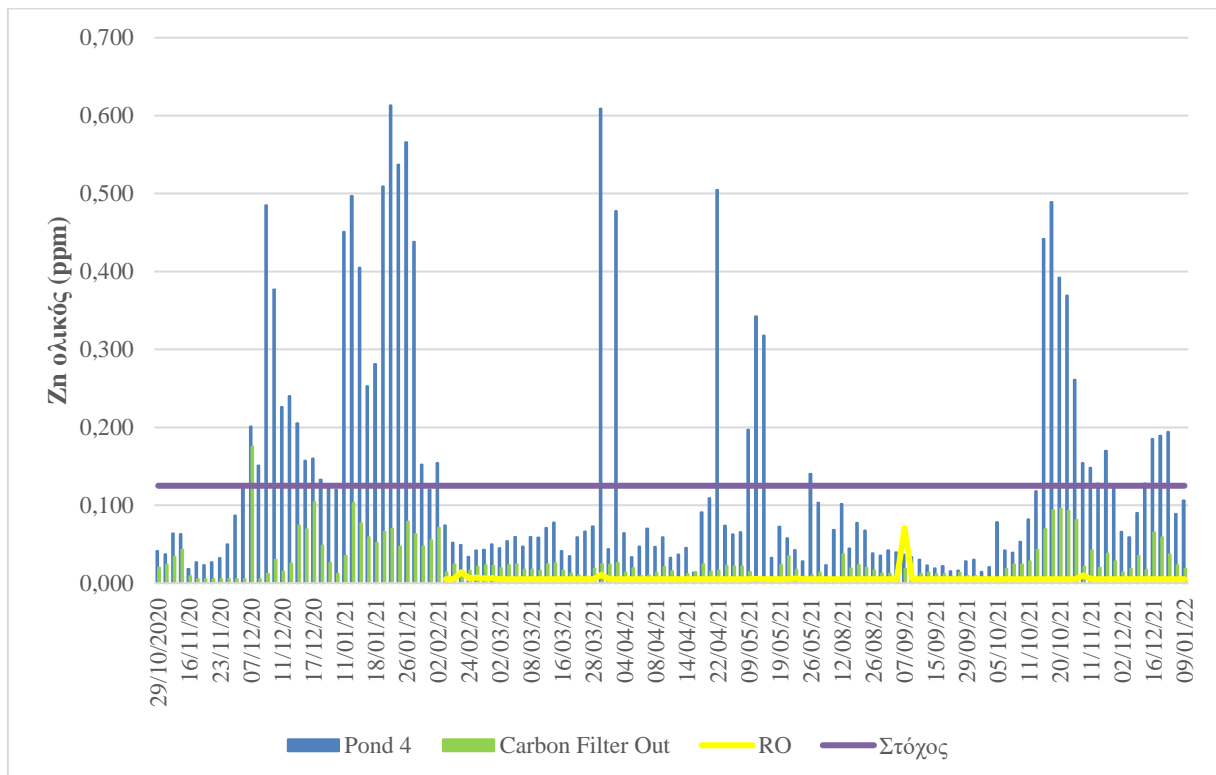
Στα **Σχήματα 6-42 έως 6-51** που ακολουθούν δίνεται συγκεντρωτικά η μεταβολή της συγκέντρωσης των κυριότερων ρυπαντών σε κάθε στάδιο κατεργασίας (πρωτογενούς – δευτερογενούς – τριτογενούς) συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα, με μπλε χρώμα δίνονται οι συγκεντρώσεις στην απορροή της 4<sup>ης</sup> λίμνης διαύγασης της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο, με πράσινο μετά το φίλτρο ενεργού άνθρακα της δευτερογενούς κατεργασίας και με κίτρινο μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση. Στα ίδια Σχήματα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι τιμές στόχοι των επιφανειακών αποδεκτών για κάθε ρυπαντή οι οποίες παρουσιάζονται με μωβ γραμμή καθώς και για όσους ρυπαντές υπάρχουν, οι αντίστοιχες οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής (NAX) με κόκκινη γραμμή.



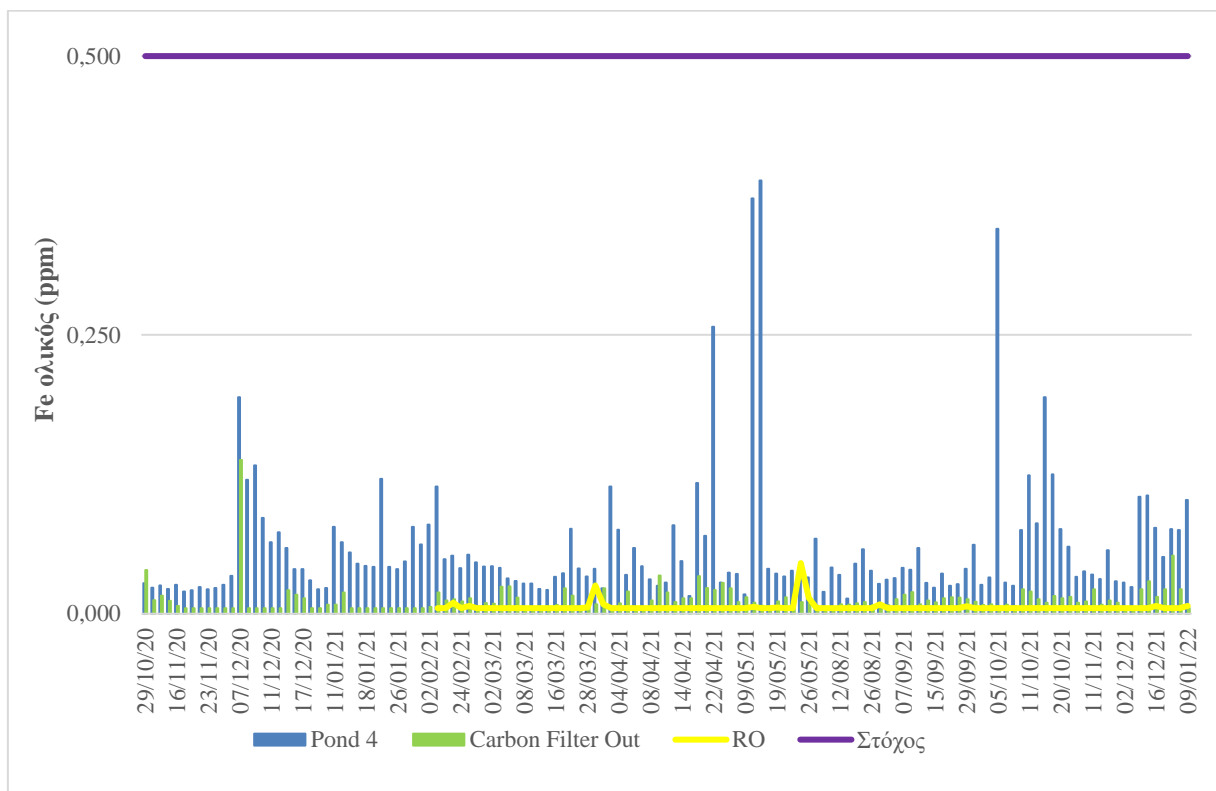
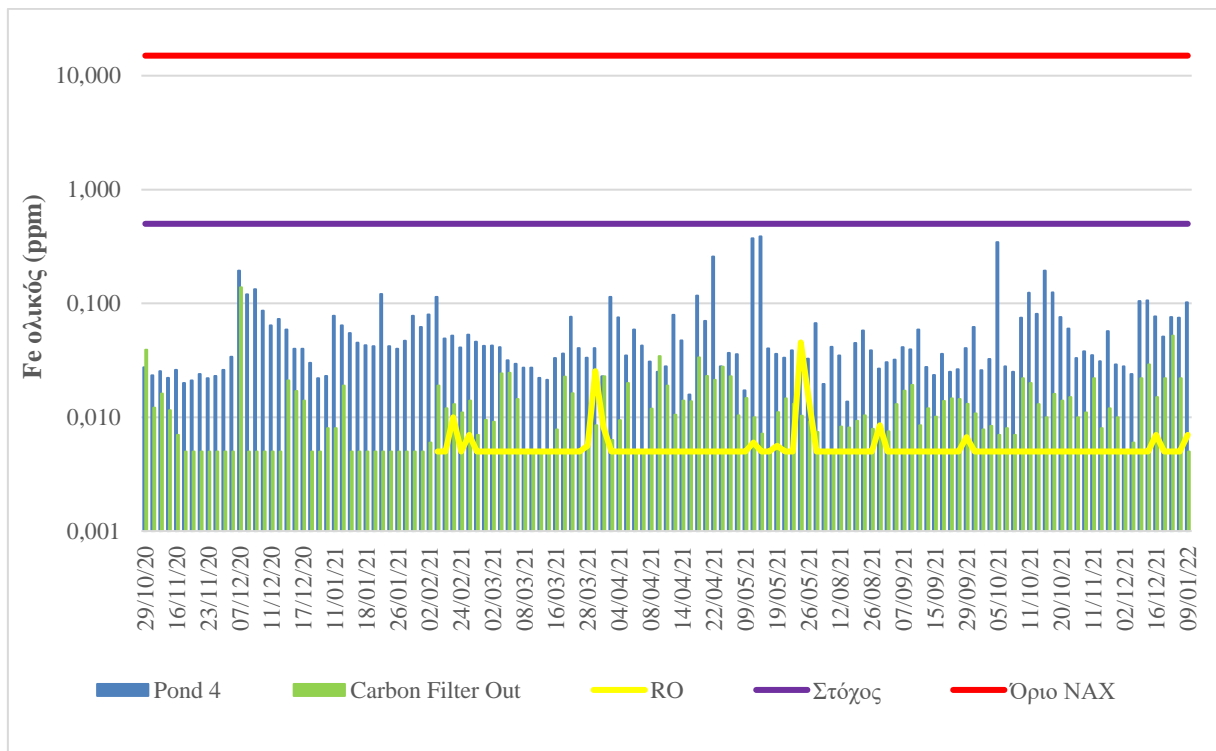
**Σχήμα 6-42:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



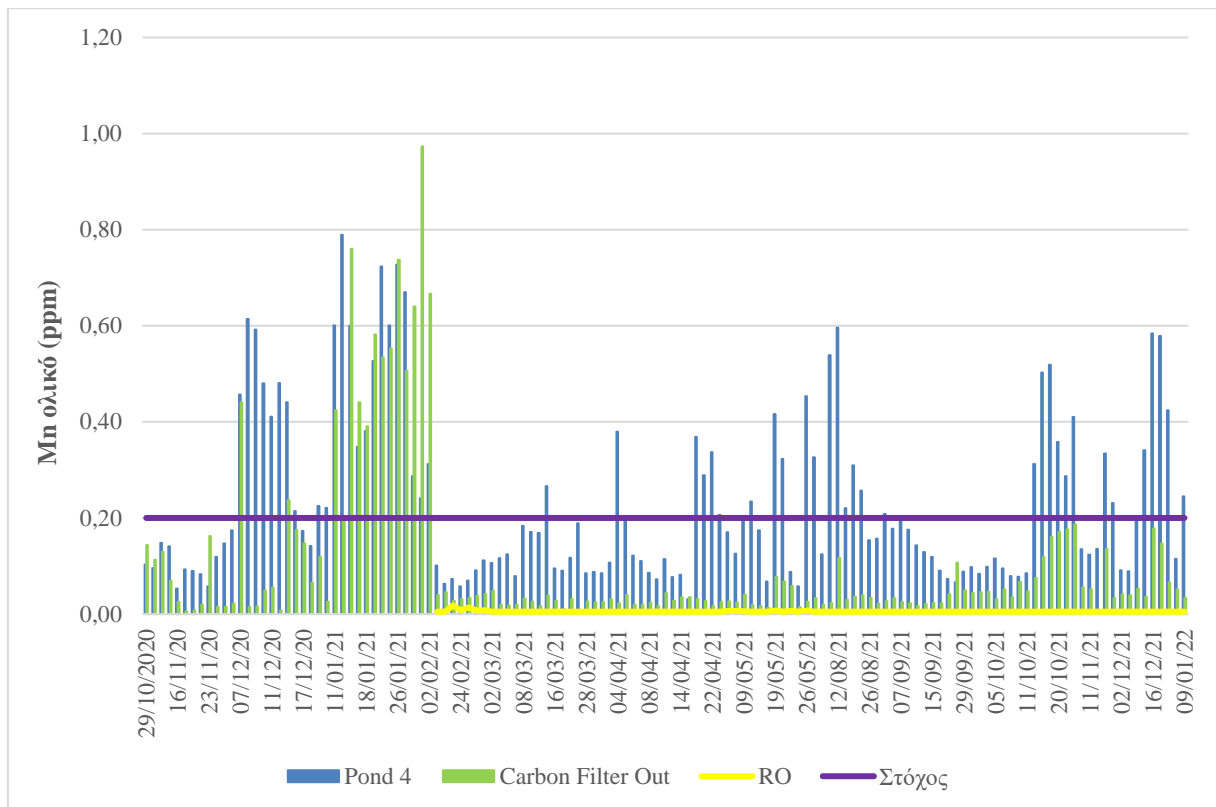
**Σχήμα 6-43:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου (Pb<sub>βιοδιαθέσιμο</sub>) συναρτήσει του χρόνου



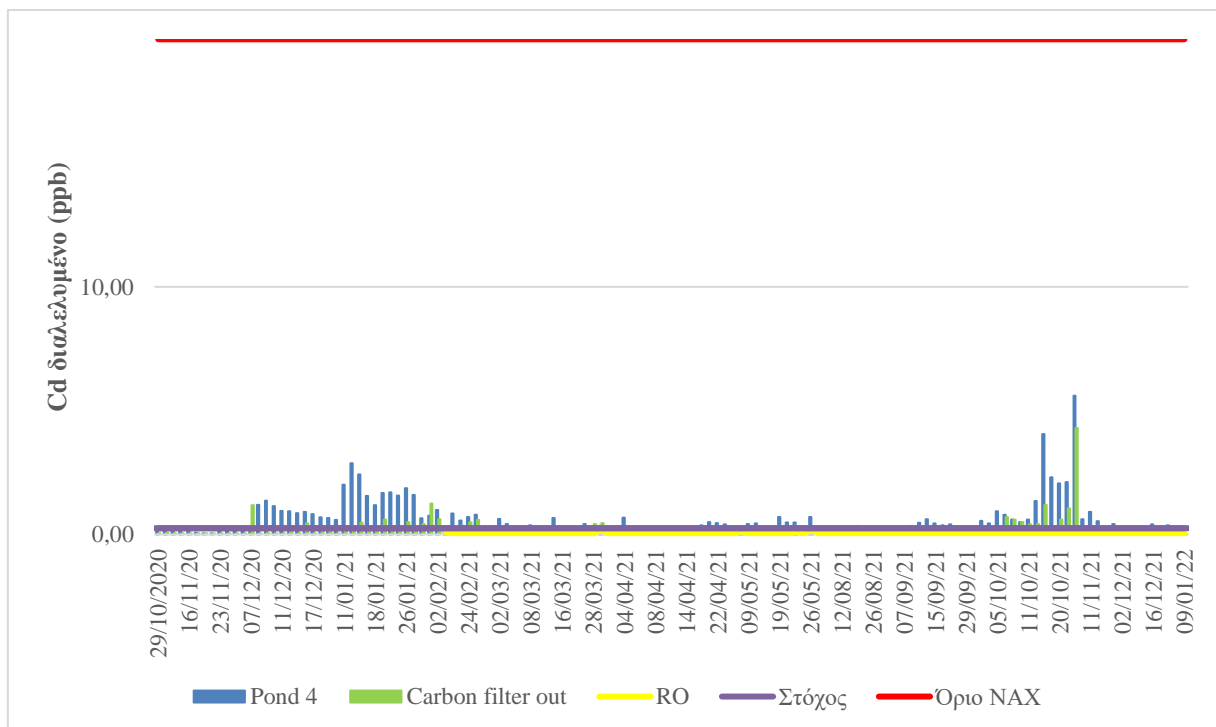
**Σχήμα 6-44:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου (Zn<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου

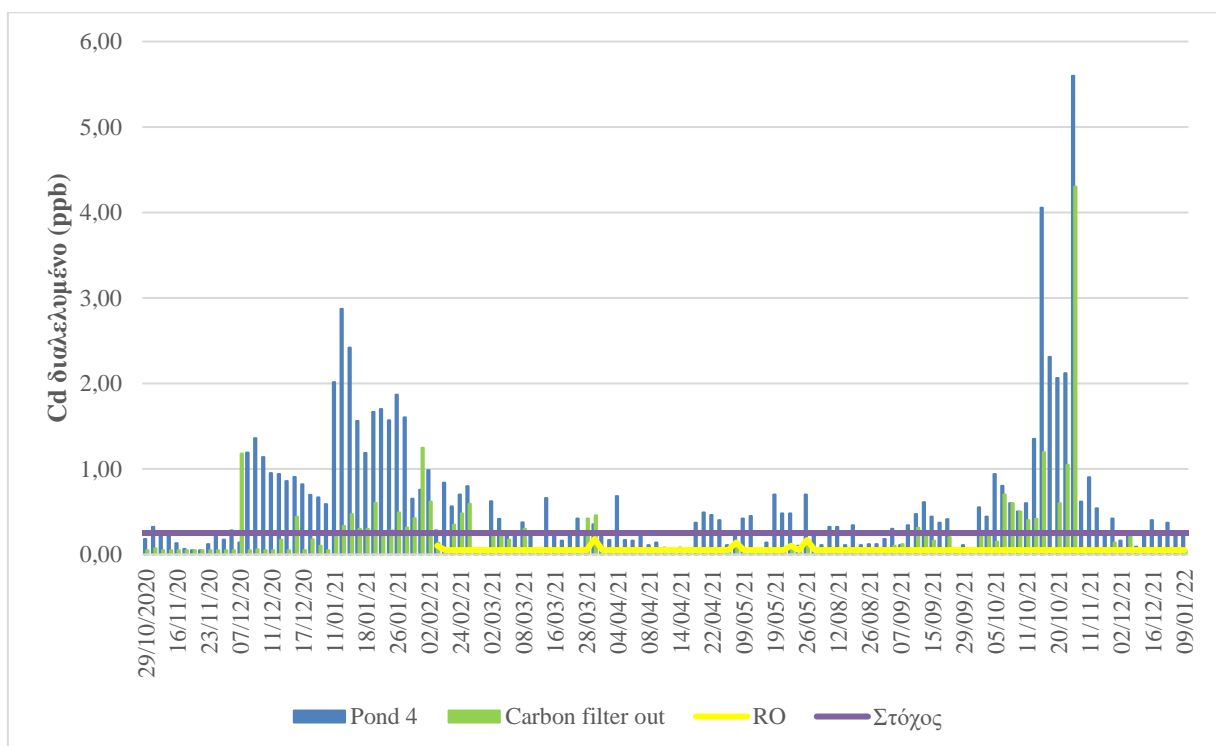
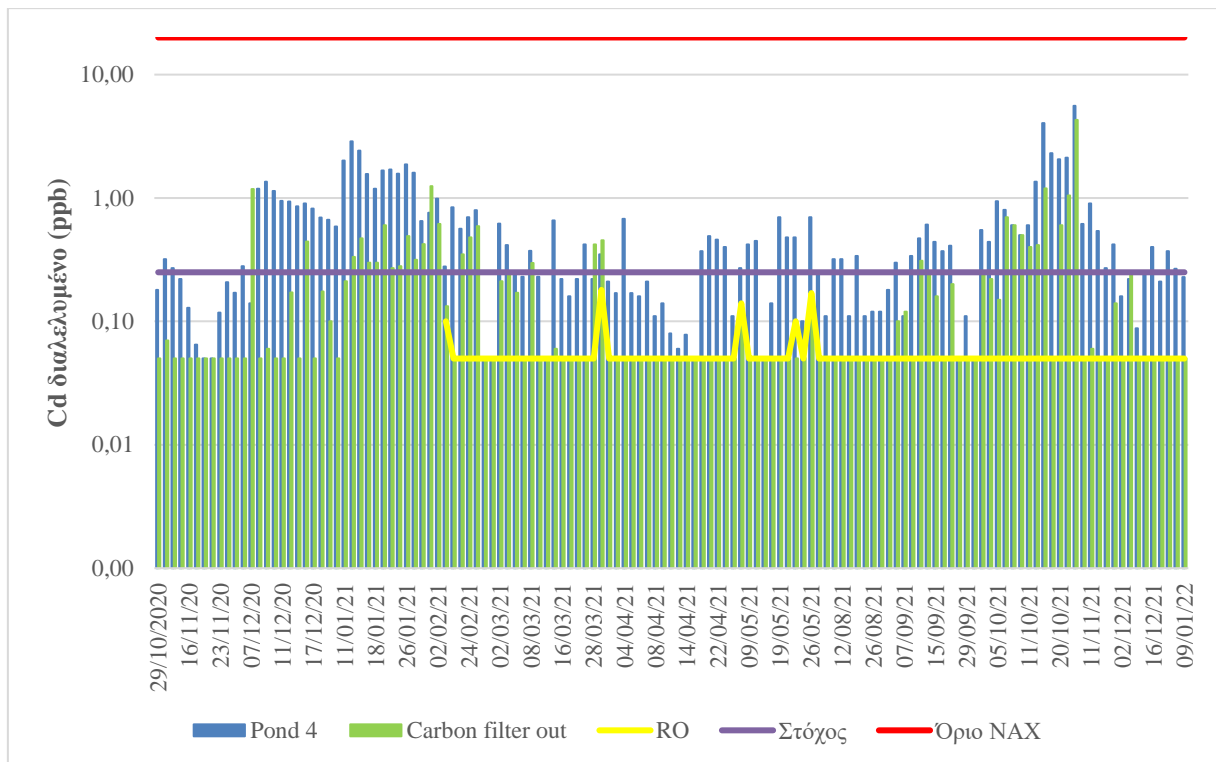


**Σχήμα 6-45:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικό}$ ) συναρτήσεως του χρόνου



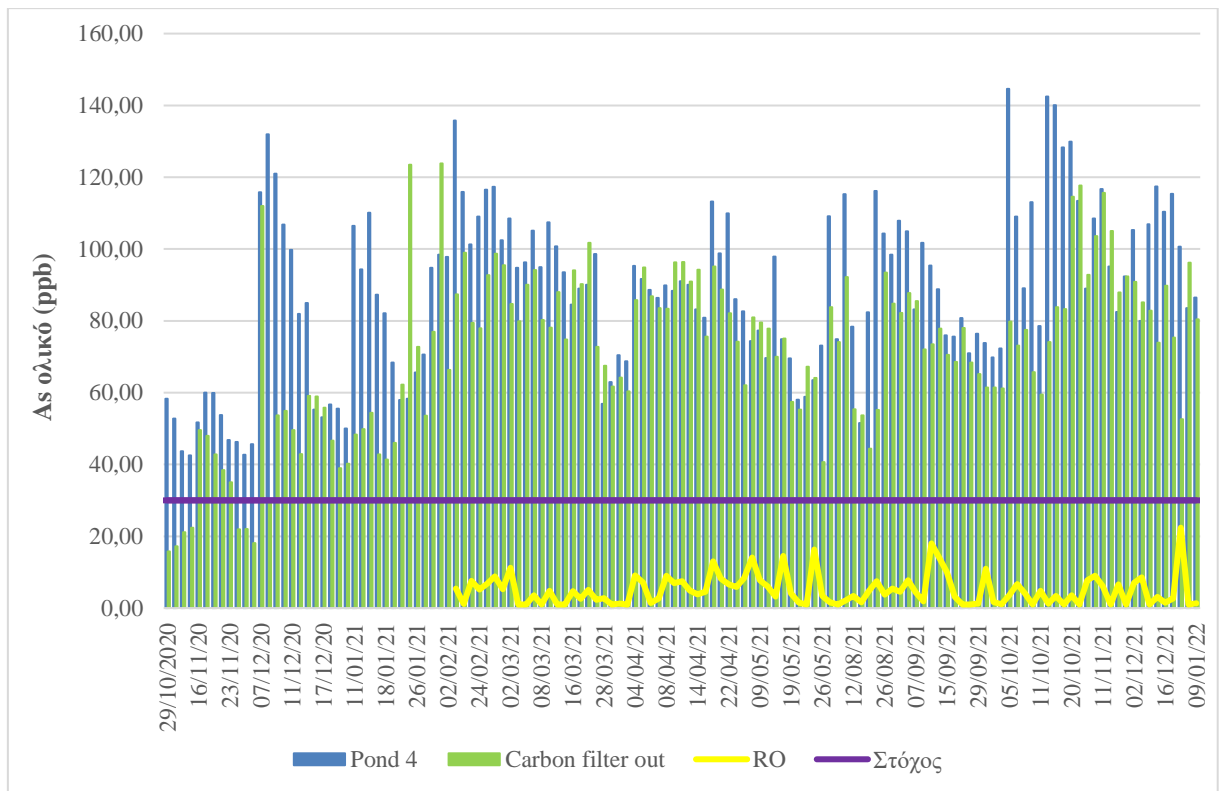
**Σχήμα 6-46:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου (Μn<sub>ολικό</sub>) συναρτήσει του χρόνου



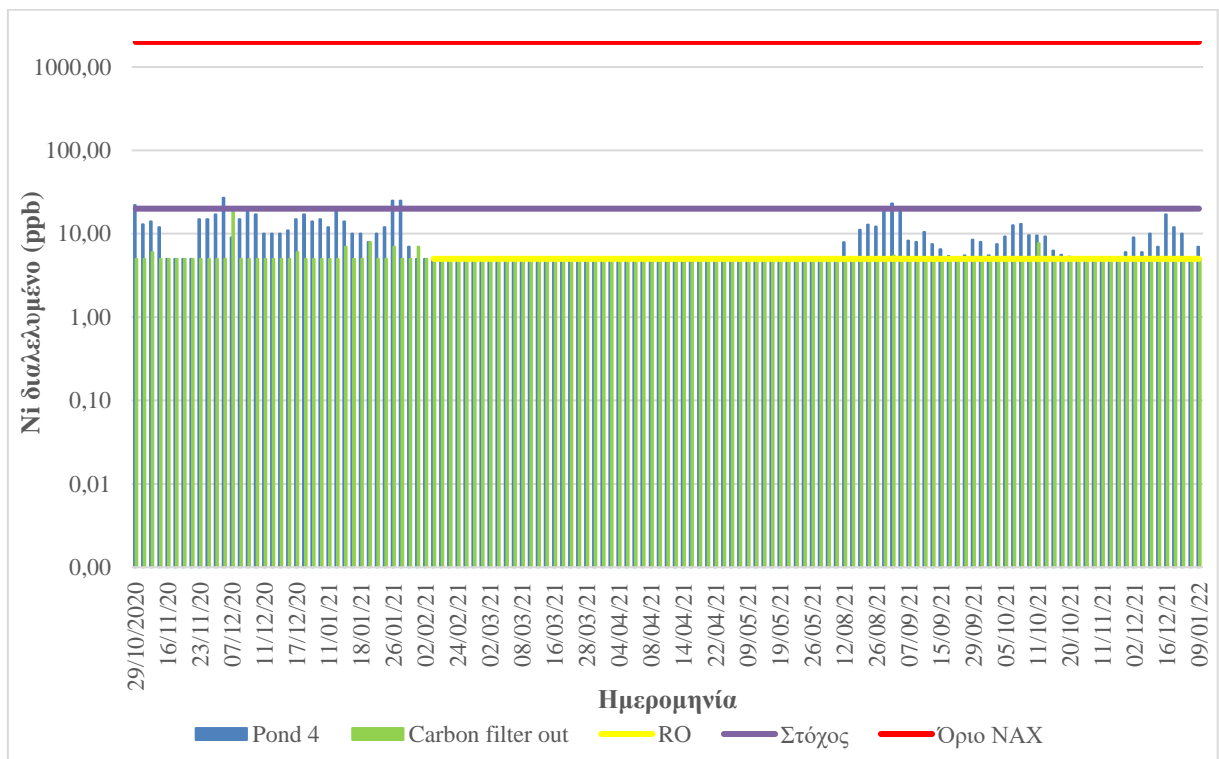


**Σχήμα 6-47:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου

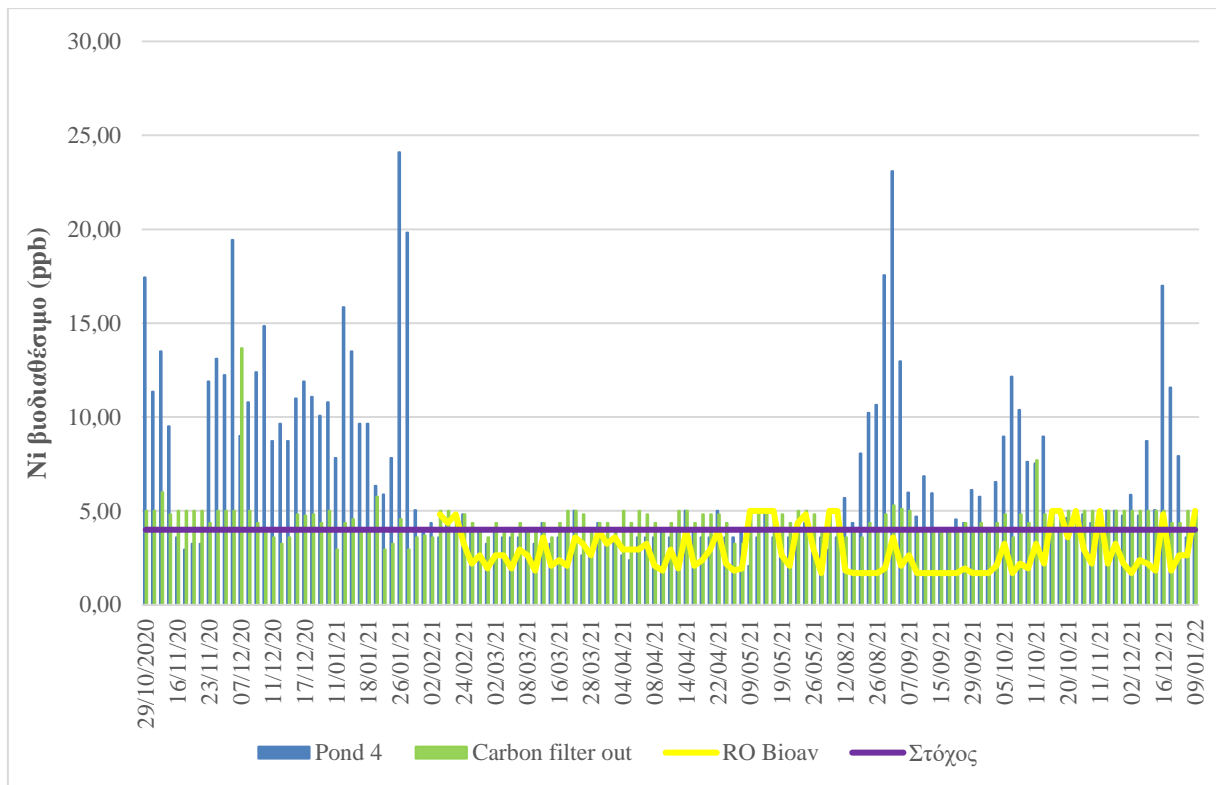




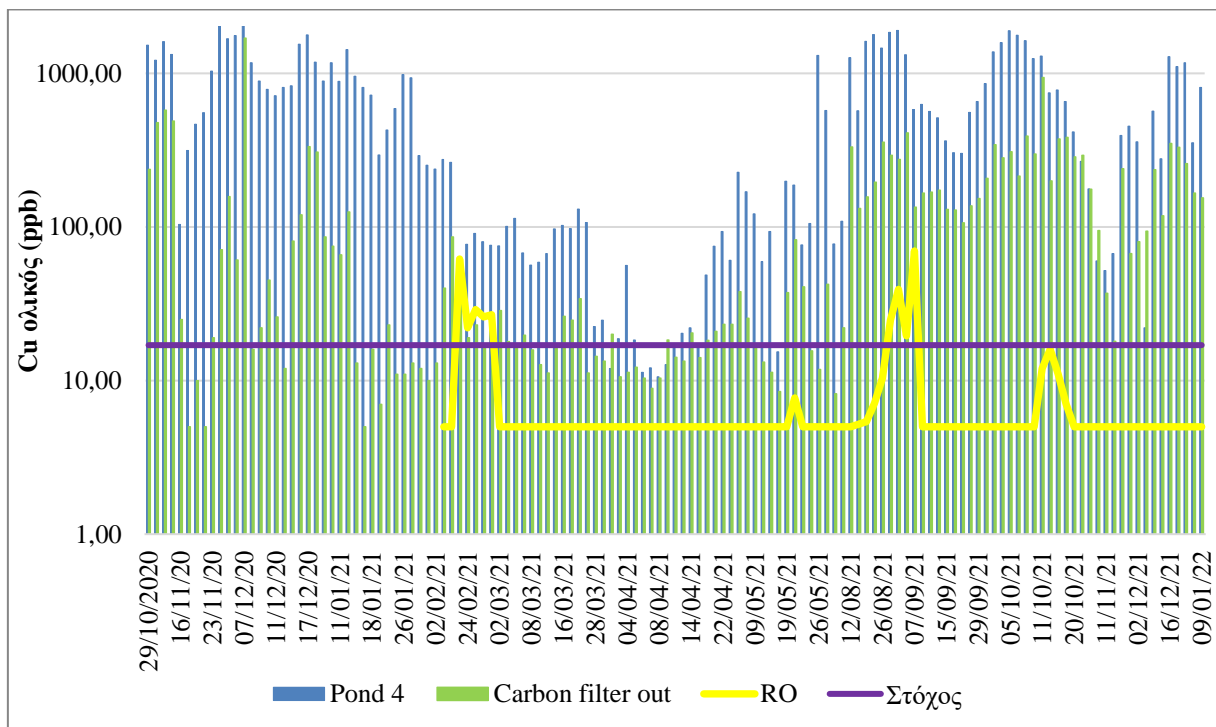
**Σχήμα 6-48:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-49:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-50:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου ( $Ni_{\betaιοδιαθέσιμο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-51:** Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου

### *Ποσοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Ο βαθμός ανάκτησης του σταδίου αντίστροφης ώσμωσης υπολογίστηκε από μετρήσεις στο 75%, δηλαδή για την επεξεργασία 204,3 m<sup>3</sup>/day (έξοδος σταδίου πολυστρωματικής διήθησης) εκρέουν στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης 160 m<sup>3</sup>/day ενώ η ημερήσια ποσότητα απόρριψης του συμπυκνώματος είναι 51 m<sup>3</sup>/day.

### *Παραπροϊόντα και διάθεση αυτών*

Κατά τη λειτουργία της πιλοτικής μονάδας προκύπτει ως παραπροϊόν στο στάδιο πολυστρωματικής διήθησης, το backwash (ξέπλυμα φίλτρων) που είναι ένα υδατικό διάλυμα σχετικά αυξημένης περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, απαλλαγμένο από οργανικά φορτία και μικροβιολογικούς ρύπους καθώς προηγείται χλωρίωση στο στάδιο προκατεργασίας.

Λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα της παραγωγικής διαδικασίας των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων της Ολυμπιάδας, το backwash του σταδίου φίλτρανσης θα μπορούσε να προσδιοριστεί ως ένα πυκνό διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης ολικών και διαλυμένων στερεών ουσιών, που φέρει στη σύσταση του τα υπολείμματα της επεξεργασίας των νερών μεταλλείου και τα οποία χαρακτηρίζονται στην ΚΥΑ ΕΠΟ 201745/26.7.2011 και στην επικαιροποίησή της ΑΕΠΟ ΔΠΠΑ/45799/3126/27.4.2023 ως «ιλύς καθίζησης νερών μεταλλείου» και φέρουν τον κωδικό ΕΚΑ 01 03 07\*. Σύμφωνα με την ΑΕΠΟ προβλέπονται τα ακόλουθα για τη διαχείριση του αποβλήτου με κωδικό ΕΚΑ 010307\* «Η ιλύς που θα συλλέγεται στις δεξαμενές διαύγασης των νερών μεταλλείου, να τροφοδοτείται στο κύκλωμα επίπλευσης ώστε να μην αποτελεί στερεό απόβλητο προς διάθεση. Στις περιπτώσεις που δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί η παραπάνω διεργασία, η ιλύς να αφυγραίνεται και να μεταφέρεται προς διάθεση στην εγκατάσταση διαχείρισης εξορυκτικών αποβλήτων Κοκκινόλακκα».

Επίσης ως παραπροϊόν προκύπτει το συμπύκνωμα στο στάδιο της Αντίστροφης Ωσμωσης, που αντιθέτως με το στάδιο Φίλτρανσης είναι ένα υδατικό διάλυμα που η ολική και «εν διαλύσει» συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι ανύπαρκτη και ως εκ τούτου δύναται να ανακυκλώνεται στο σύστημα πρωτογενούς κατεργασίας / λίμνες διαύγασης νερών μεταλλείου.

### **6.3.7.1.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα**

Στην συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της - σε πιλοτική κλίμακα - διαδοχικής κατεργασίας των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας με αντίστροφη ώσμωση μετά από πολυστρωματική διήθηση. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται για κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Ειδικότερα:

#### **✚ Pb διαλελυμένος**

Όσον αφορά τον **διαλελυμένο μόλυβδο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 100 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 7,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του εν διαλύσει μολύβδου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά την κατεργασία και με αντίστροφη ώσμωση (τελική απορροή πιλοτικής μονάδας τριτογενούς κατεργασίας) ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,98 ppb (βλ. Πίνακα 6-11). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 3%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει μολύβδου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 74,9%.

#### **✚ Pb βιοδιαθέσιμος**

Όσον αφορά τον **βιοδιαθέσιμο μόλυβδο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 1,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,41 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 3%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 80,3%.

#### **Zn ολικό**

Όσον αφορά τον **ολικό ψευδάργυρο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 125 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού ψευδαργύρου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,96 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή οι υπερβάσεις ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού ψευδαργύρου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 95,6%.

#### **Fe ολικός**

Όσον αφορά τον **ολικό σίδηρο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 15 mg/l και δεν υφίσταται τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,5 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX)..

Η μέση συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή τα 0,01 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού σιδήρου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 89,9%.

#### **Mn ολικό**

Όσον αφορά το **ολικό μαγγάνιο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων ούτε τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,2 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η μέση συγκέντρωση του ολικού μαγγανίου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,01 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού μαγγανίου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 97,7%.

#### **Cd διαλελυμένο**

Όσον αφορά το **διαλελυμένο κάδμιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 20 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,25 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του εν διαλύσει καδμίου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε στα 0,05 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει καδμίου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 91,0%.

#### ✚ As ολικό

Όσον αφορά το **ολικό αρσενικό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 30 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού αρσενικού στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 4,98 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού αρσενικού μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 94,3 %.

#### ✚ Ni διαλελυμένο

Όσον αφορά το **διαλελυμένο νικέλιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 2000 µg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 20 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του εν διαλύσει νικελίου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,00 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει νικελίου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 41,3%.

#### ✚ Ni βιοδιαθέσιμο

Όσον αφορά το **βιοδιαθέσιμο νικέλιο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 4 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου νικελίου στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 2,85 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 18%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 57,8%.

#### ✚ Cu ολικό

Όσον αφορά τον **ολικό χαλκό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 26 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του ολικού χαλκού στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 8,24 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ήταν μόλις 5%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού χαλκού μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας ήταν 98,6%.

#### ✚ TSS (αιωρούμενα στερεά)

Τέλος, όσον αφορά τα **αιωρούμενα στερεά**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 40 mg/l, η οποία αποτελεί και τιμή στόχος της παρούσας μελέτης.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στα νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας μετά και την αντίστροφη ώσμωση μετρήθηκε συστηματικά <1 ppm το οποίο σημαίνει ότι παραμένει **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης των αιωρούμενων στερεών στο στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης στην πιλοτική μονάδα Ολυμπιάδας ήταν τουλάχιστον 75,7%<sup>6</sup>.

### **6.3.7.2 Μεταλλείο Μαύρων Πετρών**

#### **6.3.7.2.1 Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας**

Η πιλοτική μονάδα για την διερεύνηση της τριτογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών με αντίστροφη ώσμωση εγκαταστάθηκε πλησίον της δεξαμενής επεξεργασμένου νερού T12 των υφιστάμενων εγκαταστάσεων πρωτογενούς κατεργασίας, δίπλα στην πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης (βλ. ενότητα 6.2.7.2.1).

#### **6.3.7.2.2 Αποτελέσματα**

Για τον έλεγχο της απόδοσης της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης, ελήφθησαν δείγματα από τα ακόλουθα σημεία:

- ΜΠ – ΣΔ4 - Στην έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Τέλος σταδίου πολυστρωματικής διήθησης – Τροφοδοσία σταδίου αντίστροφης ώσμωσης
- ΜΠ – ΣΔ5 - Στην έξοδο από την μονάδα αντιστροφής ώσμωσης
- ΜΠ – ΣΔ6 - Στην απόρριψη του συμπυκνώματος της μονάδας αντιστροφής ώσμωσης

Η πιλοτική μονάδα αντίστροφης ώσμωσης λειτούργησε την περίοδο 28/4/2016-15/6/2018, ήτοι 779 ημέρες, και έγιναν έως και 111 δειγματοληψίες των παραπάνω σημείων για πλήρεις χημικές αναλύσεις.

#### *Ποιοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης γινόταν από την έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της οποίας έχουν δοθεί στον **Πίνακα 6-7** (Θέση ΜΠ-ΣΔ4).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία τους στην Πιλοτική Μονάδα αντίστροφης ώσμωσης δίνονται στον **Πίνακα 6-12** που ακολουθεί (Θέση ΜΠ-ΣΔ5).

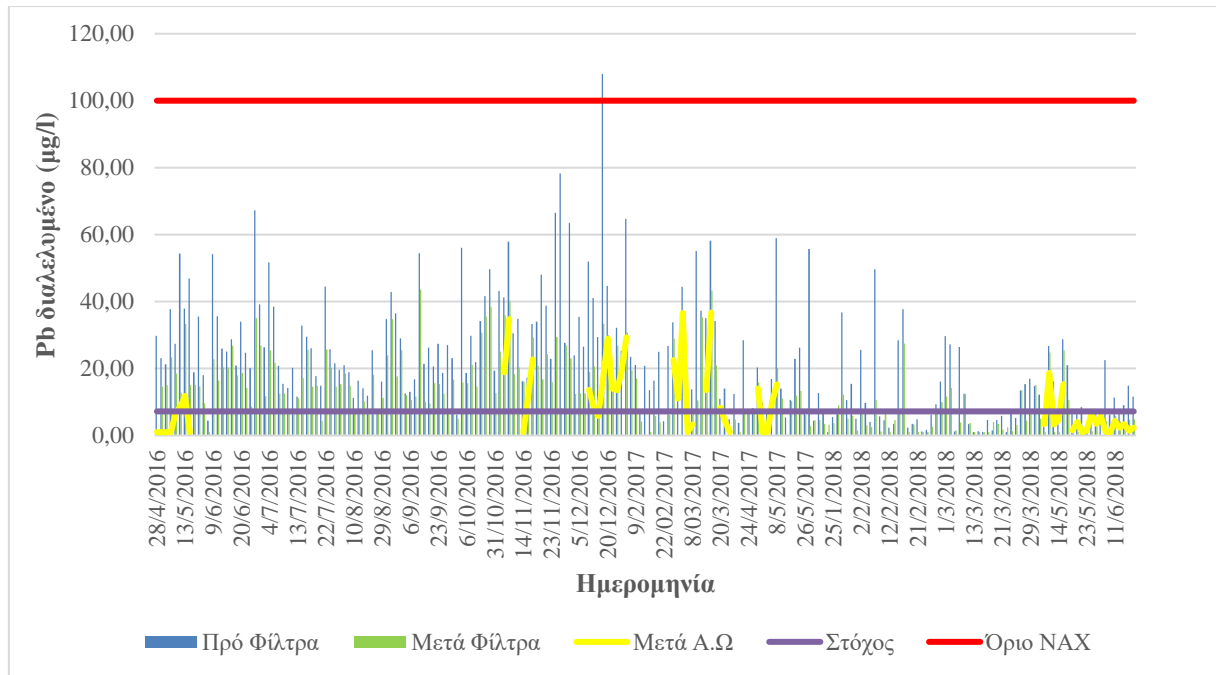
---

<sup>6</sup> Κατά την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με το μισό της τιμής του ορίου ανίχνευσης.

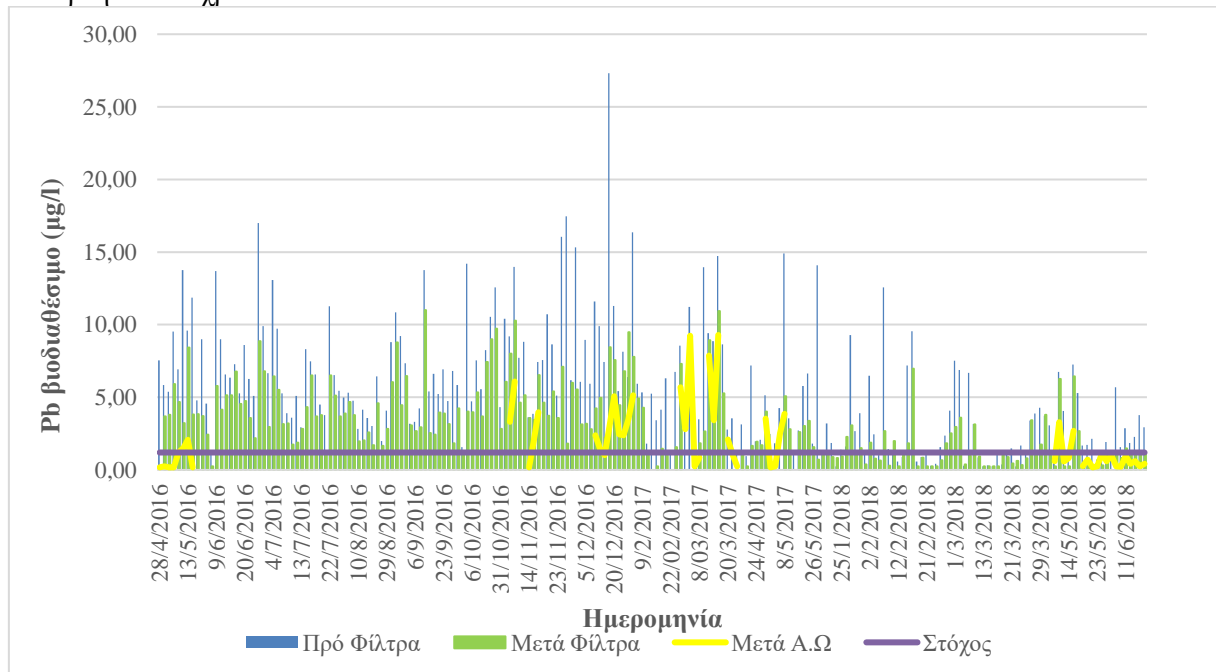
**Πίνακας 6-12:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης όσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου. Θέση Παρακολούθησης ΜΠ-ΣΔ5. Περίοδος παρακολούθησης 28/4/2016-15/6/2018

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	62	36,73	1,00	9,21	0,0	42,42
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	62	9,29	0,18	1,96	-	47,62
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	52	15,70	<5	5,56	-	0,00
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	45	0,01	<0,005	0,01	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	55	0,01	<0,005	0,01	-	0,00
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	37	0,15	<0,05	0,06	0,00	0,00
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	43	7,60	<1,00	2,12	-	0,00
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	110	<5,00	<5,00	<5,00	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	110	<3,96	<3,96	<3,96	-	0,00
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	23 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 42 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (>50 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	50	111	14,3	<5	5,22	-	0,00
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	111	10,70	<5	5,05	-	0,00
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	111	107,00	<1	3,68	1,80	1,80

Στα Σχήματα 6-52 έως 6-63 που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των κυριότερων ρυπαντών σε κάθε στάδιο κατεργασίας (πρωτογενές – δευτερογενές – τριτογενές) συναρτήσει του χρόνου. Με μπλε χρώμα δίνονται οι συγκεντρώσεις στην εκροή της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο, με πράσινο μετά το φίλτρο ενεργού άνθρακα της δευτερογενούς κατεργασίας και με κίτρινο μετά την αντίστροφη ώσμωση της τριτογενούς κατεργασίας. Στα ίδια Σχήματα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι τιμές στόχου των επιφανειακών αποδεκτών για κάθε ρυπαντή οι οποίες παρουσιάζονται με μωβ γραμμή καθώς και για όσους ρυπαντές υπάρχουν, οι αντίστοιχες οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ με κόκκινη γραμμή.

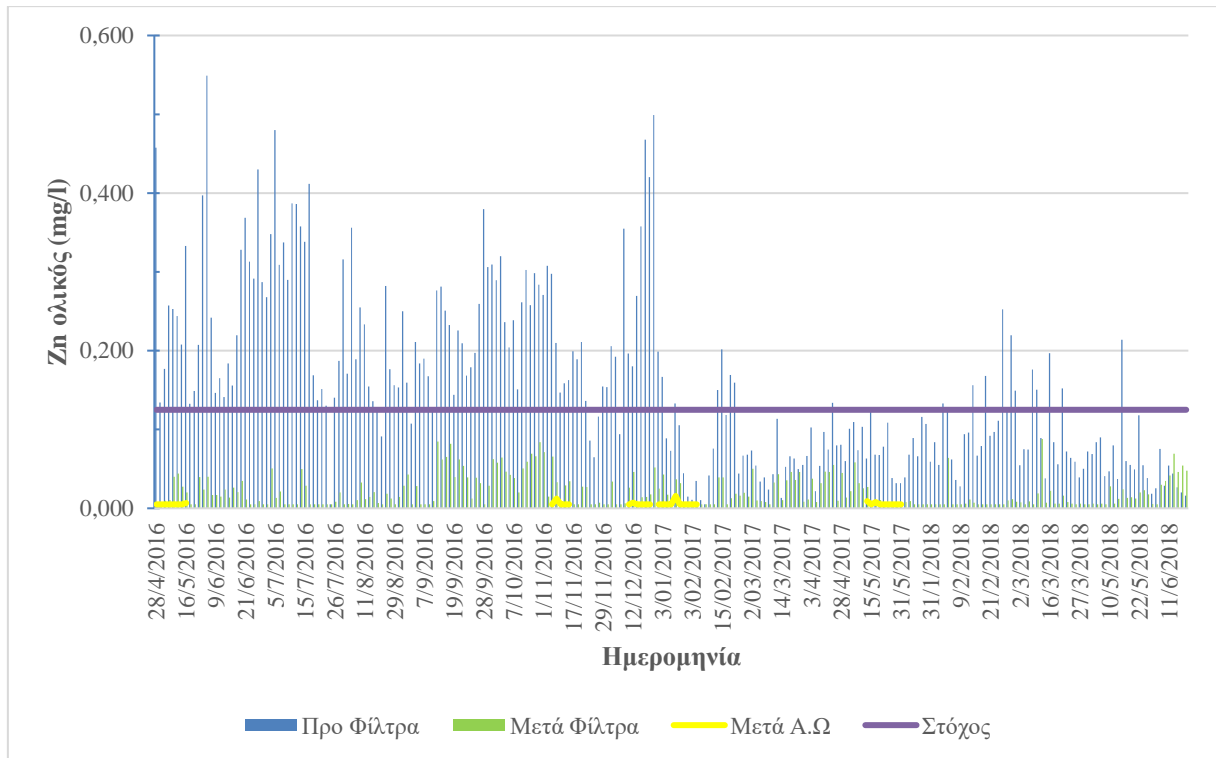


**Σχήμα 6-52:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου

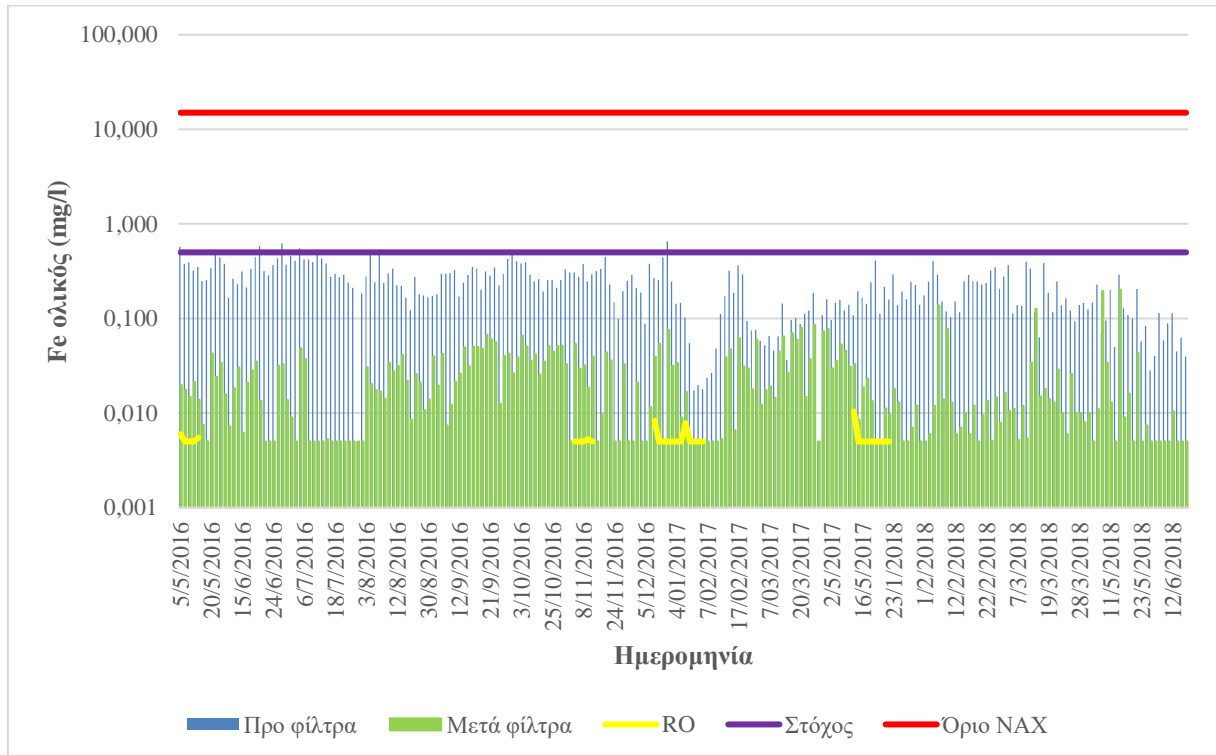


**Σχήμα 6-53:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου

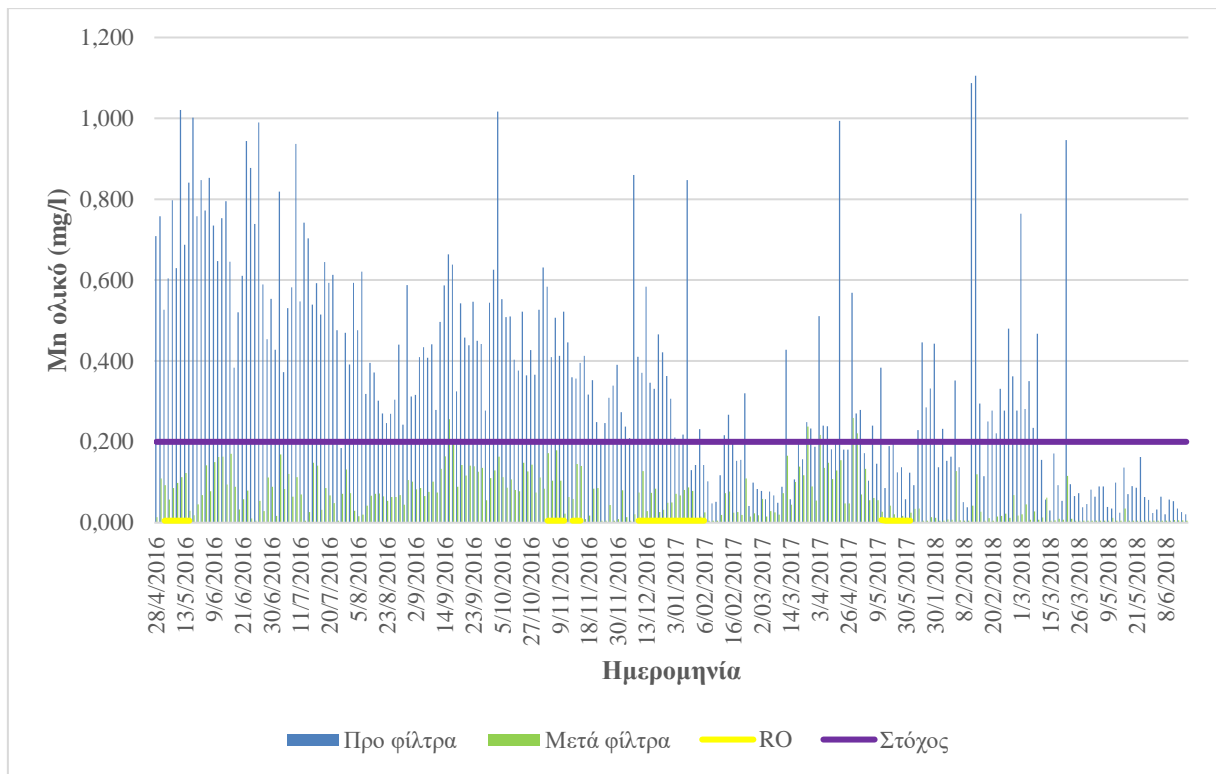




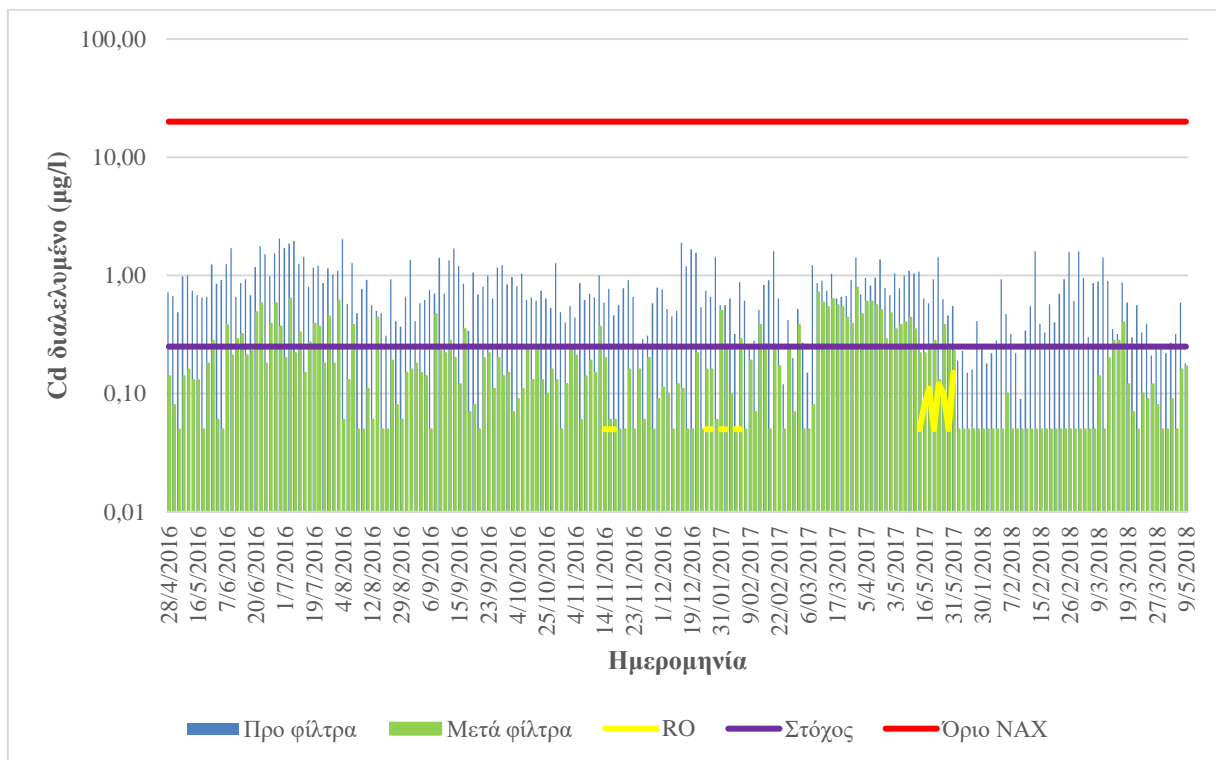
**Σχήμα 6-54:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



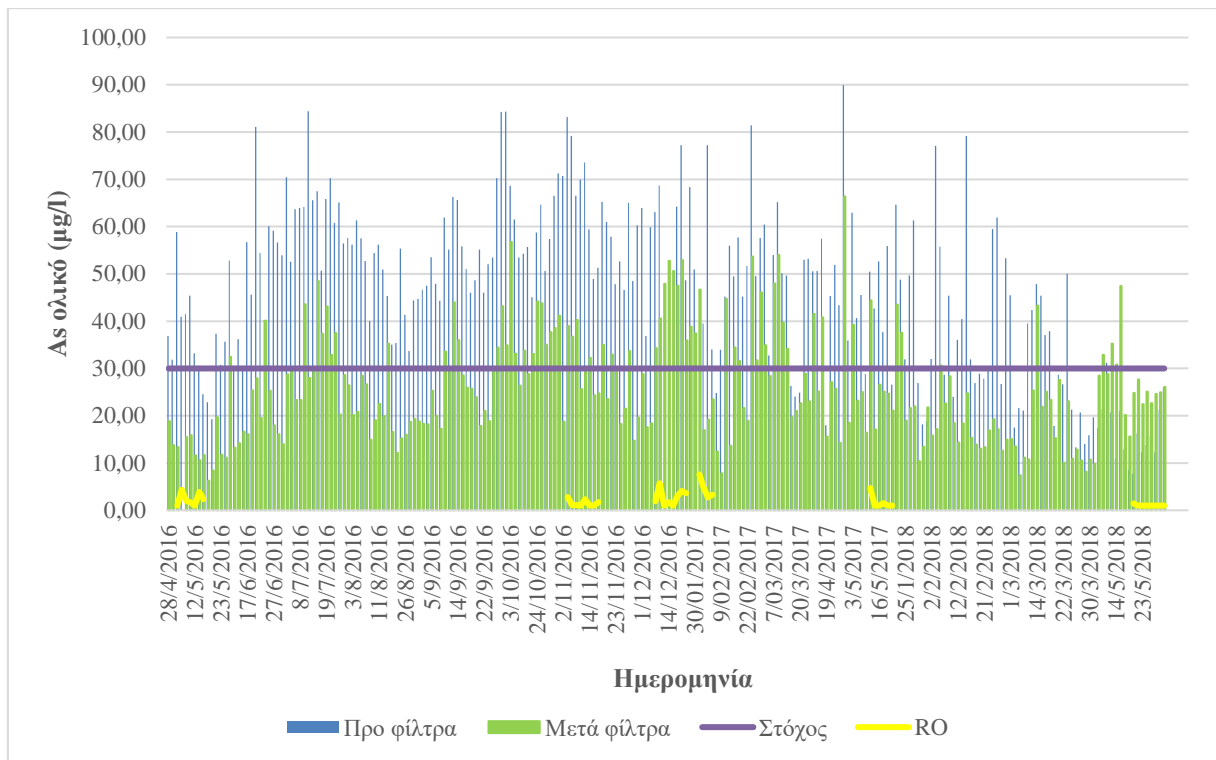
**Σχήμα 6-55:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



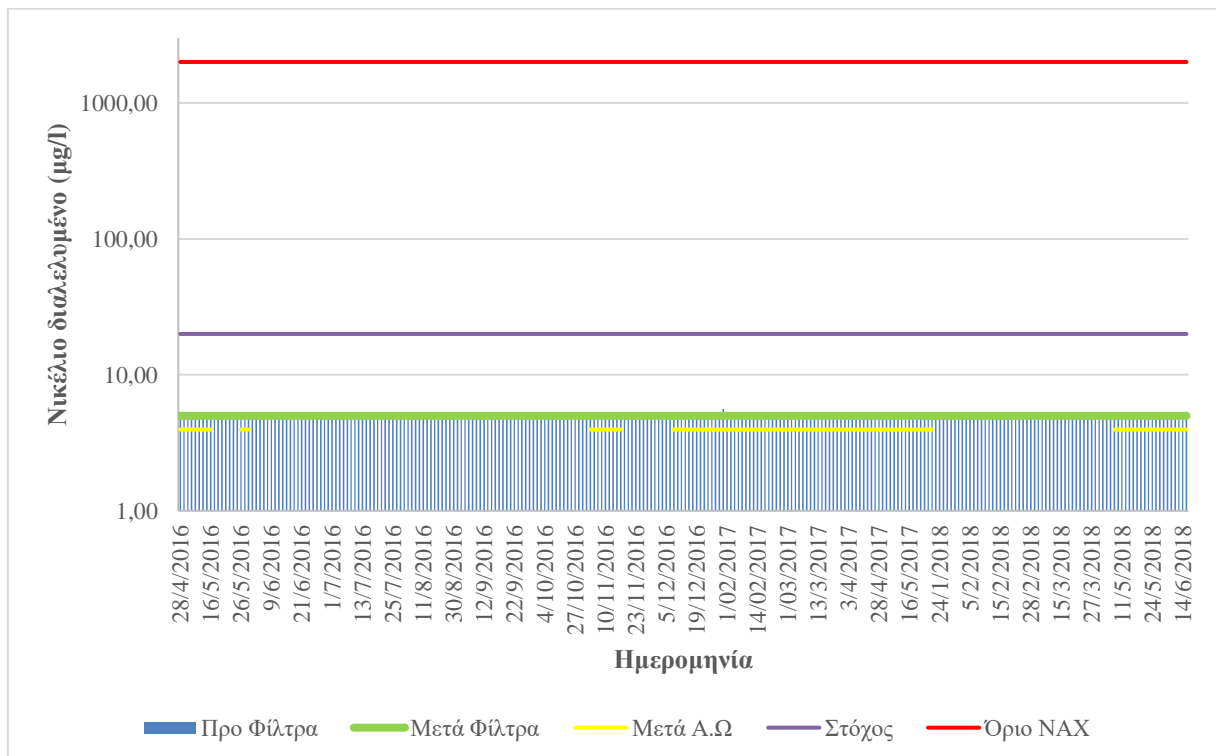
**Σχήμα 6-56:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



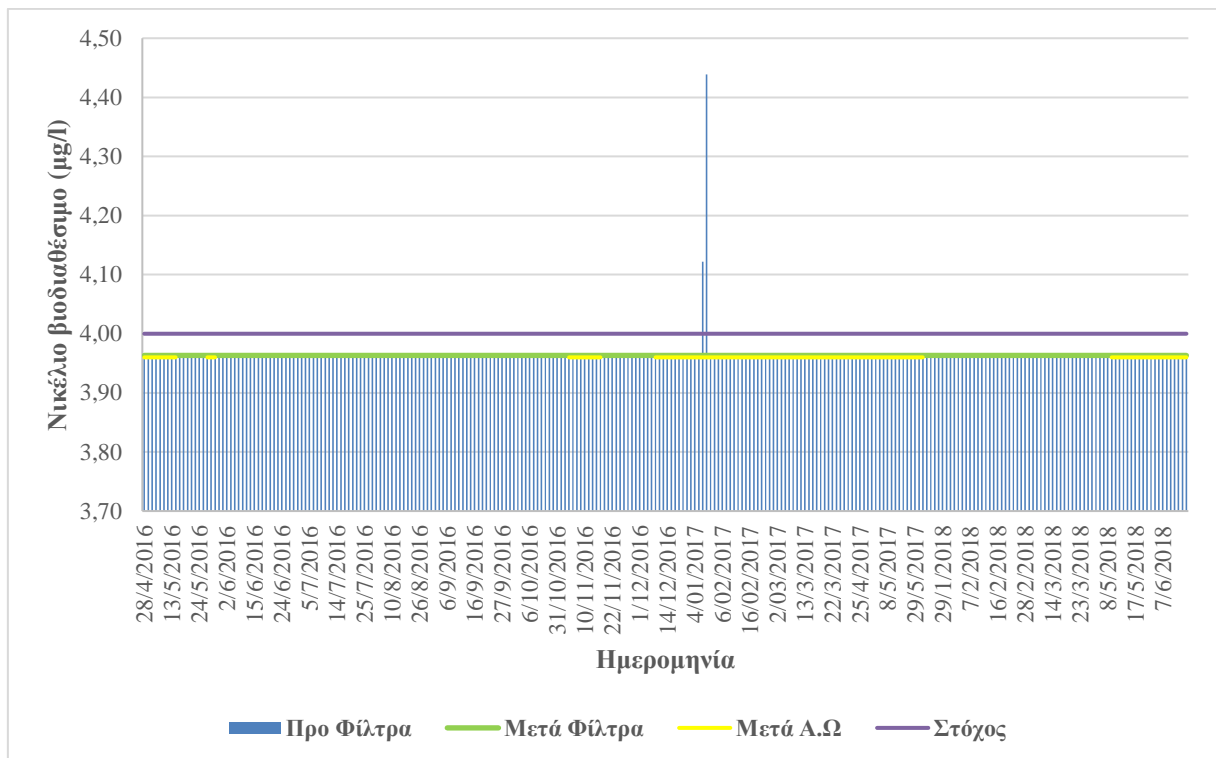
**Σχήμα 6-57:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



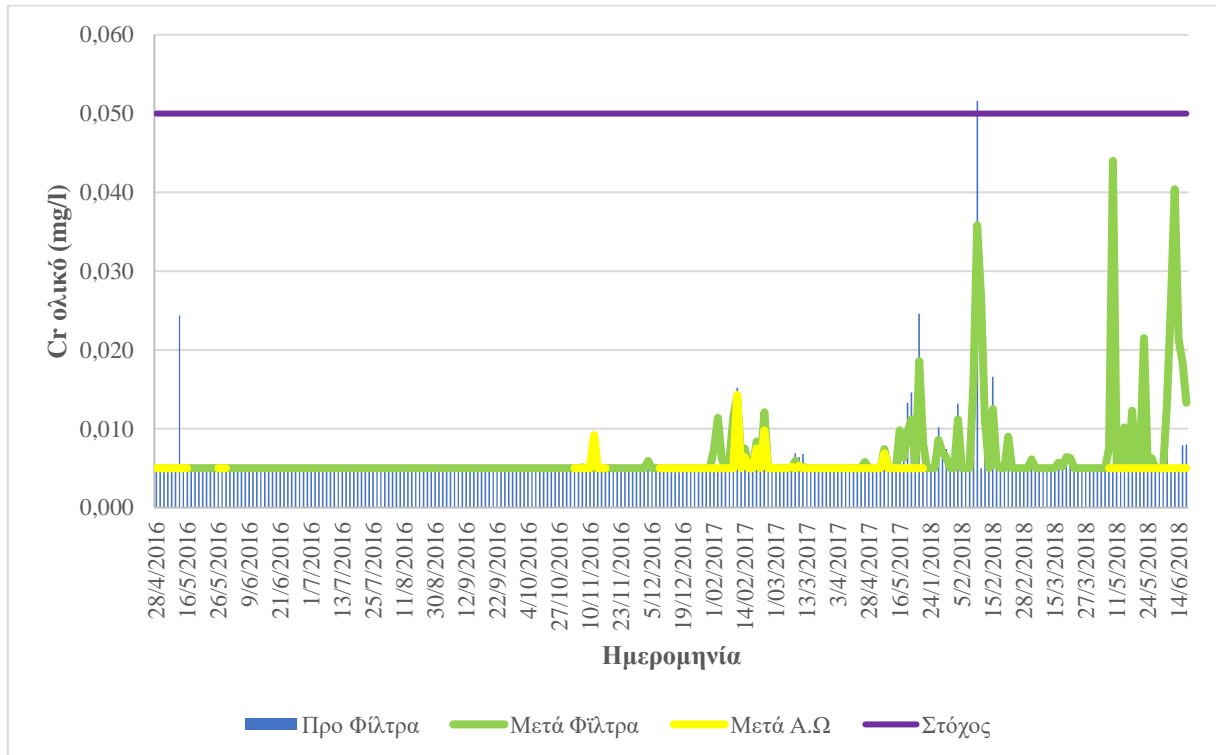
**Σχήμα 6-58:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



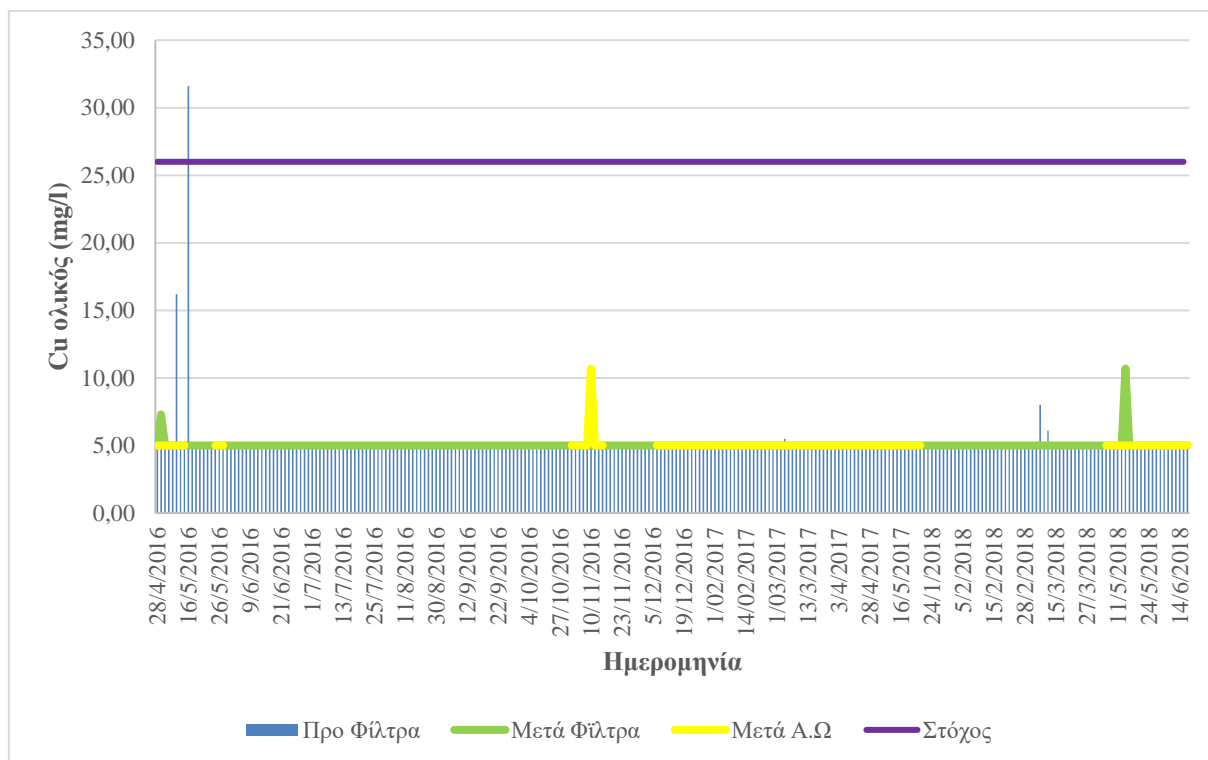
**Σχήμα 6-59:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου



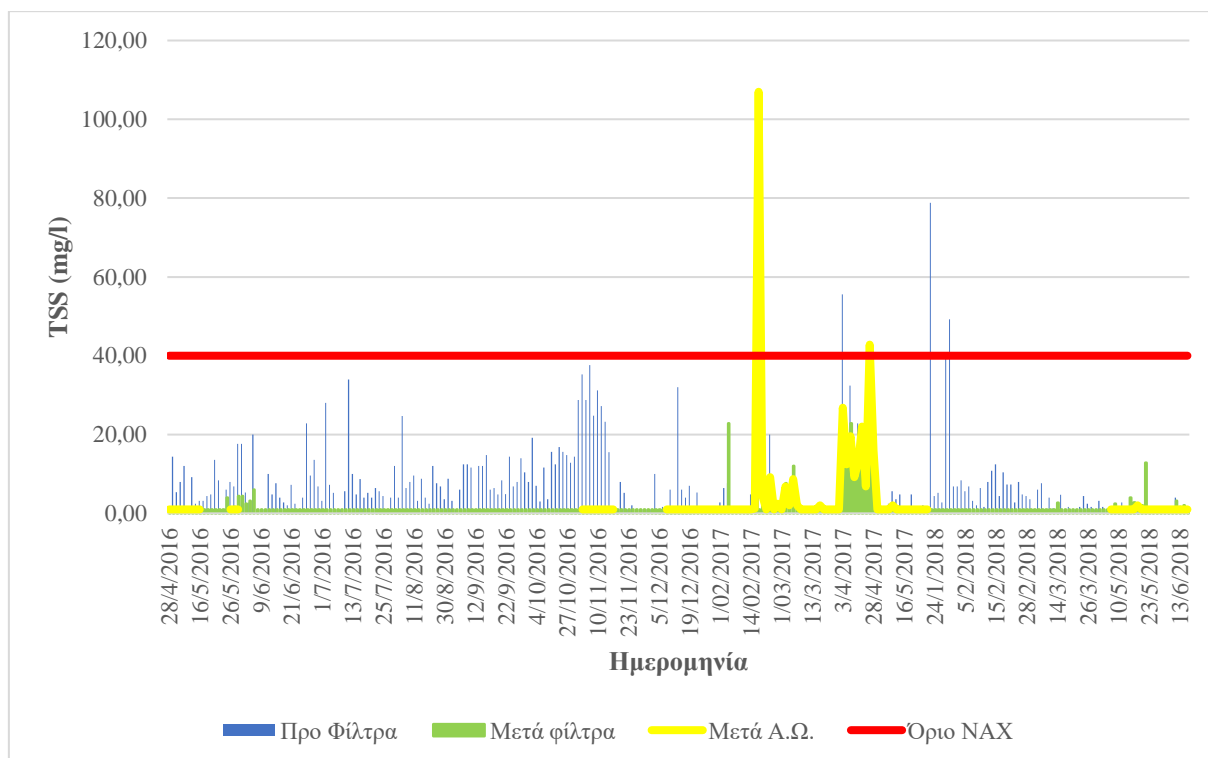
**Σχήμα 6-60:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου (Ni<sub>βιοδιαθέσιμο</sub>) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-61:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου (Cr<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-62:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού ( $Cu_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-63:** Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) συναρτήσει του χρόνου

#### *Ποσοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Ο βαθμός ανάκτησης του σταδίου αντίστροφης ώσμωσης υπολογίστηκε από μετρήσεις στο 76,3%, δηλαδή για την επεξεργασία 169,4 m<sup>3</sup>/ημέρα (έξοδος σταδίου πολυστρωματικής διήθησης) εκρέουν στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης 129,8 m<sup>3</sup>/ημέρα ενώ η ημερήσια ποσότητα απόρριψης του συμπυκνώματος ήταν 39,6 m<sup>3</sup>/ημέρα.

#### *Παραπροϊόντα και διάθεση αυτών*

Ισχύουν τα όσα αναφέρθηκαν στην αντίστοιχη ενότητα για την πιλοτική μονάδα του μεταλλείου Ολυμπιάδας (βλ. 6.3.7.1.2).

#### **6.3.7.2.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα**

Στην συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της - σε πιλοτική κλίμακα - διαδοχικής κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών με αντίστροφη ώσμωση μετά από πολυστρωματική διήθηση. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται για κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Ειδικότερα:

##### **Pb διαλελυμένος**

Όσον αφορά τον **διαλελυμένο μόλυβδο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 100 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 7,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του εν διαλύσει μολύβδου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά την κατεργασία και με αντίστροφη ώσμωση (τελική απορροή πιλοτικής μονάδας τριτογενούς κατεργασίας) ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** αλλά **μεγαλύτερη από την τιμή στόχο**. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ η μέση συγκέντρωση ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από την τιμή στόχο (μέσος όρος 9,21 ppb έναντι της τιμής στόχου 7,2 ppb) και ταυτόχρονα ένα σημαντικό ποσοστό των αναλύσεων, το οποίο ανήλθε σε 42%, υπερέβησαν την τιμή στόχο (βλ. **Πίνακα 6-12**).

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει μολύβδου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 59,3%.

##### **Pb βιοδιαθέσιμος**

Όσον αφορά τον **βιοδιαθέσιμο μόλυβδο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 1,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν **οριακά πάνω από την τιμή στόχο** καθώς μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,96 ppb. Επιπροσθέτως, το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε 48%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 65,2%.

##### **Zn ολικό**

Όσον αφορά τον **ολικό ψευδάργυρο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 125 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού ψευδαργύρου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,56 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού ψευδαργύρου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 96,5%.

#### ✚ Fe ολικός

Όσον αφορά τον **ολικό σίδηρο**, η οριακή τιμή στη Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 15 mg/l και δεν υφίσταται τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,5 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η μέση συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με μέση τιμή 0,01 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού σιδήρου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 97,6%.

#### ✚ Mn ολικό

Όσον αφορά το **ολικό μαγγάνιο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων ούτε τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,2 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η μέση συγκέντρωση του ολικού μαγγανίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,01 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού μαγγανίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 98,7%.

#### ✚ Cd διαλελυμένο

Όσον αφορά το **διαλελυμένο κάδμιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 20 µg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,25 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του εν διαλύσει καδμίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,06 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει καδμίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 91,7%.

#### ✚ As ολικό

Όσον αφορά το **ολικό αρσενικό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 30 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού αρσενικού στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 2,12 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού αρσενικού στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης ανήλθε σε 95,5%.

#### ✚ Ni διαλελυμένο

Όσον αφορά το **διαλελυμένο νικέλιο**, η οριακή τιμή στη Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 2000 µg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 20 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του εν διαλύσει νικελίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε συστηματικά <5 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, οι οποίες παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης Μαύρων Πετρών, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του εν διαλύσει νικελίου στο στάδιο αυτό.

#### ✚ Ni βιοδιαθέσιμο

Όσον αφορά το **βιοδιαθέσιμο νικέλιο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 4 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου νικελίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε/ υπολογίστηκε συστηματικά <3,96 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Για την απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου στο στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών ισχύουν τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για το εν διαλύσει νικέλιο.

#### ✚ Cr ολικό

Όσον αφορά το **ολικό χρώμιο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 50 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,22 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η απόδοση αφαίρεσης του ολικού χρωμίου στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά το στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης καθώς και της αντίστροφης ώσμωσης ήταν μικρή (<10%).

#### ✚ Cu ολικό

Όσον αφορά τον **ολικό χαλκό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 26 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του ολικού χαλκού στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,05 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η απόδοση αφαίρεσης του ολικού χαλκού στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά το στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης καθώς και της αντίστροφης ώσμωσης ήταν πολύ μικρή (<3%).

#### ✚ TSS (αιωρούμενα στερεά)

Τέλος, όσον αφορά τα **αιωρούμενα στερεά**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 40 mg/l, η οποία αποτελεί και τιμή στόχος της παρούσας.



Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στα νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών μετά και την αντίστροφη ώσμωση μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 3,68 ppm το οποίο σημαίνει ότι παραμένει **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**. Επιπροσθέτως, το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την οριακή τιμή / τιμή στόχο ήταν αμελητέο (<2%).

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης των αιωρούμενων στερεών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν τουλάχιστον 47,2%<sup>7</sup>.

### **6.3.7.3 Μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου**

#### **6.3.7.3.1 Θέση εγκατάστασης πιλοτικής μονάδας**

Η πιλοτική μονάδα για την διερεύνηση της τριτογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου με αντίστροφη ώσμωση εγκαταστάθηκε πλησίον των παχυντών 3 και 4 των υφιστάμενων εγκαταστάσεων κατεργασίας, δίπλα στην πιλοτική μονάδα πολυστρωματικής διήθησης (βλ. ενότητα 6.2.7.3.1).

#### **6.3.7.3.2 Αποτελέσματα**

Για τον έλεγχο της απόδοσης της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης, ελήφθησαν δείγματα από τα ακόλουθα σημεία:

- ΜΛ – ΣΔ4 - Στην έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα – Τέλος σταδίου πολυστρωματικής διήθησης – Τροφοδοσία σταδίου αντίστροφης ώσμωσης
- ΜΛ – ΣΔ7 - Στην έξοδο από την μονάδα αντίστροφης ώσμωσης
- ΜΛ – ΣΔ8 - Στην απόρριψη του συμπυκνώματος της μονάδας αντίστροφης ώσμωσης.

Η πιλοτική μονάδα αντίστροφης ώσμωσης λειτούργησε την περίοδο 9/6/2020-18/6/2020, ήτοι 10 ημέρες και ελήφθησαν 7 φορές δείγματα για χημικές αναλύσεις.

#### *Ποιοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης γινόταν από την έξοδο των φίλτρων ενεργού άνθρακα της πιλοτικής μονάδας πολυστρωματικής διήθησης, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της οποίας έχουν δοθεί στον **Πίνακα 6-9** (Θέση ΜΛ-ΣΔ2).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών μετά την κατεργασία τους στην Πιλοτική Μονάδα αντίστροφης ώσμωσης δίνονται στον **Πίνακα 6-13** που ακολουθεί (Θέση ΜΛ-ΣΔ3).

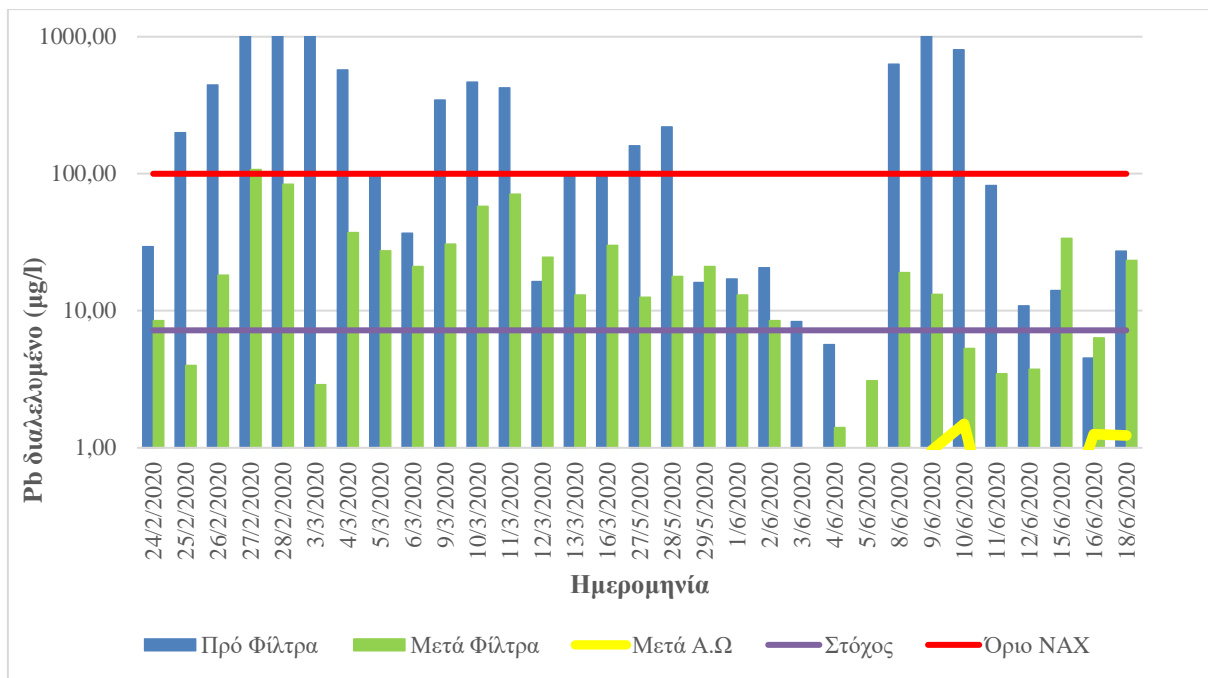
---

<sup>7</sup> Επειδή κατά την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με την τιμή του ορίου ανίχνευσης.

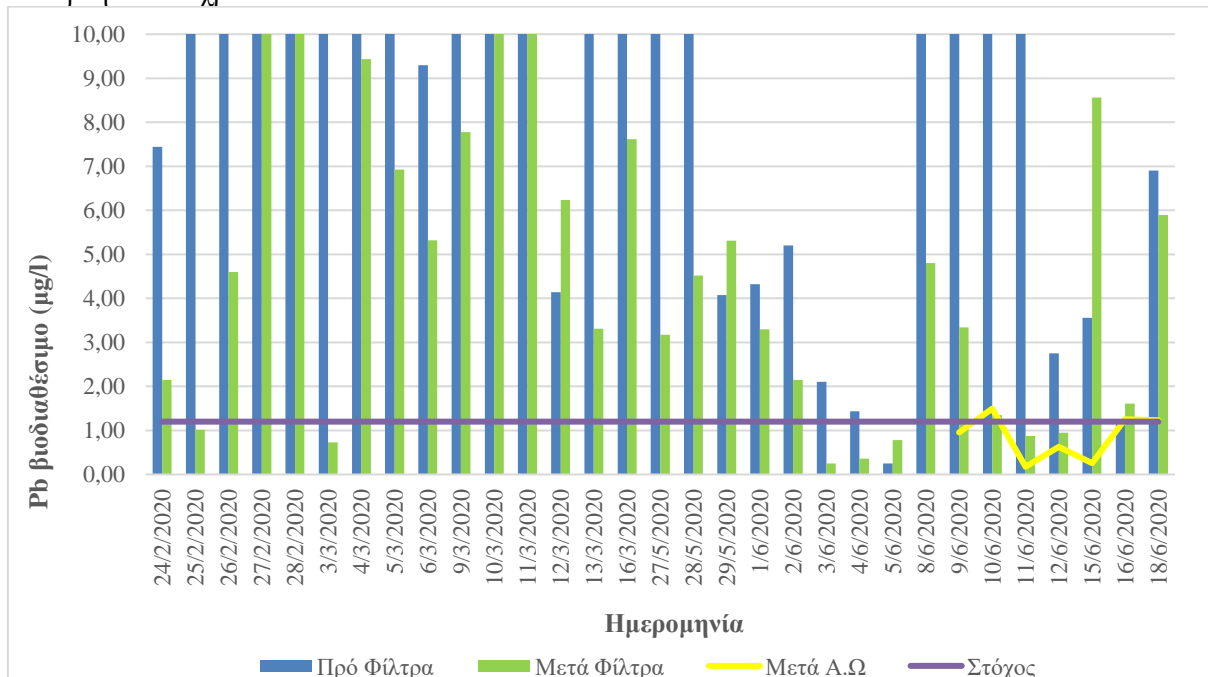
**Πίνακας 6-13:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης όσμωσης για την πρόσθετη τριτογενή κατεργασία των νερών μεταλλείου. Θέση Παρακολούθησης ΜΛ-ΣΔ7. Περίοδος παρακολούθησης 9/6/2020-18/6/2020

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Όριο Κ.Υ.Α 51354/2010	Όριο Κ.Υ.Α 170766/2016	Τιμή στόχος	Αριθμός δειγμάτων	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος Όρος	Συχνότητα υπερβάσεων ορίου διάθεσης NAX (%)	Συχνότητα υπερβάσεων τιμής στόχου (%)
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	-	7,2	7	8,52	1,00	4,88	0,0	14,29
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	1,2	1,2	7	1,50	0,18	0,86	-	14,29
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	8 (<50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 75 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 125 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	125	7	<5	<5	<5	-	0,00
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	-	-	0,5	7	<0,005	<0,005	<0,005	0,00	0,00
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	-	-	0,2	7	0,01	<0,005	0,01	-	0,00
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	≤ 0,08 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,08 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,09 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,15 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 0,25 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	0,25	7	0,20	<0,005	0,03	0,00	0,00
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	30	7	2,32	<1,00	1,27	-	0,00
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	-	20	7	<5,00	<5,00	<5,00	0,00	0,00
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	-	4	4	7	<3,96	<3,96	<3,96	-	0,00
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	23 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 42 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 50 (>50 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	50	7	32,90	<5	12,73	-	0,00
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	3 (<40 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 6 (40-50 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 9 (50-100 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 17 (100-200 mg/L CaCO <sub>3</sub> ) 26 (>200 mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Όπως Κ.Υ.Α 51354/2010	26	7	8,60	<5,00	5,51	-	0,00
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	-	-	40	7	<1	<1	<1	0,00	0,00

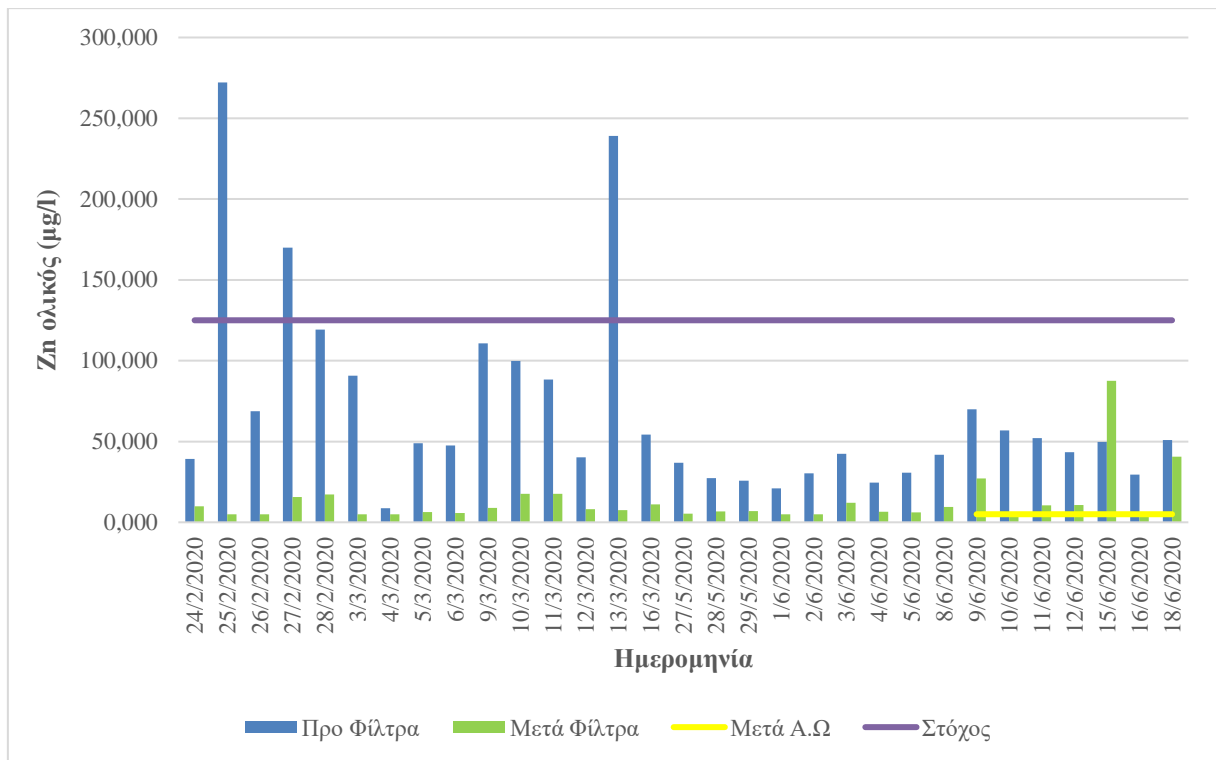
Στα Σχήματα 6-64 έως 6-75 που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των κυριότερων ρυπαντών σε κάθε στάδιο κατεργασίας συναρτήσει του χρόνου. Με μπλε χρώμα δίνονται οι συγκεντρώσεις στην εκροή της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο, με πράσινο μετά το φίλτρο ενεργού άνθρακα της δευτερογενούς κατεργασίας και με κίτρινο μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση. Στα ίδια Σχήματα για λόγους σύγκρισης δίνονται και οι τιμές στόχοι των επιφανειακών αποδεκτών για κάθε ρυπαντή οι οποίες παρουσιάζονται με μωβ γραμμή καθώς και για όσους ρυπαντές υπάρχουν, οι αντίστοιχες οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ με κόκκινη γραμμή.



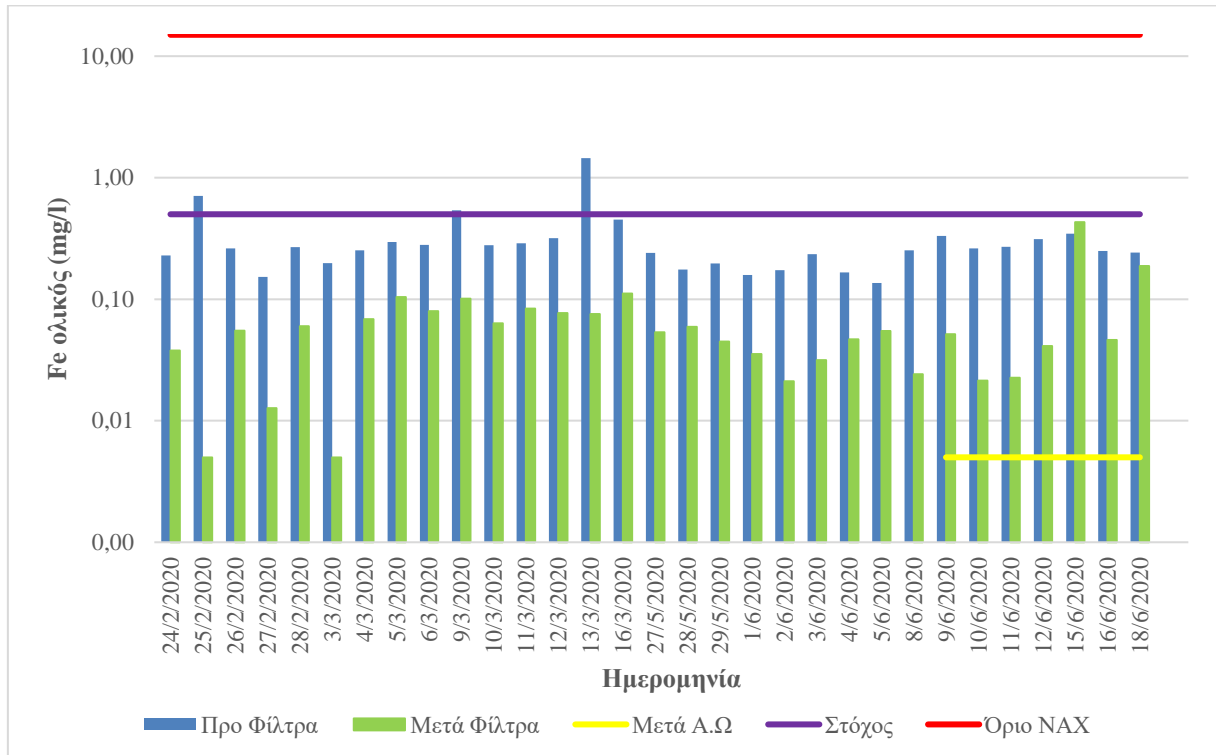
**Σχήμα 6-64:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου μολύβδου ( $Pb_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



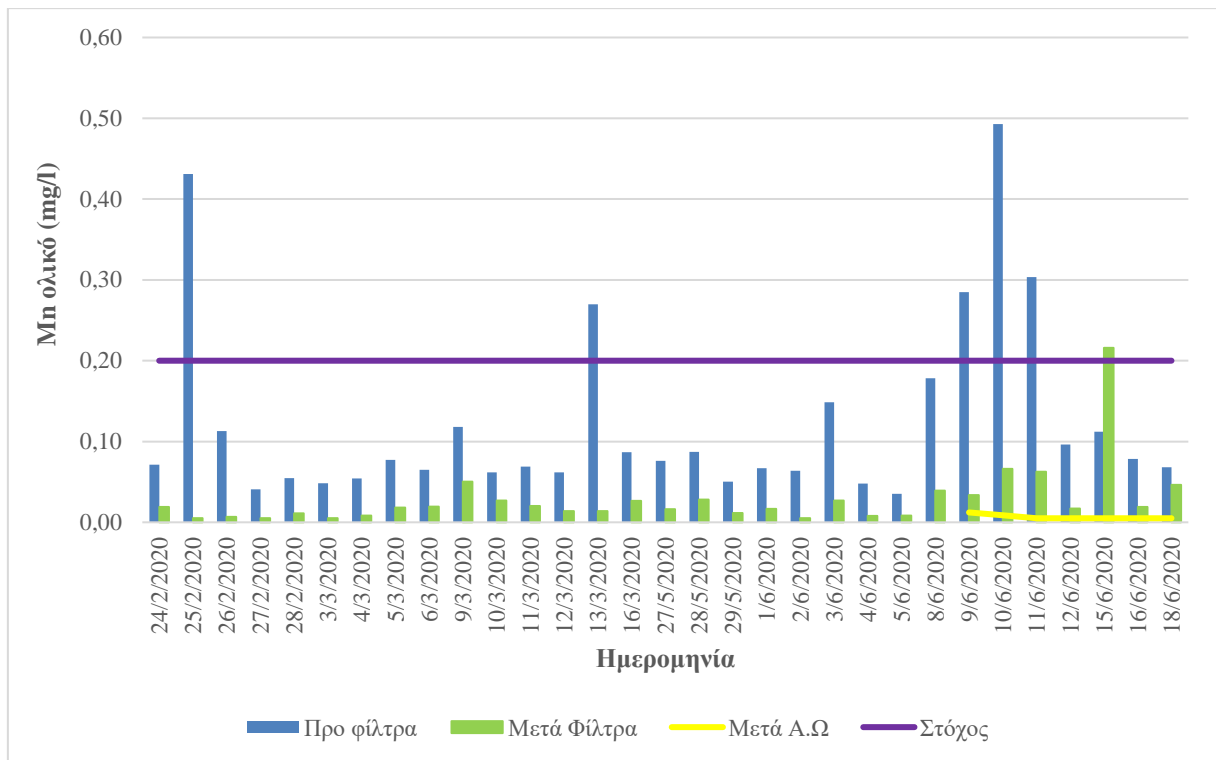
**Σχήμα 6-65:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου ( $Pb_{\text{βιοδιαθέσιμο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



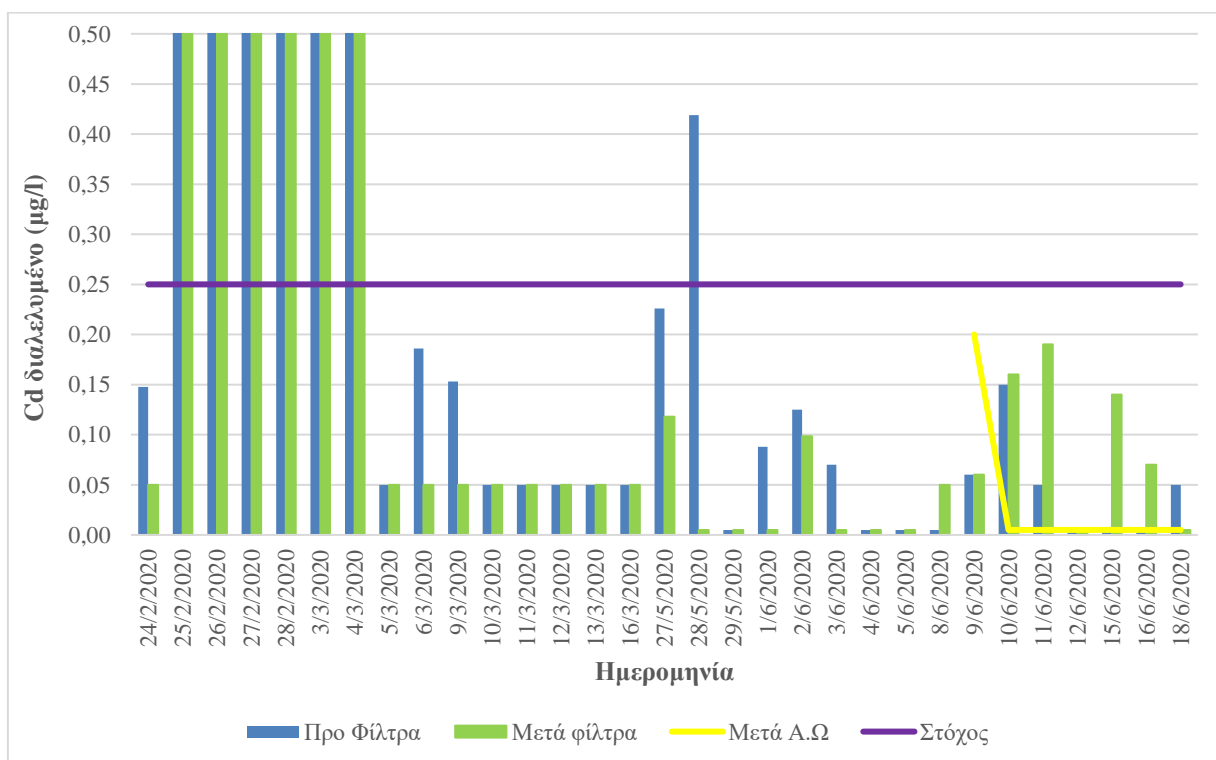
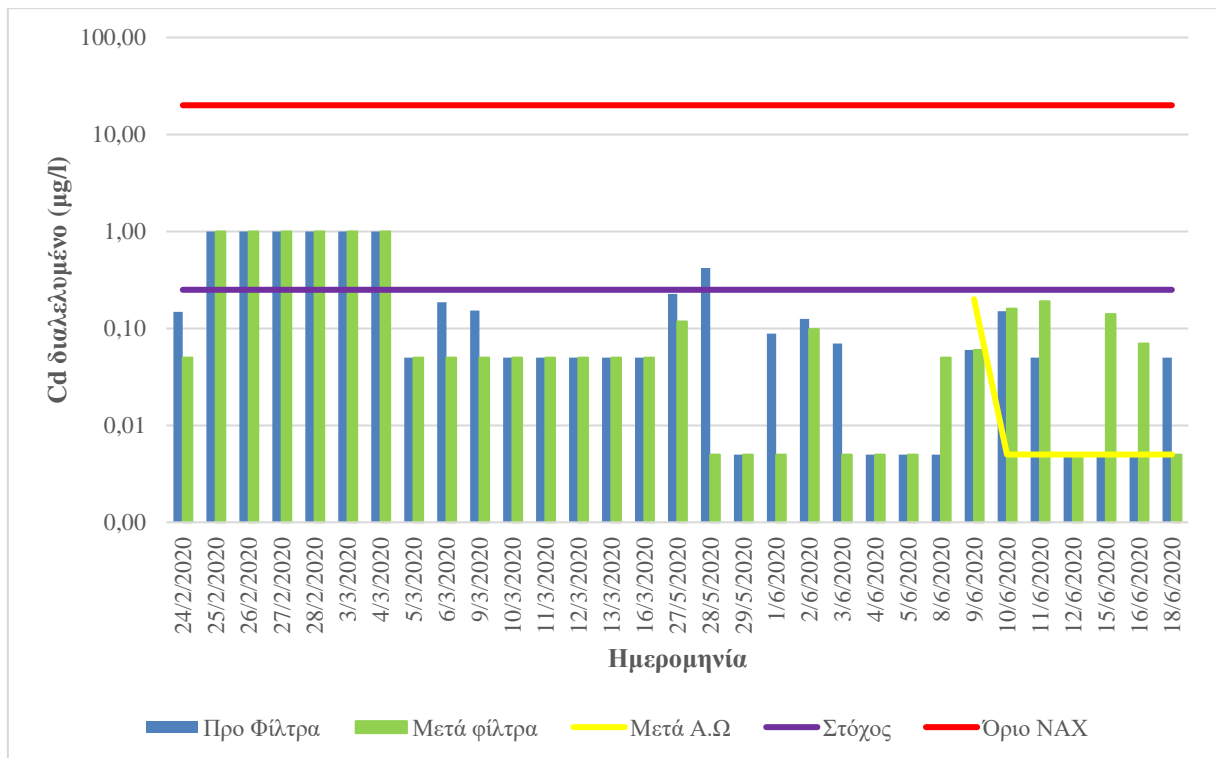
**Σχήμα 6-66:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου ( $Zn_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



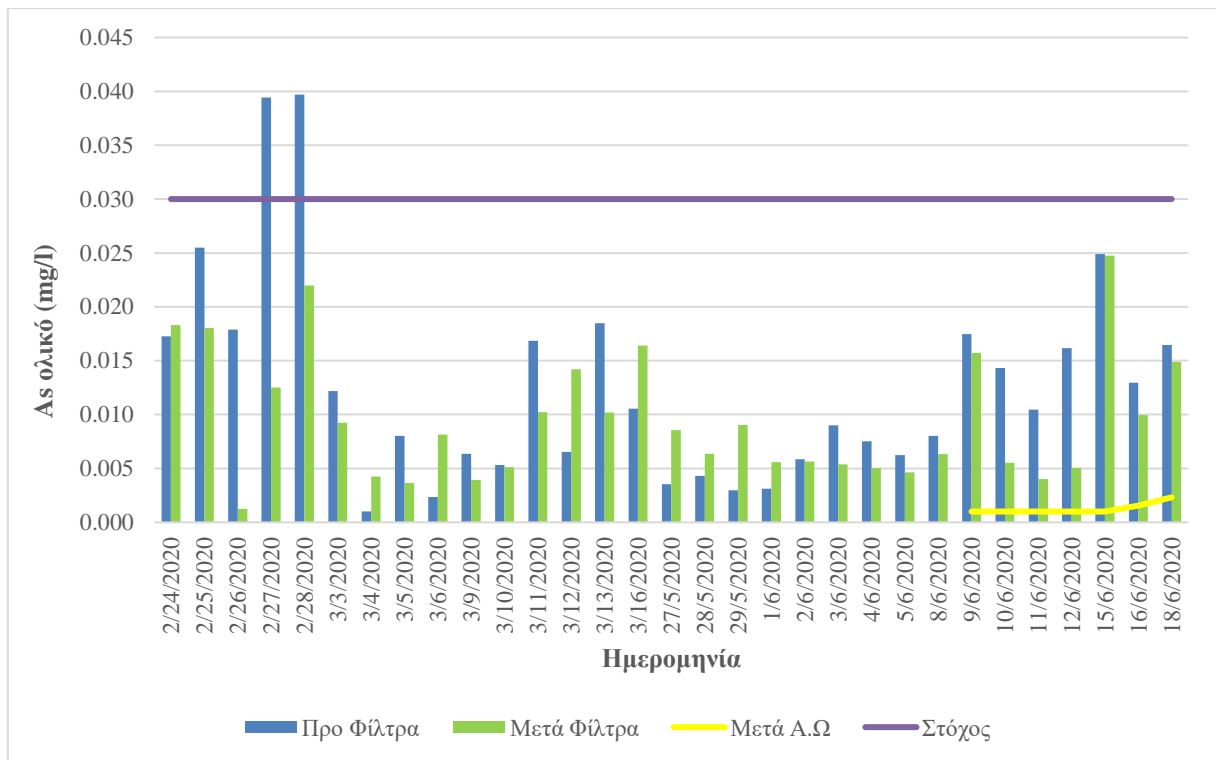
**Σχήμα 6-67:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου ( $Fe_{ολικός}$ ) συναρτήσει του χρόνου



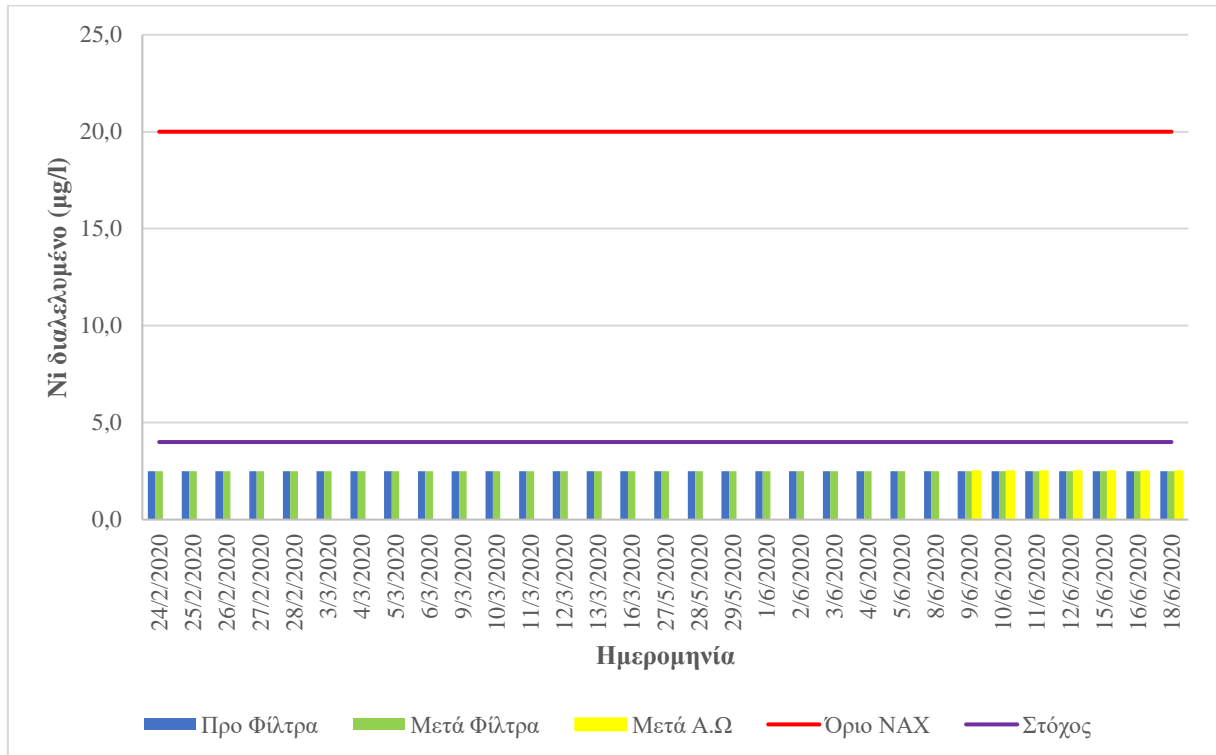
**Σχήμα 6-68:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού μαγγανίου ( $Mn_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



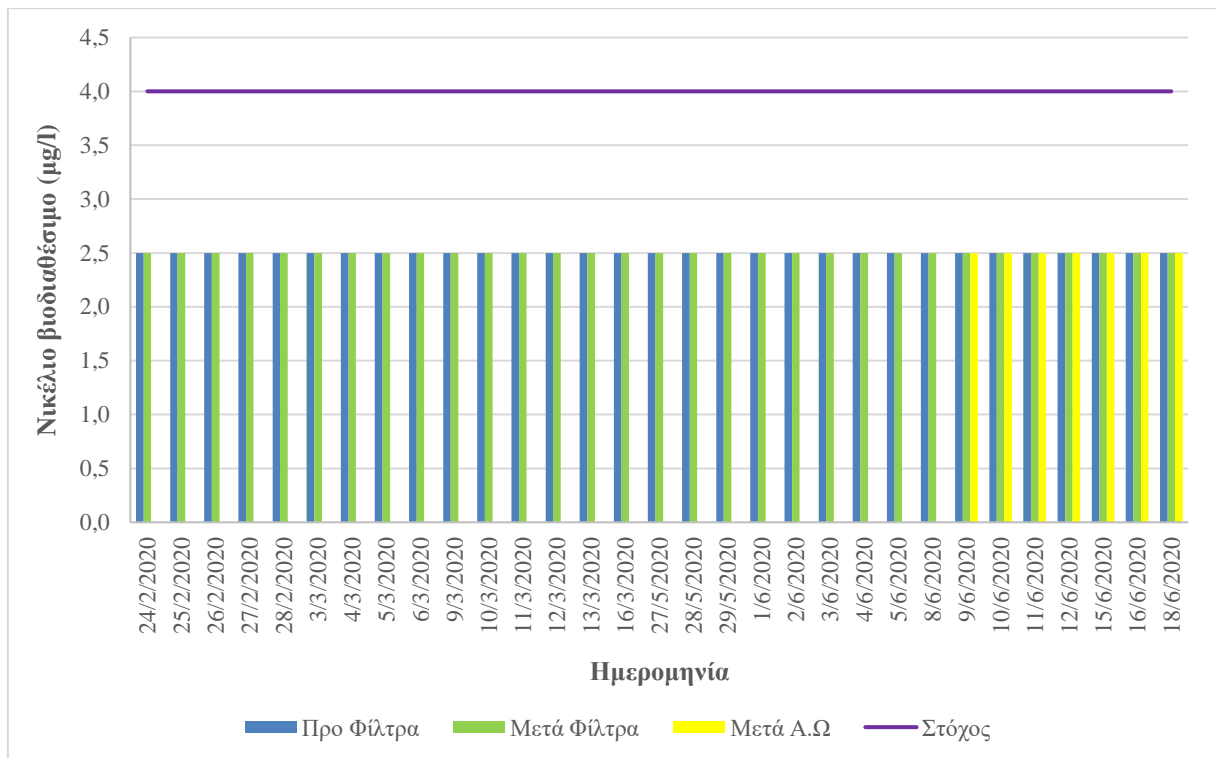
**Σχήμα 6-69:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου καδμίου ( $Cd_{\text{διαλυμένο}}$ ) συναρτήσει του χρόνου



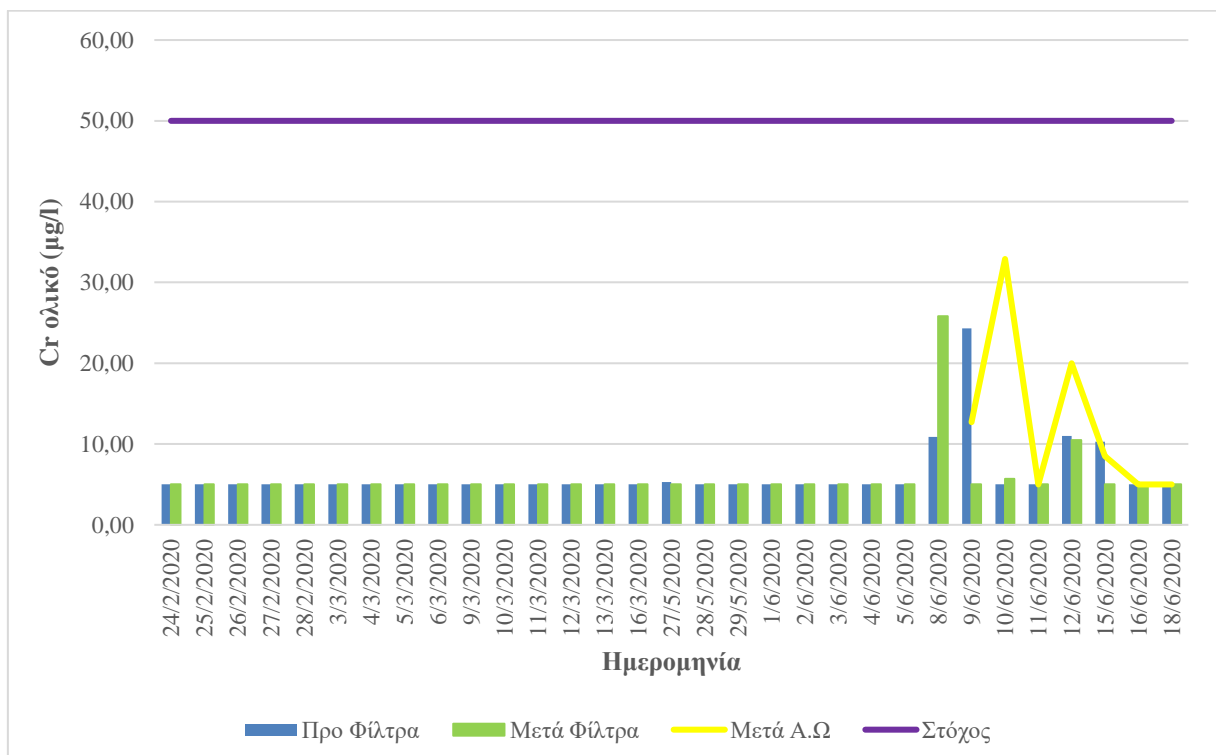
**Σχήμα 6-70:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού ( $As_{ολικό}$ ) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-71:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυμένου νικελίου ( $Ni_{διαλυμένο}$ ) συναρτήσει του χρόνου

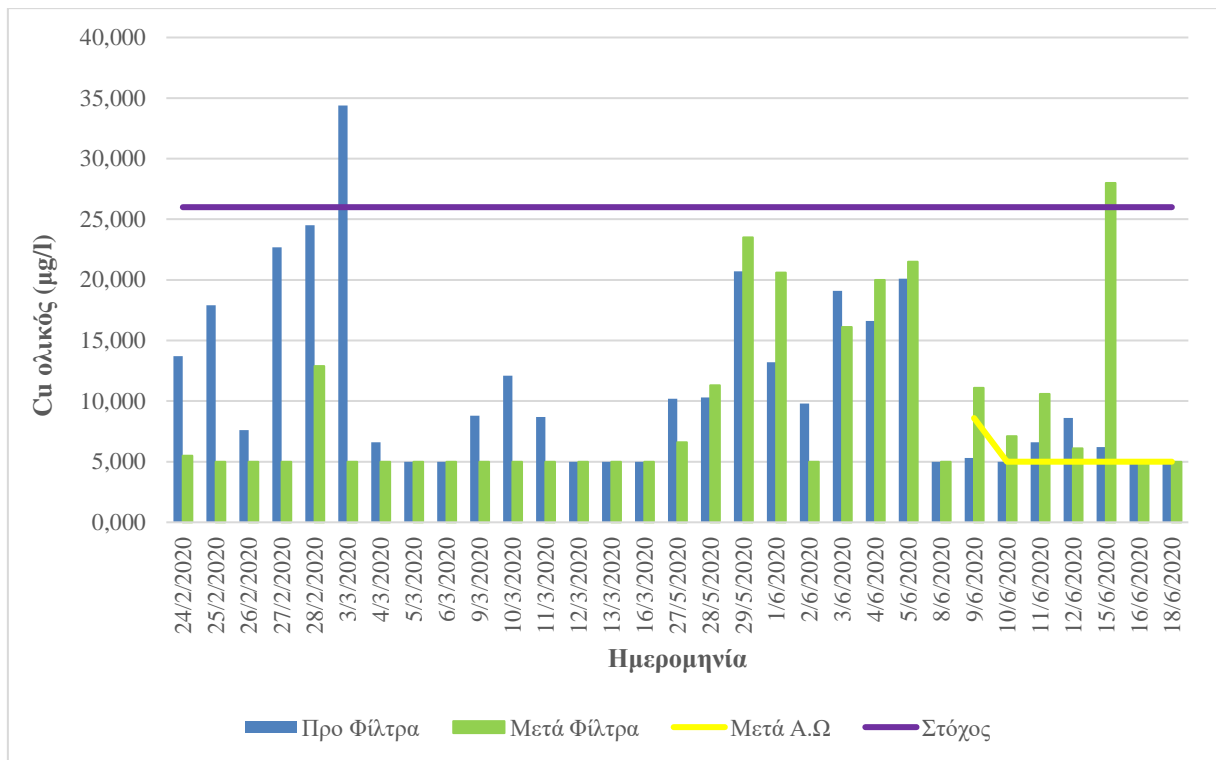


**Σχήμα 6-72:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου (Νι<sub>βιοδιαθέσιμο</sub>) συναρτήσει του χρόνου

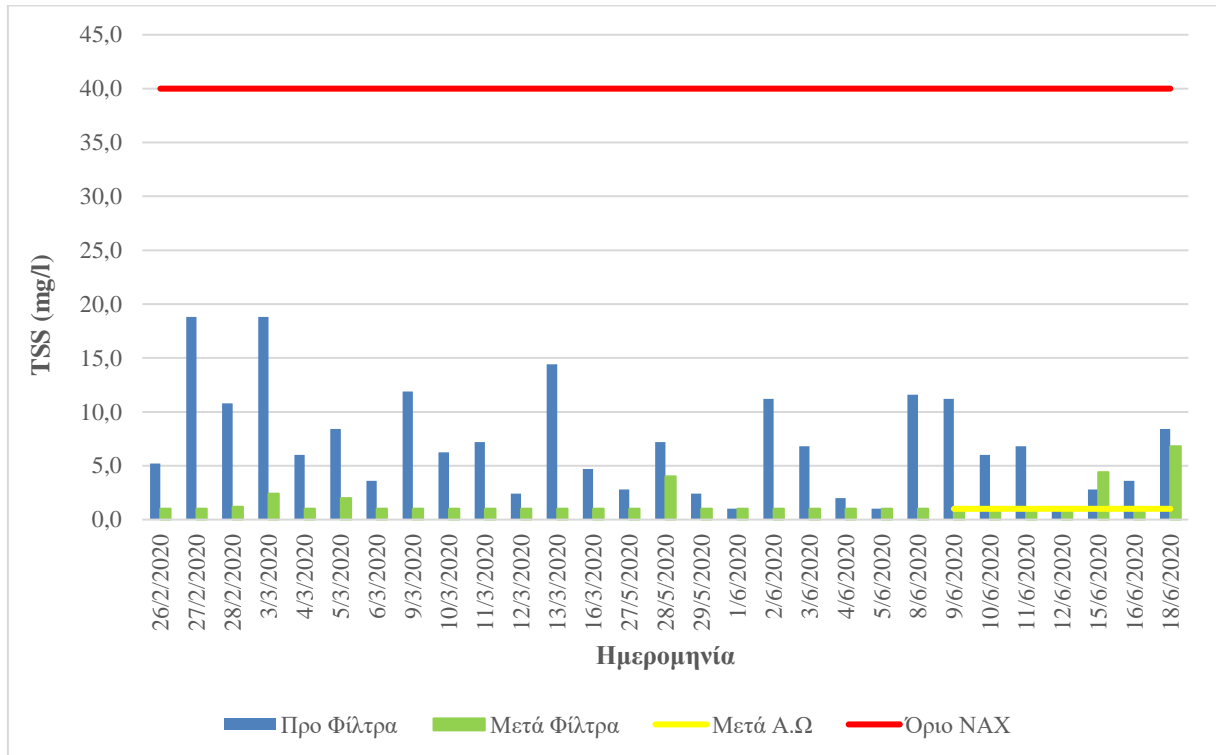


**Σχήμα 6-73:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου (Cr<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου





**Σχήμα 6-74:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού (Cu<sub>ολικός</sub>) συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 6-75:** Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την τριτογενή κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση - Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) συναρτήσει του χρόνου

#### *Ποσοτικά χαρακτηριστικά εισερχόμενων και εξερχόμενων νερών πιλοτικής μονάδας*

Ο βαθμός ανάκτησης του σταδίου αντίστροφης ώσμωσης υπολογίστηκε από μετρήσεις στο 75%, δηλαδή για την επεξεργασία 204,3 m<sup>3</sup>/day (έξοδος σταδίου πολυστρωματικής διήθησης) εκκρέουν στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης 160 m<sup>3</sup>/day ενώ η ημερήσια ποσότητα απόρριψης του συμπυκνώματος είναι 51 m<sup>3</sup>/day.

#### *Παραπροϊόντα και διάθεση αυτών*

Ισχύουν τα όσα αναφέρθηκαν στην αντίστοιχη ενότητα για την πιλοτική μονάδα του μεταλλείου Ολυμπιάδας (βλ. 6.3.7.1.2).

#### **6.3.7.3.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα**

Στην συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της - σε πιλοτική κλίμακα - διαδοχικής κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου με αντίστροφη ώσμωση μετά από πολυστρωματική διήθηση. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται για κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Ειδικότερα:

##### **Pb διαλελυμένος**

Όσον αφορά τον **διαλελυμένο μόλυβδο**, η οριακή τιμή στη Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 100 μg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 7,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του εν διαλύσει μολύβδου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά την κατεργασία και με αντίστροφη ώσμωση (τελική απορροή πιλοτικής μονάδας τριτογενούς κατεργασίας) ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 4,88 ppb (βλ. Πίνακα 6-13). Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX ενώ το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε σε μόλις 14%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει μολύβδου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 99,1%.

##### **Pb βιοδιαθέσιμος**

Όσον αφορά τον **βιοδιαθέσιμο μόλυβδο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 1,2 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,86 ppb. Το ποσοστό των αναλύσεων που υπερέβησαν την τιμή στόχο ανήλθε και πάλι σε μόλις 14%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου μολύβδου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 99,4%.

##### **Zn ολικό**

Όσον αφορά τον **ολικό ψευδάργυρο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 125 μg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού ψευδαργύρου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε συστηματικά <5 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού ψευδαργύρου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 92,7%.

#### ✚ Fe ολικός

Όσον αφορά τον **ολικό σίδηρο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 15 mg/l και δεν υφίσταται τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,5 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η μέση συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο**, με τιμή συστηματικά <0,005 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού σιδήρου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 97,9%.

#### ✚ Mn ολικό

Όσον αφορά το **ολικό μαγγάνιο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων ούτε τιμή στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης για τους επιφανειακούς αποδέκτες, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,2 mg/l που είναι η Μέγιστη Επιτρεπτή Τιμή για τα νερά των χειμάρρων της Χαλκιδικής που προορίζονται για κολύμβηση (Πίνακας Β της NAX).

Η μέση συγκέντρωση του ολικού μαγγανίου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,01 ppm. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού μαγγανίου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 94,7%.

#### ✚ Cd διαλελυμένο

Όσον αφορά το **διαλελυμένο κάδμιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 20 µg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 0,25 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του εν διαλύσει καδμίου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 0,03 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του εν διαλύσει καδμίου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 87,4%.

#### ✚ As ολικό

Όσον αφορά το **ολικό αρσενικό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 30 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού αρσενικού στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 1,27 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή σημειώθηκαν 0% υπερβάσεις.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού αρσενικού μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 87,9 %.

#### ✚ Ni διαλελυμένο

Όσον αφορά το **διαλελυμένο νικέλιο**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 2000 µg/l, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 20 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του εν διαλύσει νικελίου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και ταυτόχρονα **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε συστηματικά <5,00 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη τόσο το όριο της NAX όσο και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, οι οποίες παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή της πιλοτικής μονάδας αντίστροφης ώσμωσης Μαντέμ Λάκκου, δεν δύναται να υπολογιστεί η παράμετρος της απόδοσης αφαίρεσης του εν διαλύσει νικελίου στο στάδιο αυτό.

#### ✚ Ni βιοδιαθέσιμο

Όσον αφορά το **βιοδιαθέσιμο νικέλιο**, δεν υφίσταται σχετική οριακή τιμή στη NAX για τη διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 4 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου νικελίου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε / υπολογίστηκε συστηματικά <3,96 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Για την απόδοση αφαίρεσης του βιοδιαθέσιμου νικελίου στο στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ισχύουν τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για το εν διαλύσει νικέλιο.

#### ✚ Cr ολικό

Όσον αφορά το **ολικό χρώμιο**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 50 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 12,73 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η απόδοση αφαίρεσης του ολικού χρωμίου στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά το στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης καθώς και της αντίστροφης ώσμωσης ήταν μηδενική.

#### ✚ Cu ολικό

Όσον αφορά τον **ολικό χαλκό**, δεν υπάρχει αντίστοιχη οριακή τιμή στην NAX για διάθεση υγρών αποβλήτων, ενώ στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης ετέθη ως τιμή στόχος τα 26 µg/l που είναι η Τιμή Στόχος της Ετήσιας Μέσης Συγκέντρωσης των επιφανειακών αποδεκτών.

Η συγκέντρωση του ολικού χαλκού στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την αντίστροφη ώσμωση ήταν συστηματικά **κάτω από την τιμή στόχο** και μετρήθηκε κατά μέσο όρο στα 5,51 ppb. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης του ολικού χαλκού μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου ήταν 51,0%.

#### ✚ TSS (αιωρούμενα στερεά)

Τέλος, όσον αφορά τα **αιωρούμενα στερεά**, η οριακή τιμή στην Νομαρχιακή Απόφαση Χαλκιδικής (NAX) για τη διάθεση υγρών αποβλήτων είναι 40 mg/l, η οποία αποτελεί και τιμή στόχος της παρούσας μελέτης.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στα νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου μετά και την αντίστροφη ώσμωση μετρήθηκε συστηματικά <1 ppm το οποίο σημαίνει ότι παραμένει **κάτω από το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX** και κατ' επέκταση και **την τιμή στόχο**. Καμία ανάλυση δεν υπερέβη το όριο της NAX και την τιμή στόχο, δηλαδή το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 0%.

Η συνολική απόδοση αφαίρεσης των αιωρούμενων στερεών μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης στην πιλοτική μονάδα Μαντέμ Λάκκου ήταν τουλάχιστον 95,7%<sup>8</sup>.

---

<sup>8</sup> Επειδή κατά την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι τιμές που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με την τιμή του ορίου ανίχνευσης.

## 6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προτεινόμενη μέθοδος δευτερογενούς κατεργασίας της πολυστρωματικής διήθησης βασίζεται στην οξείδωση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με φίλτρα άμμου και φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα. Η διεργασία είναι πολύ αποδοτική με την κατάλληλη ρύθμιση του pH και της οξειδοαναγωγής. Αποδείχθηκε ότι μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τη συγκέντρωση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων όπως Fe, Mn, Zn, κλπ. κάτω των ζητούμενων επιπέδων.

Ωστόσο, για την αποτελεσματική απομάκρυνση κάποιων άλλων ρυπαντών, όπως Pb, Cd, As και Cu απαιτείται να εφαρμοστεί ακόμα ένα στάδιο κατεργασίας, ήτοι ένα στάδιο τριτογενούς κατεργασίας, με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης. Πιο αναλυτικά:

### Νερά Μεταλλείου Ολυμπιάδας

Στον Πίνακα 6-14 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών εφαρμογής δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας. Οι πιλοτικές δοκιμές έλαβαν χώρα την περίοδο από 29/10/2020 έως 09/01/2022 και για τον έλεγχο της απόδοσής τους διεξήχθησαν πάνω από 130 δειγματοληψίες του συνολικού κυκλώματος κατεργασίας.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών καταδεικνύεται ότι με την πρόσθετη κατεργασία της εκροής της 4ης λίμνης διαύγασης των νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας με συνδυασμό καταλυτικού συστήματος πολυστρωματικής διήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, η ποιότητα των επεξεργασμένων νερών μεταλλείου όχι μόνο υπερκαλύπτει τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων στους επιφανειακούς αποδέκτες της Νομαρχιακής Απόφασης Χαλκιδικής 96400, ΦΕΚ 573/Β/24.9.1985, αλλά ταυτόχρονα καλύπτει και τις πιο αυστηρότερες τιμές στόχους που περιγράφονται από την ΚΥΑ 51354/2010 & ΚΥΑ 170766/2016 για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών, και μάλιστα επέρχεται και περαιτέρω σημαντική μείωση των ήδη χαμηλών συγκεντρώσεων των διαλελυμένων και ολικών μετάλλων.

Η εν λόγω διεργασία, με βάση τις δοκιμές πιλοτικής κλίμακας που διεξήχθησαν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας επί τόπου του έργου, αποδείχθηκε ότι αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης επεξεργασίας. Ειδικότερα:

- Οι μέσες τιμές για τα μέταλλα νικέλιο (Ni) και χρώμιο (Cr), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο της πρωτογενούς κατεργασίας με προσθήκη υδρασβέστου.
- Οι μέσες τιμές για τα μέταλλα ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn) και κάδμιο (Cd), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο από το στάδιο της δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση.
- Με το επακόλουθο στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με αντίστροφη ώσμωση, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb), του αρσενικού (As) και του χαλκού (Cu) φαίνεται να επιτυγχάνουν την επιδιωκόμενη τιμή στόχο.
- Η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Mn, Cd, As και Cu ήταν >90%, και των Fe, Pb 80 – 90 %.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι το εξεταζόμενο στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με τη χρήση της αντίστροφης ώσμωσης είναι μία εξαιρετικά εξελιγμένη τεχνολογία επεξεργασίας αλλά ενδείκνυται για την απομάκρυνση ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και συνεπώς σε κάθε περίπτωση πρέπει να προηγηθεί και η κατεργασία με υδράσβεστο και η πολυστρωματική διήθηση. Συνεπώς είναι ένα στάδιο τελειοποίησης (Final Polishing) και δεν δύναται να είναι το βασικό στάδιο επεξεργασίας. Η χρησιμότητα αλλά και η αναγκαιότητα ύπαρξής του εξαρτάται αποκλειστικά από τον τύπο των μετάλλων και τη δυνατότητα του πρώτου σταδίου να επιτύχει της απαιτούμενες συγκεντρώσεις σχεδιασμού.

Έτσι τα ανωτέρω στοιχεία, αποτελούν ουσιαστικά πλεονεκτήματα και βάσεις σχεδιασμού, για την εφαρμογή της πιλοτικής μονάδας σε βιομηχανικής κλίμακας σύστημα, ενώ ταυτόχρονα θέτουν τις βάσεις ώστε να επιτευχθεί μια αδιάλειπτη γραμμή επεξεργασίας η οποία είναι πλήρως ελεγχίμη και αυτοματοποιημένη και παράλληλα βελτιώνεται ακόμα περισσότερο η ποιότητα των νερών μεταλλείου που διατίθενται στον τελικό αποδέκτη.

**Πίνακας 6-14:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας στα επιμέρους πρόσθετα στάδια δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας που διερευνήθηκαν. Περίοδος παρακολούθησης 29/10/2020-9/1/2022.

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Τιμή στόχος	Μέση συγκέντρωση			% απομάκρυνση μετάλλου μετά το στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης (Δευτερογενής κατεργασία)	% απομάκρυνση μετάλλου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης (Τριτογενής κατεργασία) - Αθροιστική απόδοση
				Έξοδος της λίμνης διαύγασης 4 (Πρωτογενής κατεργασία)	Μετά το στάδιο πολυστρωματικής διήθησης (Δευτερογενής κατεργασία)	Μετά το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης (Τριτογενής κατεργασία)		
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	7,88	8,05	1,98	0	74,9
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	1,2	2,07	1,97	0,41	4,7	80,3
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	125	135,92	28,04	5,96	79,4	95,6
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	0,5	0,06	0,01	0,01	78,2	89,9
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	0,2	0,23	0,10	0,01	55,2	97,7
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	0,25	0,61	0,21	0,05	65,8	91,0
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	88,04	71,66	4,98	18,6	94,3
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	8,52	5,21	5,00	38,8	41,3
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	4	6,75	4,58	2,85	32,2	57,8
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	26	603,91	126,35	8,24	79,1	98,6
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	40	2,06	1,10	<1	46,5	75,7

### Νερά Μεταλλείου Μαύρων Πετρών

Στον Πίνακα 6-15 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών εφαρμογής δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών. Οι πιλοτικές δοκιμές διήρκησαν την περίοδο από 28/04/2016 έως 15/06/2018 και για τον έλεγχο της απόδοσής τους έγιναν έως και 267 δειγματοληψίες του όλου κυκλώματος.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών καταδεικνύεται ότι με την πρόσθετη κατεργασία της εκροής της πρωτογενούς επεξεργασίας με υδράσβεστο των νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών (νερό δεξαμενής T12) με συνδυασμό καταλυτικού συστήματος πολυστρωματικής διήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, η ποιότητα των επεξεργασμένων νερών όχι μόνο υπερκαλύπτει τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων της NAX, αλλά ταυτόχρονα καλύπτει και τις κατά πολύ αυστηρότερες τιμές στόχους των ΠΠΠ για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών. Εξαιρέση αποτελεί το στοιχείο του μολύβδου (Pb), η συγκέντρωση του οποίου στην τελική εκροή του συνδυασμένου συστήματος παραμένει ελαφρά πάνω από τις τιμές στόχους.

Ειδικότερα, η εν λόγω διεργασία, με βάση τις δοκιμές πιλοτικής κλίμακας που διεξήχθησαν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας επί τόπου του έργου, αποδείχθηκε ότι αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης επεξεργασίας:

- Οι μέσες τιμές για τα μέταλλα νικέλιο (Ni) και χρώμιο (Cr), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο της πρωτογενούς κατεργασίας με προσθήκη υδρασβέστου.
- Οι μέσες τιμές για την πλειοψηφία των μετάλλων όπως ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), αρσενικό (As) και χαλκό (Cu) είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο από το στάδιο της δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση.
- Για το στοιχείο του καδμίου (Cd), φαίνεται ότι απαιτείται να ακολουθήσει και το στάδιο της τριτογενούς κατεργασίας με αντίστροφη ώσμωση προκειμένου να επιτευχθούν συγκεντρώσεις μικρότερες της τιμής στόχου.
- Για το στοιχείο του μολύβδου (Pb), για το οποίο αν και επιτυγχάνεται σημαντική απομάκρυνση και στις δύο μορφές του (διαλελυμένο και βιοδιαθέσιμο) με την εφαρμογή του συνδυασμού δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας, η μέση τιμή του στην τελική εκροή παραμένει ελαφρά πάνω από τις αντίστοιχες τιμές στόχους (Pb διαλελυμένο = 9,2 μg/l με τιμή στόχο τα 7,2 μg/l / Pb βιοδιαθέσιμο = 1,96 μg/l με τιμή στόχο τα 1,2 μg/l).
- Η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Fe, Mn, Cd και As ήταν >90%, ενώ του Pb ήταν <<80%.



**Πίνακας 6-15:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών στα επιμέρους πρόσθετα στάδια δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας που διερευνήθηκαν. Περίοδος παρακολούθησης 28/04/2016-15/06/2018.

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Τιμή στόχος	Μέση συγκέντρωση			% απομάκρυνση μετάλλου μετά το στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης (Δευτερογενής κατεργασία)	% απομάκρυνση μετάλλου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης (Τριτογενής κατεργασία) - Αθροιστική απόδοση
				Δεξαμενή επεξεργασμένου νερού T12 (Πρωτογενής κατεργασία)	Μετά το στάδιο πολυστρωματικής διήθησης (Δευτερογενής κατεργασία)	Μετά το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης (Τριτογενής κατεργασία)		
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	22,61	12,87	9,21	43,1	59,3
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	1,2	5,64	3,24	1,96	42,5	65,2
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	125	157,25	20,82	5,56	86,8	96,5
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	0,5	0,23	0,02	0,01	89,5	97,6
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	0,2	0,39	0,07	0,01	82,7	98,7
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	0,25	0,73	0,26	0,06	63,8	91,7
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	46,63	25,81	2,12	44,7	95,5
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	<5	<5	<5	-	-
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	4	3,97	<3,96	<3,96	-	-
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	50	0,01	0,01	5,22	-	-
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	26	5,17	5,03	5,05	-	-
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	40	6,96	1,95	3,68	72,0	53,0

### **Νερά Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου**

Στον Πίνακα 6-16 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών εφαρμογής δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου. Οι πιλοτικές δοκιμές διήρκησαν την περίοδο από 24/2/2020 έως 18/6/2020 και για τον έλεγχο της απόδοσής τους διεξήχθησαν έως και 31 δειγματοληψίες στο κύκλωμα κατεργασίας.

Με βάση τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών καταδεικνύεται ότι με την πρόσθετη κατεργασία της εκροής της πρωτογενούς κατεργασίας με υδράσβεστο των νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (υπερροή των παχυντών 3 και 4) με συνδυασμό καταλυτικού συστήματος πολυστρωματικής διήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, η ποιότητα των επεξεργασμένων νερών μεταλλείου βελτιώνεται σημαντικά και πληροί τόσο τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων της ΝΑΧ όσο και τις κατά πολύ αυστηρότερες τιμές στόχους ΠΠΠ για την ποιότητα των επιφανειακών νερών - αποδεκτών.

Η εν λόγω διεργασία, με βάση τις δοκιμές πιλοτικής κλίμακας που διεξήχθησαν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας επί τόπου του έργου, αποδείχθηκε ότι αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης επεξεργασίας. Ειδικότερα:

- Οι μέσες τιμές για τα μέταλλα νικέλιο (Ni) και χρώμιο (Cr), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο της πρωτογενούς κατεργασίας με προσθήκη υδρασβέστου.
- Οι μέσες τιμές για όλα τα μέταλλα με εξαίρεση τον μόλυβδο (Pb), είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο από το στάδιο της δευτερογενούς κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση.
- Η πρόσθετη κατεργασία με αντίστροφη ώσμωση φαίνεται ότι είναι απαραίτητη για την επίτευξη της επιδιωκόμενης τιμής στόχου και για τον μόλυβδο (Pb).
- Η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων Pb, Zn, Fe και Mn ήταν >90%, των Cd και As ήταν 80 – 90 %, ενώ του Cu ήταν <<80%.

Για τα στοιχεία Ni και Cr δεν δύναται να υπολογιστεί απόδοση απομάκρυνσης λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων σε όλα τα επιμέρους στάδια κατεργασίας.

**Πίνακας 6-16:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου στα επιμέρους πρόσθετα στάδια δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας που διερευνήθηκαν. Περίοδος παρακολούθησης 24/2/2020-18/6/2020.

Παράμετρος	Μονάδες	Όριο Διάθεσης Υγρών Αποβλήτων NAX 96400/85	Τιμή στόχος	Μέση συγκέντρωση			% απομάκρυνση μετάλλου μετά το στάδιο της πολυστρωματικής διήθησης (Δευτερογενής κατεργασία)	% απομάκρυνση μετάλλου μετά και το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης (Τριτογενής κατεργασία) - Αθροιστική απόδοση
				Υπερροή παχυντή (Πρωτογενής κατεργασία)	Μετά το στάδιο πολυστρωματικής διήθησης (Δευτερογενής κατεργασία)	Μετά το στάδιο της αντίστροφης ώσμωσης (Τριτογενής κατεργασία)		
<b>Pb διαλελυμένο</b>	μg/L	100	7,2	527,82	23,37	4,88	95,6	99,1
<b>Pb βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	1,2	133,50	5,91	0,86	95,6	99,4
<b>Zn ολικό</b>	μg/L	-	125	68,74	12,81	<5	81,4	92,7
<b>Fe ολικό</b>	mg/L	15	0,5	0,23	0,07	<0,005	70,9	97,9
<b>Mn ολικό</b>	mg/L	-	0,2	0,12	0,03	0,01	77,2	94,7
<b>Cd διαλελυμένο</b>	μg/L	20	0,25	0,26	0,24	0,03	8,5	87,4
<b>As ολικό</b>	μg/L	-	30	10,45	8,15	1,27	22,0	87,9
<b>Ni διαλελυμένο</b>	μg/L	2000	20	<5	<5	<5	-	-
<b>Ni βιοδιαθέσιμο</b>	μg/L	-	4	<5	<5	<5	-	-
<b>Cr ολικό</b>	μg/L	-	50	6,19	5,87	12,73	5,11	-
<b>Cu ολικό</b>	μg/L	-	26	11,25	9,22	5,51	18,0	51,0
<b>T.S.S.</b>	mg/L	40	40	23,23	1,48	<1	93,6	95,7

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Aguayo-Villarreal A.I., Bonilla-Petriciolet A., Muñiz-Valencia R. (2017): Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions, *Journal of Molecular Liquids*, 230, p. 686-695.
- Ahmand J., Shiung L.S., Ali N.ai, Noor M.J.M.M. (2007): A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead, *Desalination* 206, pp. 9-16.
- Babel S. and Kurniawan T.A. (2003): Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, pp. 219-243.
- Bernard E., Jimoh A. and Odigure O.J. (2013): Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater by Activated Carbon Prepared from Coconut Shell, *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(8), pp. 3-9.
- Chuang C.L. et al. (2005): Adsorption of Arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls, *Chemosphere* 61 (2005) 478-483
- Ibrahim M.W., Hassan F.A., Azab Yahia A. (2016): Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon, *Egyptian journal of basic and applied sciences*, 3, p. 241-249.
- Ihsanullah, Aamir Abbas, Adnan M. Al-Amer, Tahar Laoui, Mohammed J. Al-Marri, Mustafa S. Nasser, Majeda Khraisheh, Muataz Ali Atieh. (2016): Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, *Separation and Purification Technology* 157, pp. 141–161.
- Lister M. W. (1956): Decomposition of sodium hypochlorite: The uncatalyzed reaction, *Canadian Journal of Chemistry*, 34, pp. 465-578.
- Omri A, Benzina M (2012): Removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi* seeds, *Alexandria Engineering Journal*, 51 (2012) p. 343-350
- Panagopoulos A., Haralambous K.J., Loizidou M. (2019). "Desalination brine disposal methods and treatment technologies – A review". *Science of the Total Environment*. 693: 133545
- Shengxia D., Rongfeng T., Zechun X., Xianxi Z., Yueying Z., Wen Z., Junhong Z., Bingquan W., Suyuan Z., Dezhi S. (2015): Effective removal of Pb(II) using magnetic Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub> micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption, *Bioresource Technology* 469, pp. 211-223.
- Tounsadi H., Khalidib A., Machrouhia A., Farnanea M., Elmoubarkia R., Elhalila A., Sadiqa M., Barkaa N. (2016): Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (4), Part A, p. 4549-4564.
- Warsinger, D.M., Tow, E.W., Nayar, K.G., Maswadeh, L.A., Lienhard V, John H. (2016). "Energy efficiency of batch and semi-batch (CCRO) reverse osmosis desalination". *Water Research*. 106: 272–282

## 7. ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΑΣΣΑΝΔΡΑΣ - ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΜΕ ΑΝΟΞΙΚΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΕΣ ΤΑΦΡΟΥΣ

### 7.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η εφαρμογή ενεργητικών συστημάτων επεξεργασίας ενδείκνυται κυρίως στις περιπτώσεις λειτουργούντων μεταλλευτικών χώρων, όπου αφενός ο συνεχής έλεγχος λειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας και της ποιότητας της απορροής και αφετέρου η κάλυψη του μεγάλου κόστους επεξεργασίας είναι εφικτά. Για παράδειγμα, όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 5** της παρούσας διατριβής, η μέθοδος που εφαρμόζεται από τα Μεταλλεία Κασσάνδρας για την κατεργασία των νερών των μεταλλείων Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου στην ΒΑ Χαλκιδική είναι η εξουδετέρωση με προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) για τη ρύθμιση του pH και την απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων με το κόστος αυτής της κατεργασίας να ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 1.000.000 € ετησίως σε κάθε μεταλλείο για εργατικά, δαπάνες αντιδραστηρίων, λειτουργία και συντήρηση των εγκαταστάσεων και διαχείριση της παραγόμενης ύλης εξουδετέρωσης. Όμως, για την μακροπρόθεσμη περιβαλλοντικά ασφαλή λειτουργία των Μεταλλείων Κασσάνδρας, ιδιαίτερα μετά την παύση λειτουργίας τους, είναι ζωτικής ανάγκης η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων κατεργασίας των νερών μεταλλείων με περιορισμένες απαιτήσεις επιτήρησης και χαμηλού κόστους.

Με βάση τα τελευταία διαθέσιμα στοιχεία γεωλογικής έρευνας (ΜΠΕ Μεταλλείων Κασσάνδρας, Δεκ. 2021) η μεταλλευτική δραστηριότητα στο μεταλλείο Ολυμπιάδας αναμένεται να περατωθεί στο τέλος της δεκαετίας του 2040, στο μεταλλείο Μαύρων Πετρών, λόγω περιορισμένων μεταλλευτικών αποθεμάτων, έχουν ήδη ανασταλεί από τον Δεκέμβριο του 2021 οι εργασίες παραγωγής μεταλλεύματος και το μεταλλείο έχει περιέλθει σε καθεστώς φροντίδας και συντήρησης και τέλος, το μεταλλείο Μαντέμ Λάκκου είναι εξοφλημένο από το 2002 ενώ αντιθέτως οι πηγές γένεσης όξινης απορροής παραμένουν ενεργές μέχρι και σήμερα, δύο (2) δεκαετίες μετά το κλείσιμό του.

Για τον σκοπό αυτό, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, πέραν της υφιστάμενης ενεργητικής μεθόδου πρωτογενούς κατεργασίας της OAM (**Κεφάλαιο 5** της παρούσας), και της βελτίωσης της απόδοσης κατεργασίας με ενεργητικές μεθόδους δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας (**Κεφάλαιο 6** της παρούσας), μελετήθηκε και προτείνεται, ως ένα κύριο συστατικό ενός ολοκληρωμένου σχεδίου διαχείρισης, και η εφαρμογή παθητικών συστημάτων επεξεργασίας όξινων νερών μεταλλείων.

Όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 3** της παρούσας, για την κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων έχουν αναπτυχθεί τρεις κύριες κατηγορίες παθητικών συστημάτων: (1) Αερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (Aerobic Wetlands), (2) Αναερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι (Anaerobic or Compost or Organic Substrate Wetlands) και (3) Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (Anoxic Limestone Drains). Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η εφαρμοσιμότητα των Ανοξικών Ασβεστολιθικών Τάφρων οι οποίες αποτελούν ένα στάδιο προκατεργασίας των όξινων νερών μεταλλείου, πριν την κατεργασία τους με αερόβιους ή αναερόβιους υδροβιότοπους. Η διεργασία που λαμβάνει χώρα στις ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους είναι αύξηση του pH των όξινων νερών και προσθήκη αλκαλικότητας λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου. Κατά συνέπεια, η απορροή των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων είναι ουδέτερου pH, το οποίο επιταχύνει την υδρόλυση και καταβύθιση των μετάλλων ενώ ταυτόχρονα η αλκαλικότητα που έχει προστεθεί στην απορροή είναι ικανή να εξουδετερώσει την οξύτητα που θα παραχθεί από την υδρόλυση των μετάλλων που λαμβάνει χώρα στο επόμενο στάδιο κατεργασίας των αερόβιων υδροβιότοπων.

Η τεχνική των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων αναπτύχθηκε σε πιλοτική κλίμακα μόλις το 1990 για την κατεργασία όξινης απορροής ανθρακορυχείων, με κυμαινόμενα αποτελέσματα

αποδοτικότητα. Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης της απορροής μεταλλείων μικτών θειούχων στο δυναμικό γένεσης αλκαλικότητας καθώς και η μελέτη της κινητικής των ανοξικών ασβεστολιθικών συστημάτων.

Τα στάδια που ακολουθήθηκαν στην παρούσα διατριβή για την ανάπτυξη της μεθόδου των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων περιλαμβάνουν (Gazea et al., 1996):

- Αξιολόγηση των διαφόρων ρευμάτων των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας. Περιλαμβάνει την καταγραφή της ποιότητας και των παροχών και αξιολόγηση των ρευμάτων εκείνων που επιδέχονται κατεργασία με τη μέθοδο των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων.
- Παρασκευή συνθετικών διαλυμάτων, των οποίων η ποιότητα προσομοιάζει την ποιότητα των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας. Τα συνθετικά αυτά διαλύματα χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών.
- Διεξαγωγή στατικών εργαστηριακών δοκιμών με σκοπό (α) την πρόβλεψη του μέγιστου δυναμικού παραγωγής αλκαλικότητας των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων παρουσία χαρακτηριστικών διαλελυμένων μετάλλων τα οποία απαντώνται στα νερά των Μεταλλείων Κασσάνδρας και (β) την πρόβλεψη του βέλτιστου χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στις τάφρους. Οι βέλτιστοι χρόνοι παραμονής που προσδιορίστηκαν από τις στατικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια για τη διεξαγωγή των κινητικών δοκιμών.
- Διεξαγωγή κινητικών εργαστηριακών δοκιμών με σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου, παραγωγής αλκαλικότητας και εξουδετέρωσης της περιεχόμενης οξύτητας. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στις τάφρους στην απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μελέτη της επίδρασης ορισμένων χαρακτηριστικών μεταλλικών ιόντων όπως του τριθενούς σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ) και του αργιλίου ( $Al^{3+}$ ), στην αποδοτικότητα του συστήματος και στη μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος με το χρόνο.

Η βιβλιογραφική διερεύνηση και παρουσίαση των λειτουργικών και τεχνικών χαρακτηριστικών των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων και των διαφόρων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα δίνεται στην ενότητα 7.2. Η αναλυτική παρουσίαση της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε και των αποτελεσμάτων των δοκιμών εργαστηριακής κλίμακας δίνεται στην ενότητα 7.3. Τα συμπεράσματα των εργαστηριακών δοκιμών αξιολογήθηκαν με τη χρήση ενός υπολογιστικού μοντέλου γεωχημικής συμπεριφοράς, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην ενότητα 7.4. Ακολούθως, με βάση τα αποτελέσματα της ερευνητικής εργασίας (ενότητα 7.5) και τις προκαταρκτικές δοκιμές δεξαμενών καθίζησης (ενότητα 7.6) προσδιορίστηκε η ποιότητα των νερών μεταλλείων μικτών θειούχων που επιδέχονται κατεργασία με ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους και ο βέλτιστος χρόνος παραμονής – κατεργασίας. Τέλος, στην ενότητα 7.7 δίνονται στοιχεία για τον σχεδιασμό – κατασκευή μονάδας βιομηχανικής κλίμακας για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας με ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους.

## 7.2 Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΝΟΞΙΚΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΑΦΡΩΝ

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση της τεχνολογίας των Ανοξικών Ασβεστολιθικών Τάφρων (Anoxic Limestone Drains, ALDs) που έχει αναπτυχθεί για την παθητική κατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων δόθηκε συνοπτικά στην ενότητα 3.3.4.3 και αναλύεται στην παρούσα ενότητα.

### 7.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (ALDs) αποτελούν μία παθητική μέθοδο για την προκατεργασία των όξινων νερών μεταλλείου, πριν αυτά οδηγηθούν σε έναν αερόβιο ή αναερόβιο τεχνητό υδροβιότοπο. Σκοπός της μεθόδου είναι η προσθήκη αλκαλικότητας στο διάλυμα μέσω της απευθείας επαφής του διαλύματος με ασβεστόλιθο.

Όταν ο ασβεστόλιθος έρθει σε επαφή με όξινο νερό, διαλυτοποιείται και παράγει διαλελυμένο ασβέστιο και δισανθρακική αλκαλικότητα, η οποία με την σειρά της εξουδετερώνει την οξύτητα και ρυθμίζει το pH του διαλύματος, το οποίο έχει την τάση να μειώνεται λόγω της υδρόλυσης των μετάλλων. Η απόδοση των ALDs, σε αντίθεση με τις άλλες κατηγορίες παθητικών συστημάτων, δεν επηρεάζεται από τυχόν βιολογικούς παράγοντες / περιορισμούς (Skousen, 1991). Οι κύριοι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματική λειτουργία των ALDs είναι η παρουσία του τρισθενούς σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ), αλουμινίου ( $Al^{3+}$ ) και διαλελυμένου οξυγόνου (DO). Όταν τα όξινα νερά μεταλλείου περιέχουν  $Fe^{3+}$  ( $>2mg/L$ ) ή  $Al^{3+}$  ( $>2mg/L$ ) και έρθουν σε επαφή με ασβεστόλιθο, θα σχηματιστεί  $Fe(OH)_3$  ή  $Al(OH)_3$ , αντίστοιχα. Το καταβυθιζόμενο υδροξείδιο του σιδήρου αδρανοποιεί την επιφάνεια του ασβεστολίθου, περιορίζοντας την περαιτέρω διαλυτοποίησή του. Αντίστοιχα, τα ζελατινοειδή υδροξείδια του αλουμινίου «φράζουν» την ροή του νερού, με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της διαπερατότητας του στρώματος του ασβεστολίθου. Η παρουσία διαλελυμένου οξυγόνου ( $DO > 1mg/L$ ) προωθεί την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή, με τα δυσμενή επακόλουθα που προαναφέρθηκαν.

Τα νερά μεταλλείου, πριν εκτεθούν στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας, περιέχουν συνήθως πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, ο δε περιεχόμενος σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο στη δισθενή του μορφή. Διοχετεύοντας ένα τέτοιο νερό σε μία ανοξική τάφρο που περιέχει ασβεστόλιθο, μπορεί να προστεθεί στο νερό μέχρι και 400 mg/l αλκαλικότητας (Turner and McCoy, 1990). Οι ALDs στεγανοποιούνται με σκοπό να ελαχιστοποιείται η είσοδος του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο σύστημα και να μεγιστοποιείται η συσσώρευση του παραγομένου  $CO_2$ . Η σύλληψη της ιδέας των ALDs προτάθηκε αρχικά από το Tennessee Department of Health and Environment για την κατεργασία νερών ανθρακωρυχείων, ενώ στις μέρες μας βρίσκει πληθώρα εφαρμογών στις ΗΠΑ και στην Ευρώπη (Nairn et al, 1991, Gusek and Wildeman, 1995, Gazea et al., 1996; Skousen et al., 2000; Skousen et al., 2017; Skousen et al., 2019).

Ο βασικός σχεδιασμός μιας ALD είναι σχετικά απλός. Συνίσταται από ένα ανοιχτό, στεγανοποιημένο κανάλι ή εκσκαφή εντός μιας επιφανειακής απόθεσης στείρων εξόρυξης ή εντός μιας υπόγειας στοάς, η οποία πληρούται με υψηλής ποιότητας ασβεστόλιθο, θραυσμένο σε μέγεθος χαλικιού. Το όξινο νερό, όταν διέρχεται μέσα από τέτοιες τάφρους, αντιδρά με τον ασβεστόλιθο για αύξηση του pH και της αλκαλικότητας. Μια τυπική τομή ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου δόθηκε στο **Σχήμα 3-15** της **ενότητας 3.3.4.3** της παρούσας.

Οι ALDs αποτελούν μια τεχνική χαμηλού κόστους για την παραγωγή αλκαλικότητας. Ωστόσο, για να είναι και αποτελεσματικές θα πρέπει να λειτουργούν υπό κατάλληλες συνθήκες. Το στρώμα του ασβεστόλιθου καλύπτεται με πλαστικό υλικό και άργιλο έτσι ώστε να εμποδίζεται η διείσδυση του οξυγόνου και η διαφυγή του παραγομένου  $CO_2$ . Το ανοξικό περιβάλλον (απουσία οξυγόνου) επιτρέπει τη διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου και ταυτόχρονα αναχαιτίζει την οξείδωση του σιδήρου ελαχιστοποιώντας την αδρανοποίηση του ασβεστολίθου. Το νερό που εκρέει από μία ALD έχει αυξημένη αλκαλικότητα αλλά εξακολουθεί να περιέχει αυξημένες συγκεντρώσεις διαλελυμένων μετάλλων (π.χ.  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  κλπ.). Όταν εξέλθει από την ALD, το νερό που περιέχει περίσσεια αλκαλικότητας, οδηγείται σε μία δεξαμενή καθίζησης ή έναν αερόβιο τεχνητό

υδροβιότοπο όπου αερίζεται / οξυγονώνεται και λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξείδωσης, υδρόλυσης και καταβύθισης των μετάλλων σε ισχυρά αλκαλικά περιβάλλον.

Από το 1990, που αναφέρονται οι πρώτες εφαρμογές ALDs, έχουν κατασκευαστεί δεκάδες εφαρμογών στην περιοχή των Αππαλαχίων και ιδιαίτερα στις περιοχές Alabama, West Virginia και Pennsylvania των ΗΠΑ για την κατεργασία όξινης απορροής ανθρακωρυχείων (Turner and McCoy, 1990; Brodie et al., 1991; Nairn et al., 1991; Skousen and Faulkner, 1992). Τα μέχρι σήμερα δημοσιευμένα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και στις περισσότερες των περιπτώσεων αναφέρεται σημαντική αύξηση της αλκαλικότητας, σε επίπεδα ικανοποιητικά για την ρύθμιση του pH (Britt et al., 1991; Hedin et al., 1992; Hedin et al., 1994; Waltzlaf and Hedin, 1993; Hedin and Waltzlaf, 1994). Ωστόσο, για την σύνταξη οδηγιών κατασκευής και προοπτικών λειτουργίας, απαιτείται περαιτέρω έρευνα αναφορικά με τον σχεδιασμό, την ωφέλεια και την μακροχρόνια απόδοση των ALDs. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να διασαφηνιστούν οι απαιτήσεις σε ποιότητα και κοκκομετρία του ασβεστολίθου, οι ταχύτητες διαλυτοποίησης καθώς και οι μηχανισμοί και τα προϊόντα των αντιδράσεων. Περαιτέρω, η πλειοψηφία των εφαρμογών των ALDs αναφέρονται στην κατεργασία όξινης απορροής ανθρακωρυχείων. Οι βιβλιογραφικές αναφορές / δεδομένα για την επίδραση στην απόδοση του συστήματος της παρουσίας ορισμένων μετάλλων όπως του Zn, Cu και του As, τα οποία απαντώνται πολύ συχνά στην όξινη απορροή μεταλλείων μικτών θειούχων, είναι πολύ περιορισμένες.

Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι η μοναδική συνεισφορά των ALDs στην κατεργασία όξινων νερών μεταλλείων είναι η αύξηση του pH και η προσθήκη αλκαλικότητας. Μετά την έξοδο του νερού από την τάφρο, θα πρέπει να του παρασχεθεί τεχνητός αερόβιος υδροβιότοπος επαρκών διαστάσεων, για να διασφαλιστεί ικανοποιητική επιφάνεια επαφής του οξυγόνου του αέρα με το νερό μεταλλείου προκειμένου να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις οξείδωσης, υδρόλυσης και καταβύθισης των μετάλλων (Skousen, 1991).

## 7.2.2 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Το ανθρακικό σύστημα αποτελεί το πιο σημαντικό σύστημα ρύθμισης του pH των νερών αλλά ταυτόχρονα και ένα από τα πιο πολύπλοκα συστήματα. Στις χημικές ενώσεις που υπεισέρχονται στο ανθρακικό σύστημα συγκαταλέγονται το αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το διαλελυμένο ή υδατικό διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2(aq)</sub>), το ανθρακικό οξύ (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), το δισανθρακικό ιόν (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), το ανθρακικό ιόν (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και στερεά που περιέχουν την ανθρακική ρίζα όπως το ανθρακικό ασβέστιο CaCO<sub>3</sub>. Η διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου είναι γνωστή ότι είναι μία επιφανειακή διεργασία (Plummer et al., 1979; Sverdrup and Warfringe, 1985). Στην συνέχεια δίνονται οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου, όπως αυτές περιγράφονται από τους Cravotta et al. (1990) και Nairn et al. (1992).

Όταν τα όξινα νερά, pH<6,4, έρθουν σε επαφή με τον ασβεστόλιθο, αυτός διαλυτοποιείται παράγοντας διαλελυμένο διοξείδιο του άνθρακα:



Το διαλελυμένο CO<sub>2</sub> αποτελεί ένα ασθενές οξύ το οποίο συνεχίζει να αντιδρά με τον ασβεστόλιθο, παράγοντας ασβέστιο και δισανθρακική αλκαλικότητα:



Το διαλελυμένο CO<sub>2</sub> συμβολίζεται / αναφέρεται ως “H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>” και περιλαμβάνει και το CO<sub>2(aq)</sub> αλλά και το ανθρακικό οξύ (Stumm and Morgan, 1981). Η συσχέτιση αυτή φαίνεται στην αντίδραση (7.3):





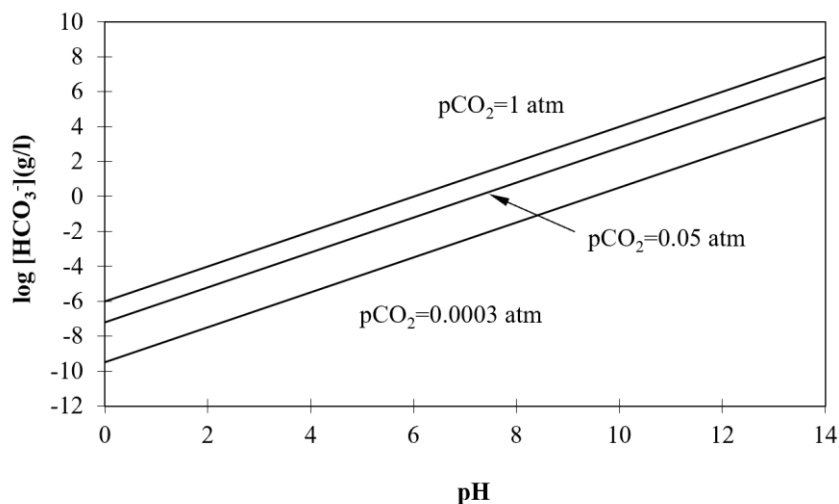
Η δισανθρακική αλκαλικότητα που παράγεται με βάση την αντίδραση (7.2) διατίθεται για τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης της οξύτητας.

Η διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου είναι συνάρτηση του εάν το σύστημα είναι ανοιχτού ή κλειστού τύπου (Snoeyink and Jenkins, 1980). Εάν υποθέσουμε ότι η ALD είναι ένα κλειστό σύστημα, τότε η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα ( $p\text{CO}_2$ ) καθίσταται σημαντική στην ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου και κατά συνέπεια και στην παραγωγή αλκαλικότητας. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (7.3) είναι περίπου  $10^{-2}$  και το μεγαλύτερο ποσοστό του διαλελυμένου  $\text{CO}_2$  βρίσκεται με τη μορφή του  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (Manahan, 1991). Σ' αυτήν την περίπτωση, οι αντιδράσεις (7.1) και (7.2) διαμορφώνονται ως ακολούθως:



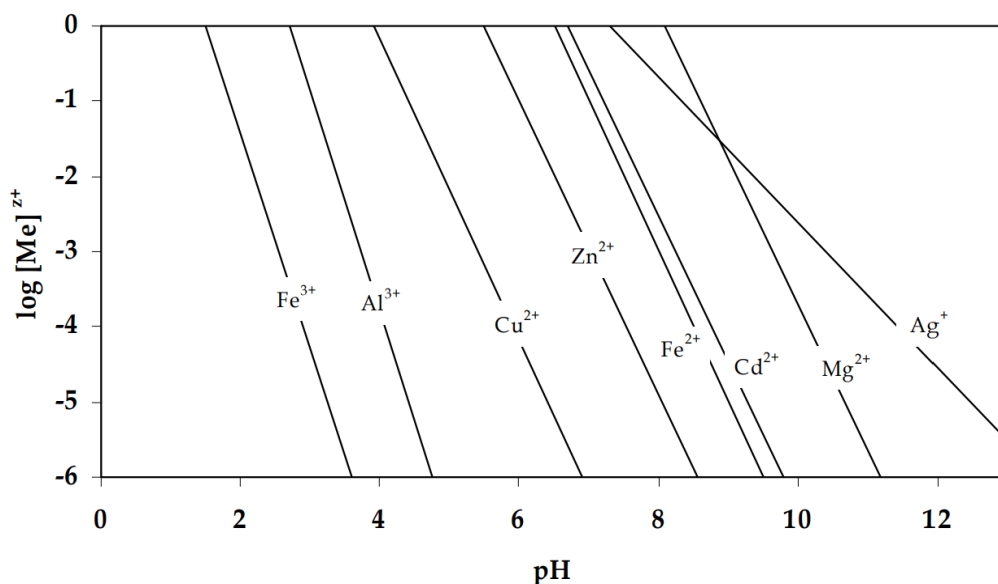
Καθώς ο ασβεστόλιθος διαλυτοποιείται, παράγεται  $\text{CO}_2$  και, σε ένα κλειστό σύστημα, αυξάνεται η  $p\text{CO}_2$  (7.4). Δεδομένου ότι, στην πράξη, σε ένα κλειστό σύστημα δεν υπάρχει καμία αέρια φάση, το παραγόμενο  $\text{CO}_2$  παραμένει στο διάλυμα με τη μορφή διαλελυμένου ελεύθερου διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) και συνεχίζει να αντιδρά με τον ασβεστόλιθο, παράγοντας δισανθρακική αλκαλικότητα σύμφωνα με την αντίδραση (7.5).

Η διαλυτότητα του ασβεστολίθου εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$ . Στο **Σχήμα 7-1** δίνεται το διάγραμμα διαλυτότητας του  $\text{HCO}_3^-$  συναρτήσει του pH και της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ . Θεωρητικά, όταν το νερό έρθει σε επαφή με ασβεστόλιθο υπό συνθήκες  $p\text{CO}_2=1.0 \text{ atm}$ , τότε η αλκαλικότητα που μπορεί να προστεθεί στο διάλυμα μπορεί να είναι μεγαλύτερη των  $1000 \text{ mg/l}$ .



**Σχήμα 7-1:** Διάγραμμα διαλυτότητας του  $\text{HCO}_3^-$  συναρτήσει του pH και της  $p\text{CO}_2$  σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$

Με την παρεμπόδιση της εισόδου του οξυγόνου στις ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους, διασφαλίζεται το κατάλληλο περιβάλλον για συνεχή διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου, χωρίς προβλήματα αδρανοποίησης τα οποία λαμβάνουν χώρα παρουσία οξυγόνου. Οι αντιδράσεις παραγωγής αλκαλικότητας και εξουδετέρωσης της οξύτητας λαμβάνουν χώρα με την αναμενόμενη σειρά, σε συμφωνία με τα προϊόντα διαλυτότητας των καταβυθιζομένων στερεών. Όταν ένα νερό πολύ όξινο, επιβαρυνμένο με μέταλλα, έρθει σε επαφή με ασβεστόλιθο, η πρώτη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξουδετέρωση της οξύτητας, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα της αύξηση του pH. Η αύξηση αυτή του pH οδηγεί με τη σειρά της στη μείωση της διαλυτότητας των υδροξειδίων των μετάλλων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7-2** (Stumm and Morgan, 1981).



**Σχήμα 7-2:** Διαλυτότητα υδροξειδίων και ανθρακικών ενώσεων των βασικών μετάλλων συναρτήσει του pH

Το  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  καταβυθίζεται σε pH μεταξύ 2-3, ενώ το  $\text{Al}(\text{OH})_3$  καταβυθίζεται σε pH= 4-5. Όταν το pH αυξηθεί σε τιμές πάνω από 4,5, αρχίζουν να συσσωρεύονται στο διάλυμα δισανθρακικά ιόντα. Υπό αυτές τις συνθήκες, μπορεί να σημειωθεί υπέρβαση της διαλυτότητας των ανθρακικών ενώσεων των μετάλλων, η οποία να οδηγήσει σε καταβύθιση καταρχήν του σιδηρίτη και ακολούθως του ροδοχρωσίτη, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Παράλληλα, οι παραπάνω αντιδράσεις συμβάλλουν στην απελευθέρωση ασβεστίου στο διάλυμα και επομένως στην αύξηση του δυναμικού καταβύθισης γύψου,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hedin et al, 1994).

## 7.2.3 ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ALDs

### 7.2.3.1 Εφαρμογές ALDs

Οι ALDs είναι μία τεχνολογία παθητικής κατεργασίας που αναπτύχθηκε την τελευταία τριακονταετία (Turner and McCoy, 1990; Skousen and Ziemkiewicz, 2005; INAP, 2009). Από τότε έχουν κατασκευαστεί μια σειρά ALDs που βρίσκονται σε λειτουργία σε διάφορες περιοχές των ΗΠΑ και πιο πρόσφατα και στην Ευρώπη. Στον **Πίνακα 7-1** συνοψίζονται οι εφαρμογές ALD που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την κατεργασία όξινης απορροής ανθρακωρυχείων.

**Πίνακας 7-1:** Χαρακτηριστικές εφαρμογές ALDs για την κατεργασία όξινης απορροής ανθρακωρυχείων

Εφαρμογή	Παροχή m <sup>3</sup> /h	pH		Οξύτητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Αλκαλικότητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Fe, mg/l		Mn, mg/l		Al, mg/l		SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , mg/l		Βιβλιογραφία
		Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	
Rid-2R	0,03	3,7	6,3	580	311	0	306	217	64	7	7			979	957	Hedin et al, 1994
Rid-2L	0,05	2,3	6,2	5520	386	0	469	1416	202	23	11			6719	2227	Hedin et al, 1994
G131	0,24	3,1	6,1	750	30	0	80	41	10	160	140	88	2	2660	2000	Faulkner & Skousen, 1994
G51	0,24	2,8	3,4	1020	600	0	0	140	130	200	160	100	70	2400	2000	Faulkner & Skousen, 1994
Rid-1	0,30	4,7	6,5	62	102	3	290	5	27	23	27			711	992	Hedin et al, 1994
Willi	0,30	2,7	6,3	610	69	0	187	48	<1	45	34			1538	1185	Hedin et al, 1994
G21	0,36	2,9	5,7	700	0	0	160	190	160	160	80	28	0	1900	1400	Faulkner & Skousen, 1994
G41	0,36	2,6	6,1	280	140	0	30	160	140	40	50	4	0	1000	1000	Faulkner & Skousen, 1994
G121	0,42	3,0	6,8	800	0	0	340	30	30	45	12	50	0	1100	600	Faulkner & Skousen, 1994
G52	0,42	2,8	4,7	700	350	0	1	130	100	170	130	55	30	1600	1600	Faulkner & Skousen, 1994
Morrison	0,42	5,3	6,3	446	109	23	271	216	151	51	42			1340	1081	Nairn et al, 1991 Hedin et al, 1994 Watzlaf et al., 2004

Εφαρμογή	Παροχή m <sup>3</sup> /h	pH		Οξύτητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Αλκαλικότητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Fe, mg/l		Mn, mg/l		Al, mg/l		SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , mg/l		Βιβλιογραφία
		Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	
Paint Pens	0,45	4,7	6,2	438	83	15	255	208	168	44	46	0,6	0	1332	1168	Nairn et al, 1992
G101	0,66	2,6	4,8	1200	600	0	6	150	300	140	120	70	10	2300	2000	Faulkner & Skousen, 1994
Preston	0,78	3,5	6,1	775	413	0	308	570	350	12	12	50	1	1330	1330	Faulkner & Skousen, 1994
G103	0,90	2,8	6,1	266	145	0	80	300	210	120	90	94	0	2100	1500	Faulkner & Skousen, 1994
Kodiak	0,90	2,8	4,3	2210	30	0	0	124	1	45	2	287	3	2900	140	Faulkner & Skousen, 1994
Shade	0,90	3,5	6,6	194	0	0	123	3	1	32	36			1042	1300	Nairn et al, 1991
G102	1,14	2,8	3,7	600	310	0	0	300	100	120	90	94	17	2060	1500	Faulkner & Skousen, 1994
G42	1,14	3,1	6,4	290	100	0	100	22	70	95	90	24	0	1000	1400	Faulkner & Skousen, 1994
G44	1,14	3,1	5,6	280	220	0	25	210	150	95	50	24	0	1100	1100	Faulkner & Skousen, 1994
G61	1,14	2,8	4,3	2000	1000	0	0	300	360	140	140	140	100	3000	2000	Faulkner & Skousen, 1994
G108	1,38	2,9	6,0	370	80	0	50	80	80	105	96	9	1	1300	1300	Faulkner & Skousen, 1994

Εφαρμογή	Παροχή m <sup>3</sup> /h	pH		Οξύτητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Αλκαλικότητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Fe, mg/l		Mn, mg/l		Al, mg/l		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l		Βιβλιογραφία
		Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	
G11	2,70	3,1	6,0	195	90	0	30	130	110	24	19	3	0	300	500	Faulkner & Skousen, 1994
Howe-2	3,18	5,9	6,5	569	560	24	174	276	271	39	39			1298	1309	Hedin et al, 1994 Watzlaf et al., 2004
Campbell	3,40	4,0	6,4	80,5		0		37		22				1155		Turner& McCoy, 1990
Schneep	3,42	3,3	6,3	280	185	0	191	92	61	28	39			980	908	Hedin et al, 1994 Watzlaf et al., 2004
Lillybrook	3,60	5,7	6,4	170	0	23	259	60	43	21	21	0	0	101	45	Faulkner & Skousen, 1994
G43	4,08	2,9	6,2	600	70	0	75	120	110	90	50	80	0	1800	900	Faulkner & Skousen, 1994
Rem-L	4,92	ΔΥ	6,0			ΔΥ	138	ΔΥ	184	ΔΥ	45			ΔΥ	1247	Hedin et al, 1994 Watzlaf et al., 2004
Lobo Cap	5,22	2,9	6,2	470	9	0	131	96	58	3	4	18	0	780	575	Faulkner & Skousen, 1994
Howe-1	5,52	5,6	6,2	482	373	33	161	279	277	41	40	<1	<1	1323	1329	Hedin et al, 1994 Watzlaf et al., 2004
Jennings	5,52	3,3	6,3	302	132	0	177	81	62	9	9			691	680	Hedin et al, 1994 Watzlaf et al., 2004
Rem-R	6,90	4,3	5,5	1330	1162	0	69	589	507	136	132			2825	2655	Hedin et al, 1994

Εφαρμογή	Παροχή m <sup>3</sup> /h	pH		Οξύτητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Αλκαλικότητα, mg CaCO <sub>3</sub> /l		Fe, mg/l		Mn, mg/l		Al, mg/l		SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , mg/l		Βιβλιογραφία
		Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	Εισ.	Εξ.	
																Watzlaf et al., 2004
Tva-4	7,86	4,9	6,7	285	12	ΔΥ	120	135	<1	24	3			ΔΥ	155	Hedin et al, 1994
Ohiopyle	13,08	3,3	3,6	808	615	0	0	10	3	79	63			2345	2043	Hedin et al, 1994
Tva-Aroad	15,90	2,8	6,6	220	77	0	350	16	38	4	2			430	55	Hedin et al, 1994
Scott	82,72	3,7	6,5	155,7		32		86		33				1794		Turner & McCoy, 1990
Orchard	2,34	3,5	5,9	30,3	-49,2	0,0	55,7	2,09	0,50	2,40	1,59	1,16	0,33	176	172	Cravotta et al., 2004
Buck Mtn.	32,04	4,6	6,3	28,1	-55,2	2,3	77,0	13,25	10,44	1,17	1,18	0,63	<0,20	72	62	Cravotta et al., 2004
Hegins	31,56	3,5	4,5	47,4	28,1	0,0	0,5	0,19	0,13	1,74	1,56	5,06	4,26	232	223	Cravotta et al., 2004
Douglas	113,50	3,7	5,5	393,7	106,3	0	38	24	22	6	7					Skousen, 1995

ΔΥ: Δεν υπάρχει

Από την αξιολόγηση των στοιχείων του παραπάνω Πίνακα προκύπτει ότι οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση λειτουργίας των ALDs είναι οι ακόλουθες:

### 7.2.3.2 Παροχή

Η παροχή είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην κατασκευή μιας ALD δεδομένου ότι επηρεάζει το μέγεθος του συστήματος. Στην περίπτωση υψηλών παροχών, λόγω των απαιτούμενων μεγάλων εκτάσεων, συνήθως δεν συστήνεται η κατασκευή ALD. Όπως προκύπτει από τον **Πίνακα 7-1**, η πλειοψηφία των εφαρμογών αναφέρονται στην κατεργασία σχετικά μικρών παροχών που κυμαίνονται από 0,05 έως 15,9 m<sup>3</sup>/h. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται μόνο δύο εφαρμογές για την κατεργασία υψηλών παροχών, 82,7 και 113,5 m<sup>3</sup>/h, αντίστοιχα (Turner and McCoy, 1990; Skousen, 1995). Ωστόσο, σ' αυτές τις περιπτώσεις η οξύτητα που περιέχεται στο προς κατεργασία νερό είναι σχετικά χαμηλή. Γενικά θεωρείται ότι η μέγιστη δυνατή παροχή νερών μεταλλείων που μπορεί να κατεργαστεί αποτελεσματικά με ALD είναι περίπου 100 gpm (22.7 m<sup>3</sup>/h), (Skousen 1991).

### 7.2.3.3 Συγκέντρωση Διαλυμένου Οξυγόνου (Dissolved oxygen, DO), mg/l

Η συγκέντρωση του DO επηρεάζει την ταχύτητα οξείδωσης του διαλυμένου σιδήρου, ο οποίος αποτελεί και τον κυριότερο ρυπαντή των όξινων νερών μεταλλείου. Νερά κορεσμένα σε οξυγόνο σε θερμοκρασία 15 έως 20°C περιέχουν συνήθως περί τα 10 mg/l οξυγόνου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση οξυγόνου για την αποτελεσματική λειτουργία των ALDs είναι περίπου 2 mg/l (Skousen 1991, Brodie et al 1993, Hedin et al., 1994). Όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου υπερβαίνει αυτήν την τιμή, τότε ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή, ο οποίος με τη σειρά του καταβυθίζεται εύκολα, μειώνοντας την απόδοση του συστήματος.

### 7.2.3.4 Οξύτητα και Αλκαλικότητα, mg/l

Η κύρια συμβολή των ALDs στην κατεργασία όξινων νερών μεταλλείων είναι η προσθήκη αλκαλικότητας και επομένως η μείωση της συγκέντρωσης της περιεχόμενης οξύτητας. Η οξύτητα σχετίζεται με την συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου (pH, οξύτητα πρωτονίων) καθώς και με την οξύτητα που περιέχεται στα κατιόντα των μετάλλων (ορυκτή οξύτητα). Η κατανάλωση του ασβεστολίθου σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση της οξύτητας που περιέχεται στο προς κατεργασία νερό. Με βάση τα στοιχεία του **Πίνακα 7-1**, η οξύτητα των νερών που κατεργάζονται με ALDs κυμαίνεται από 80 έως 5520 mg CaCO<sub>3</sub>/l, ενώ η αλκαλικότητα του νερού που εκρέει από το σύστημα κυμαίνεται από 0 έως 470 mg CaCO<sub>3</sub>/l. Η αλκαλικότητα σχετίζεται κυρίως με την παρουσία ιόντων HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (δισανθρακική αλκαλικότητα) καθώς επίσης και με τα ιόντα CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ανθρακική αλκαλικότητα), τα OH<sup>-</sup> (αλκαλικότητα υδροξειδίων) αλλά και με τα βορικά, φωσφορικά και πυριτικά ιόντα. Δεδομένου ότι η αλκαλικότητα ενός διαλύματος αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά στα υδροξείδια, τα ανθρακικά και τα δισανθρακικά ιόντα, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι επιμέρους μορφές της περιεχόμενης αλκαλικότητας και το ελεύθερο CO<sub>2</sub> από το pH και την ολική μετρούμενη αλκαλικότητα, με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις (Stumm and Morgan, 1981):

Δισανθρακική αλκαλικότητα (Bicarbonate alkalinity), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> =

$$T - 5,0 \times 10^{(pH-10)} / (1 + 0,94 \times 10^{(pH-10)}) \quad (7.9)$$

$$\text{Ανθρακική αλκαλικότητα (Carbonate alkalinity), CO}_3^{2-} = 0,94 \times B \times 10^{(pH-10)} \quad (7.10)$$

$$\text{Αλκαλικότητα υδροξειδίων (Hydroxide alkalinity), OH}^- = 5,0 \times 10^{(pH-10)} \quad (7.11)$$

$$\text{Ελεύθερο Διοξείδιο του άνθρακα (Free carbon dioxide), CO}_2 = 2,0 \times B \times 10^{(6-pH)} \quad (7.12)$$

$$\text{Ολικό Διοξείδιο του άνθρακα (Total carbon dioxide), CO}_2 = A + 0,44 (2B+C) \quad (7.13)$$

όπου:

A = Ελεύθερο διοξείδιο του άνθρακα (Free Carbon Dioxide), mg CO<sub>2</sub>/l

B = Δισανθρακική αλκαλικότητα (Bicarbonate alkalinity), mg CaCO<sub>3</sub>/l

C = Ανθρακική αλκαλικότητα (Carbonate alkalinity), mg CaCO<sub>3</sub>/l

T = Ολική αλκαλικότητα (Total alkalinity), mg CaCO<sub>3</sub>/l

\*Αλκαλικότητα υδροξειδίων (Hydroxide alkalinity): OH<sup>-</sup>, mg CaCO<sub>3</sub>/l

**Στην περιοχή τιμών pH= 5,0 – 6,5, όπου λειτουργούν οι περισσότερες εφαρμογές ALDs, η αλκαλικότητα σχετίζεται κατά κύριο λόγο με την δισανθρακική αλκαλικότητα.**

Σύμφωνα με τους Hedin και Nairn, 1992 «η μέγιστη αλκαλικότητα που μπορεί να παραχθεί στο ανοξικό περιβάλλον που επικρατεί στις ALDs είναι της τάξεως των 300 mg/l», τιμή η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μεγέθους κατασκευής του συστήματος (βλ. **ενότητα 7.7** της παρούσας διατριβής). Ωστόσο, αυτή η «μέγιστη τιμή αλκαλικότητας» δεν συμφωνεί με τα στοιχεία του **Πίνακα 7-1**. Η αλκαλικότητα που μπορεί να παραχθεί είναι συνάρτηση της οξύτητας του εισερχόμενου ρεύματος, όπως παρουσιάστηκε στις προηγούμενες ενότητες. Επισημαίνεται ότι στην μελέτη των Hedin και Nairn, 1992, δεν αναφέρονται αναλυτικά στοιχεία για το pH και την οξύτητα του εισερχόμενου ρεύματος.

### 7.2.3.5 pH

Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει το κατά πόσο μπορεί να εφαρμοστεί κατεργασία με ανοξική ασβεστολιθική τάφρο είναι το pH του προς κατεργασία νερού. Οι ALDs δεν συστήνονται για την κατεργασία νερών με pH>6,0 (Brodie et al, 1993). Σε αυτές τις τιμές pH μειώνεται η ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστίτη, ενώ επιταχύνεται η οξειδωση του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή (Stumm and Morgan, 1981).

### 7.2.3.6 Συγκεντρώσεις Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, mg/l

Η συγκέντρωση του Fe<sup>3+</sup> στο προς κατεργασία νερό αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα για την εφαρμοσιμότητα των ALDs. Για να λειτουργεί μια ALD αποτελεσματικά, θα πρέπει το μεγαλύτερο ποσοστό του περιεχομένου σιδήρου να βρίσκεται στη μικρότερη οξειδωτική βαθμίδα (Skousen, 1991; Turner and McCoy, 1990; Hedin and Nairn, 1992). Στις τιμές pH που επιτυγχάνονται στις ALDs, παρεμποδίζεται η καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου και κατ'επέκταση διασφαλίζεται η μακρόχρονη αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος.

Ωστόσο, σε ορισμένες εφαρμογές που περιλαμβάνονται στον **Πίνακα 7-1**, ο σίδηρος στο εξερχόμενο ρεύμα είναι σημαντικά χαμηλότερος από αυτόν της τροφοδοσίας, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η απόδοση των ALDs. Επισημαίνεται ότι οι εφαρμογές αυτές αναφέρονται στην κατεργασία πολύ μικρών παροχών όξινων νερών, οι οποίες κυμαίνονται από 0,05 έως 5,0 m<sup>3</sup>/h.

### 7.2.3.7 Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Eh)

Μία άλλη σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της εφαρμοσιμότητας των ALDs είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής, Eh, του προς κατεργασία νερού μεταλλείου. Σύμφωνα με τους Brodie et al., 1991, η ALD μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν το Eh του προς κατεργασία νερού είναι



$E_h \leq 0$ . Ωστόσο, αυτή η τιμή θεωρείται πολύ συντηρητική. Με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα, ο λόγος  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  υπολογίζεται από την εξίσωση Peters-Nernst:

$$E_h = 0,77 + 0,059 \times \ln Fe^{3+}/Fe^{2+} \quad (7.14)$$

Όταν το  $E_h$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι  $E_h \leq 350$  mV, δεν υπάρχει τρισθενής σίδηρος στο διάλυμα. Αυτή η τιμή συμφωνεί με τα στοιχεία που δημοσιεύτηκαν από τους Turner και McCoy, 1990, οι οποίοι προτείνουν ως ανώτατο όριο  $E_h$  για την αποτελεσματική λειτουργία των ALDs την τιμή  $E_h = 300$  mV.

#### 7.2.3.8 Συγκέντρωση Al, mg/l

Στις ALDs, όταν το pH υπερβεί την τιμή 4,0, το Al αρχίζει να καταβυθίζεται με τη μορφή  $Al(OH)_3$ , *ίδε Σχήμα 7-2*. Σε περίπτωση αυξημένων συγκεντρώσεων αλουμινίου στο εισερχόμενο ρεύμα ( $>25$  mg/l), υπάρχει μεγάλο δυναμικό έμφραξης της τάφρου. Με βάση τις παρατηρήσεις πεδίου, οι ενώσεις του αλουμινίου που σχηματίζονται εντός των ALDs έχουν μικρή συνάφεια με τον ασβεστόλιθο και ως εκ τούτου εξέρχονται από το σύστημα με τη μορφή ελαφρών ζελατινωδών συσσωματωμάτων (Skousen, 1991). Επομένως, με βάση τη βιβλιογραφία, μια ανοξική ασβεστολιθική τάφρος που έχει φράξει από ιζήματα αλουμινίου μπορεί και να αποφραχθεί και να συνεχισθεί η λειτουργία της χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα.

## 7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 7.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Παρά το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι ως μία τεχνική χαμηλού κόστους για την προκατεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων, δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία αναλυτικά δεδομένα για την επίδραση της χημικής σύστασης των νερών μεταλλείων στην απόδοση του συστήματος. Επιπλέον, η πλειοψηφία των εφαρμογών ALDs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία αφορά την κατεργασία απορροών ανθρακωρυχείων, όπου ο κυριότερος ρυπαντής είναι ο σίδηρος. Για τους λόγους αυτούς, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής διερευνάται η εφαρμοσιμότητα των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων στην κατεργασία όξινων νερών μεταλλείων που απορρέουν από μεταλλεία μικτών θειούχων.

### 7.3.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Αντικείμενο της μελέτης είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης της χημικής σύστασης του νερού μεταλλείου στο δυναμικό γένεσης αλκαλικότητας καθώς και στην κινητική των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων. Για το σκοπό αυτό εξετάζονται συνθετικά διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις των κυριότερων ρύπων που εντοπίζονται στις απορροές των Μεταλλείων Κασσάνδρας, περιλαμβανομένων των  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , Mn, Zn, Al, As και Cu. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στον προσδιορισμό της επίδρασης της παρουσίας δισθενούς /τρισθενούς σιδήρου και αλουμινίου, καθώς και στην αλληλεπίδραση των μετάλλων στην συνολική απόδοση των ALDs. Επίσης, διερευνώνται οι μηχανισμοί παραγωγής αλκαλικότητας και εξουδετέρωσης της οξύτητας καθώς και οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα αυτά.

Για τη μελέτη του δυναμικού παραγωγής αλκαλικότητας των ALDs χρησιμοποιούνται πρότυπες εργαστηριακές δοκιμές, στατικές και κινητικές.

Πρωταρχικός σκοπός των στατικών δοκιμών είναι η πρόβλεψη του μέγιστου δυναμικού παραγωγής αλκαλικότητας παρουσία χαρακτηριστικών συστατικών των νερών μεταλλείων. Επίσης διερευνάται η επίδραση της κατεργασίας με ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους στην απομάκρυνση της περιεχόμενης οξύτητας καθώς και στην συμπεριφορά των διαλυμένων μετάλλων όταν αυτά έρχονται σε επαφή με τον ασβεστόλιθο. Με βάση τις στατικές δοκιμές, προσδιορίζεται ο βέλτιστος χρόνος παραμονής για την απόκτηση του μέγιστου δυναμικού παραγωγής αλκαλικότητας, ο οποίος χρόνος παραμονής εφαρμόζεται στην συνέχεια στις επακόλουθες κινητικές δοκιμές.

Σκοπός των κινητικών εργαστηριακών δοκιμών είναι ο προσδιορισμός της ταχύτητας διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου, της παραγωγής αλκαλικότητας και της εξουδετέρωσης της οξύτητας. Επίσης εξετάζεται η επίδραση του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στις ALDs στην απομάκρυνση των μετάλλων από το υπό κατεργασία νερό. Η συνολική απόδοση και ο χρόνος ζωής των ALDs αξιολογείται παρουσία χαρακτηριστικών μεταλλικών ιόντων, όπως του  $Fe^{3+}$  και του  $Al^{3+}$ , τα οποία είναι γνωστά ότι επηρεάζουν δυσμενώς την μακροπρόθεσμη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου.

### 7.3.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 7.3.3.1 Ασβεστόλιθος

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται υψηλής ποιότητας ασβεστόλιθος από ένα λατομείο. Η περιεκτικότητα του ασβεστόλιθου σε ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ), η οποία προσδιορίστηκε με υγρές χημικές μεθόδους, είναι 97% κ.β. ενώ η κοκκομετρία του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 3 cm.

### 7.3.3.2 Συνθετικά νερά μεταλλείου

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των συνθετικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε όλη την πειραματική εργασία αξιολόγησης και ανάπτυξης των ALDs έγινε στατιστική επεξεργασία των στοιχείων ποιότητας των νερών μεταλλείων Ολυμπιάδας (κωδικός OMW01), Μαύρων Πετρών (MMW11) και Μαντέμ Λάκκου (MMW01).

Ειδικότερα, στον **Πίνακα 7-2** που ακολουθεί συνοψίζονται τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά για κάθε ρεύμα από τα ως άνω νερά μεταλλείων, περιλαμβανομένων της διακύμανσης του pH και των συγκεντρώσεων των κυριοτέρων μετάλλων καθώς και της μέσης παροχής. Στον ίδιο πίνακα δίνεται για κάθε ρεύμα νερών μεταλλείων και η περιοχή τιμών των μετάλλων που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και το αντίστοιχο ποσοστό εμφάνισης ενώ η αναλυτική παρουσίαση της συνολικής κατανομής των συγκεντρώσεων δίνεται στο **Παράρτημα VII.1** της παρούσας.

Τα συνθετικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα παρασκευάστηκαν με μοναδικό κριτήριο να προσομοιάζουν τα νερά των Μεταλλείων Κασσάνδρας, και συγκεκριμένα:

- να είναι όξινα διαλύματα
- να έχουν συγκεντρώσεις μετάλλων στην περιοχή τιμών που παρουσιάζει την μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης
- στην περίπτωση που υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των 3 ρευμάτων να έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εκ των ρευμάτων, και
- να έχουν μικρές παροχές.

Με βάση τα παραπάνω, διαμορφώθηκε η σύσταση των συνθετικών διαλυμάτων η οποία δίνεται επίσης στον **Πίνακα 7-2**.

**Πίνακας 7-2:** Μεθοδολογία επιλογής της σύστασης των συνθετικών διαλυμάτων για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών ALDs

Σ.Δ.	Περιγραφή	pH	Fe <sub>ολικός</sub> mg/l	Zn <sub>διαλ</sub> mg/l	Mn <sub>διαλ</sub> mg/l	Al <sub>διαλ</sub> mg/l	As <sub>διαλ</sub> mg/l	Cu <sub>διαλ</sub> mg/l	Παροχή m <sup>3</sup> /h
OMW01	Νερά μεταλλείου Ολυμπιάδας <sup>1,2</sup>	6,1-12,3	<0,005-266,0	<0,005-114,4	<0,005-37,4	0,003-221,0	0,002-1,0	<0,005-9,8	420
<b>Περιοχή τιμών με τη μέγιστη συχνότητα καταγραφής (%)</b>		<b>&gt;7,5 (89,6%)</b>	<b>0-50 (99,4%)</b>	<b>0-50 (99,0%)</b>	<b>0-50 (100,0%)</b>	<b>0-50 (99,5%)</b>	<b>0-20 (100,0%)</b>	<b>0-15 (100,0%)</b>	
MMW11	Νερά μεταλλείου Μαύρων Πετρών <sup>3,4</sup>	2,7-12,7	0,07-3977,0	<0,005-213,3	<0,005-370,8	0,003-40,3	0,001-9,4	<0,005-6,8	320
<b>Περιοχή τιμών με τη μέγιστη συχνότητα καταγραφής (%)</b>		<b>&gt;7,5 (78,3%)</b>	<b>0-50 (70,6%)</b>	<b>0-50 (95,7%)</b>	<b>0-50 (93,6%)</b>	<b>0-50 (100,0%)</b>	<b>0-20 (100,0%)</b>	<b>0-15 (100,0%)</b>	
MMW01	Νερά μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου <sup>5,6</sup>	1,5-13,9	<0,005-19090,0	0,01-2214,0	0,05-397,0	0,003-1280,0	0,003-40,4	<0,005-118,0	195
<b>Περιοχή τιμών με τη μέγιστη συχνότητα καταγραφής (%)</b>		<b>2,6-5 (80,9%)</b>	<b>50-500 (54,0%)</b>	<b>50-300 (60,8%)</b>	<b>50-250 (58,6%)</b>	<b>0-50 (81,7%)</b>	<b>0-20 (99,4%)</b>	<b>0-15 (96,2%)</b>	
<b>Συνθετικά διαλύματα που εξετάζονται</b>		<b>2,6</b>	<b>50-500</b>	<b>50-300</b>	<b>50-250</b>	<b>0-50</b>	<b>0-20</b>	<b>0-15</b>	

1 Κεφάλαιο 4, Πίνακας 4.4 Παροχή νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας / Μέσος Όρος

2 Κεφάλαιο 4, Πίνακας 4.5 Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Ολυμπιάδας πριν την κατεργασία / Ελάχιστη τιμή – Μέγιστη τιμή

3 Κεφάλαιο 4, Πίνακας 4.7 Παροχή νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών / Μέσος Όρος

4 Κεφάλαιο 4, Πίνακας 4.8 Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαύρων Πετρών πριν την κατεργασία / Ελάχιστη τιμή – Μέγιστη τιμή

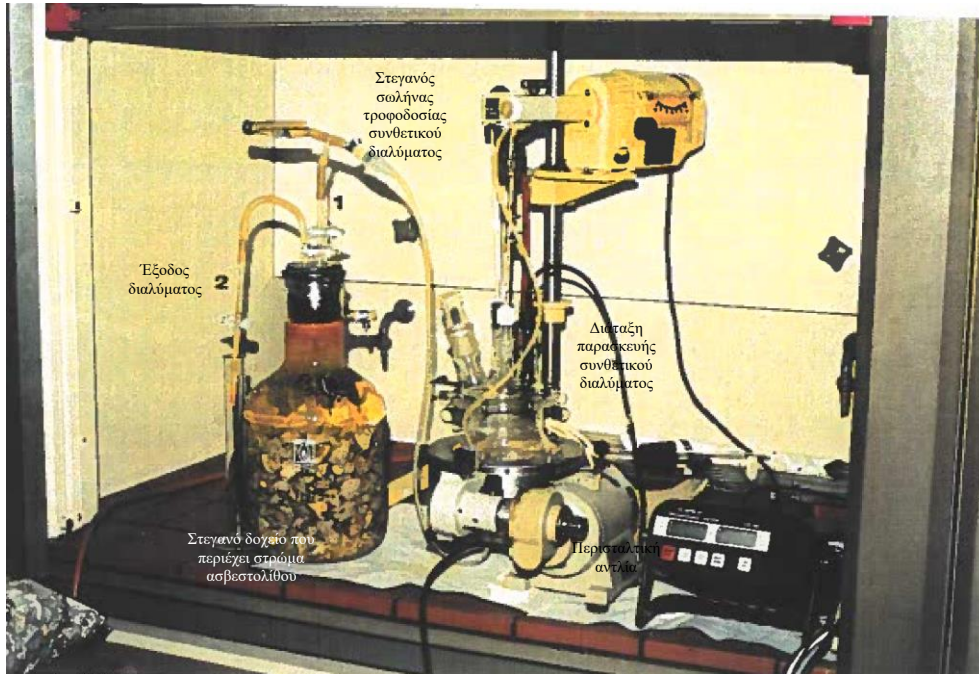
5 Κεφάλαιο 4, Πίνακας 4.10 Παροχή νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου / Μέσος Όρος

6 Κεφάλαιο 4, Πίνακας 4.11 Συνοπτικά αποτελέσματα ποιότητας νερών μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου πριν την κατεργασία / Ελάχιστη τιμή – Μέγιστη τιμή

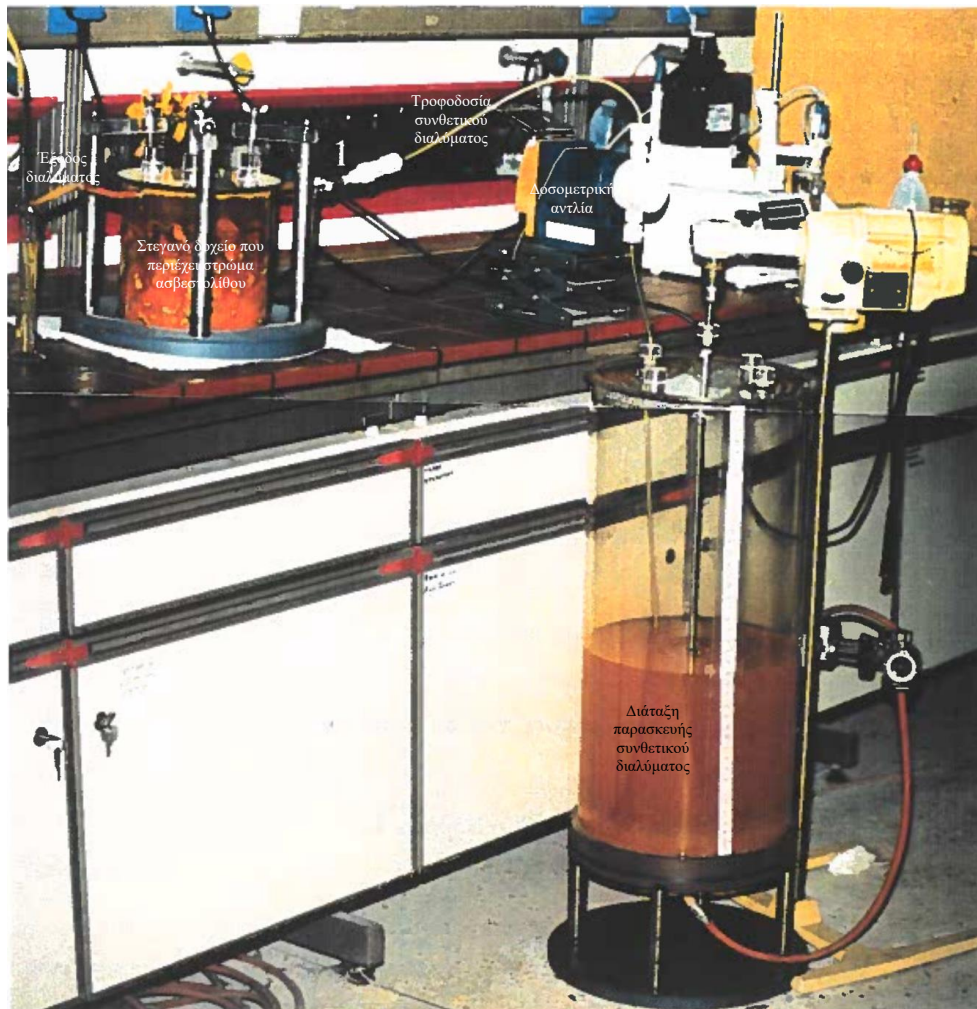
Όπως φαίνεται από τα στοιχεία του παραπάνω **Πίνακα 7-2**, τα συνθετικά διαλύματα που εξετάστηκαν προσομοιάζουν κυρίως το ρεύμα MMW01 το οποίο είναι το σύνολο των υπογείων νερών που αποστραγγίζουν από το παλιό και εξοφλημένο Μεταλλείο του Μαντέμ Λάκκου και συλλέγονται στην στοά +53. Πρόκειται για το πλέον όξινο ρεύμα, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων και με τις σχετικά μικρότερες παροχές.

### **7.3.3.3 Πειραματική Διαδικασία**

Η απόδοση των ALDs διερευνάται με τη χρήση στατικών και κινητικών εργαστηριακών δοκιμών. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις στατικές και κινητικές δοκιμές δίνεται στις **Φωτογραφίες 7-1** και **7-2**, αντίστοιχα.



**Φωτογραφία 7-1:** Πειραματική διάταξη στατικών δοκιμών ALDs



**Φωτογραφία 7-2:** Πειραματική διάταξη κινητικών δοκιμών ALDs

Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε γυάλινα ή/και πλαστικά δοχεία Plexiglas χωρητικότητας 5,2 l, στα οποία τοποθετήθηκαν 5 kg ασβεστολίθου. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ασβεστόλιθος καταλάμβανε το 45 έως 50% του όγκου των δοχείων. Πριν την διεξαγωγή των δοκιμών, τα χαλίκια ασβεστολίθου ξεπλένονταν με πόσιμο νερό για την απομάκρυνση των περιεχομένων λεπτομερών τεμαχιδίων.

Τα συνθετικά διαλύματα, των οποίων η σύσταση προσομοιάζει την ποιότητα των νερών μεταλλείων, παρασκευάστηκαν σε ξεχωριστό δοχείο υπό συνθήκες συνεχούς διοχέτευσης αζώτου ώστε να διασφαλίζεται η πλήρης απομάκρυνση του διαλελυμένου οξυγόνου (DO). Τα μέταλλα  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  και  $Cu^{2+}$  προστέθηκαν σε απιονισμένο νερό με τη μορφή θεικών ενώσεων υψηλής καθαρότητας (>99,5%). Μετά την προσθήκη των αντιδραστηρίων, το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2,6 με std. διάλυμα  $H_2SO_4$ . Το αρσενικό ( $As^{5+}$ ) προστέθηκε με τη μορφή διαλύματος 1M  $H_3AsO_4$ . Το αρσενικό οξύ (Arsenate acid) παρασκευάστηκε με πλήρη οξείδωση του διαλύματος  $H_3AsO_3$  συγκέντρωσης 1M, η οποία διεξήχθη σε θερμοκρασία 70°C, με 20% περίσσεια διαλύματος  $H_2O_2$  30%. Η διοχέτευση αζώτου στο δοχείο του συνθετικού διαλύματος συνεχιζόταν καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής.

Τα συνθετικά διαλύματα αντλούνταν εντός των ερμητικά κλεισμένων δοχείων που περιείχαν τον ασβεστόλιθο, μέσω του υψηλότερου στεγανού σωλήνα αερίων (1) έως ότου το νερό να υπερχειλίσει από την έξοδο του δοχείου (2), (βλ. **Φωτογραφίες 7-1** και **7-2**). Τα δείγματα κατεργασμένου διαλύματος συλλέγονταν από τον σωλήνα που επεκτεινόταν εντός του στρώματος ασβεστολίθου (2), με εισαγωγή φρέσκου συνθετικού διαλύματος μέσω της εισόδου (1) χρησιμοποιώντας περισταλτική αντλία. Στις κινητικές δοκιμές γινόταν συνεχής εισαγωγή φρέσκου συνθετικού διαλύματος μέσα στο δοχείο χρησιμοποιώντας μία δοσομετρική αντλία. Σε κάθε περίπτωση, καταβάλλονταν ιδιαίτερη προσπάθεια ώστε να πληρωθεί όλος ο κενός χώρος με διάλυμα ώστε να διατηρούνται ανοξικές συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια των δοκιμών.

#### 7.3.3.4 Έλεγχος απόδοσης

Για τον έλεγχο της απόδοσης των ALDs, συλλέγονταν σε περιοδική βάση δείγματα διαλύματος από την έξοδο του συστήματος στα οποία γινόταν μετρήσεις pH, Eh, Διαλελυμένου Οξυγόνου, αλκαλικότητας, οξύτητας, καθώς και αναλύσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ολικών και διαλελυμένων μετάλλων. Οι μετρήσεις του pH και του Eh γίνονταν με αυτόματο τιτλοδότη του οίκου Metrohm, μοντέλο Titrino 702, ακρίβειας 0,01 pH και 1 mV, αντίστοιχα, με αυτόματη συνόρθωση (compensation) θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις του Διαλελυμένου Οξυγόνου διεξάγονταν με οξυγονόμετρο του οίκου WTW μοντέλο Oxi 196.

Οι μετρήσεις αλκαλικότητας (η οποία εκφράζεται σε mg  $CaCO_3/l$ ) διεξάγονταν αμέσως μετά τη δειγματοληψία με τιτλοδότηση με διάλυμα  $H_2SO_4$  0,01 N σε τελική τιμή pH 4,5 (Greenberg et al., 1985). Η αλκαλικότητα αντιπροσωπεύει ένα μέτρο του δυναμικού εξουδετέρωσης της οξύτητας του διαλύματος και προσδιορίζεται ως το άθροισμα όλων των περιεχομένων τιτλοδοτήσιμων βάσεων. Η αλκαλικότητα των νερών είναι κατά κύριο λόγο συνάρτηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών ( $CO_3^{2-}$ ) ιόντων, των δισανθρακικών ( $HCO_3^-$ ) και των υδροξειδίων ( $OH^-$ ). Στις μετρούμενες τιμές περιλαμβάνεται επίσης και η συμμετοχή των βορικών, φωσφορικών, πυριτικών και άλλων βάσεων που περιέχονται στο διάλυμα.

Η οξύτητα ενός διαλύματος εκφράζει την ποσοτική δυναμικότητά του να αντιδρά με μία ισχυρή βάση έως pH 8,3. Τα κύρια συστατικά της οξύτητας των νερών μεταλλείου είναι η οξύτητα των πρωτονίων, η οποία συνδέεται με το pH, και η ορυκτή οξύτητα, η οποία συνδέεται με την συγκέντρωση των διαλελυμένων μετάλλων. Η οξύτητα (η οποία επίσης εκφράζεται σε mg  $CaCO_3/l$ ) προσδιοριζόταν με ρύθμιση του pH του δείγματος σε 3,8 χρησιμοποιώντας διάλυμα  $H_2SO_4$  0,01 N, στην συνέχεια γινόταν βρασμός με 5 σταγόνες διαλύματος  $H_2O_2$  30% και τέλος τιτλοδότηση σε pH 8,3 με std. δ/μα 1 M NaOH (Greenberg et al., 1985).

Η ολική αλκαλικότητα (Net alkalinity, η οποία επίσης εκφράζεται σε mg CaCO<sub>3</sub>/l) υπολογιζόταν από την αφαίρεση της μετρούμενης οξύτητας από την αλκαλικότητα, δηλ.

$$\text{Ολική αλκαλικότητα} = \text{Αλκαλικότητα} - \text{Οξύτητα} \quad (7.15)$$

Οι συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου στα δείγματα προσδιορίζονταν με φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της φαινανθραλίνης. Οι συγκεντρώσεις των Fe<sub>total</sub>, Mn, Zn, Al, As και Cu προσδιορίζονταν σε οξιμισμένα δείγματα (2 ml π.ΗCl ανά 50 ml δείγματος) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με την τεχνική της φλόγας, AAS (του οίκου Perkin Elmer, μοντέλο 2100). Ο τρισθενής σίδηρος υπολογιζόταν με βάση τις μετρήσεις του ολικού και του δισθενούς σιδήρου. Πρόσθετα δείγματα μικροδιηθούνταν με προζυγισμένα φίλτρα 0,45 μm για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαλελυμένων μετάλλων. Επισημαίνεται ότι οι διαφορές των μετρήσεων των συγκεντρώσεων των ολικών και διαλελυμένων μετάλλων ήταν ασήμαντες.

### 7.3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στον **Πίνακα 7-3** δίνονται οι παράμετροι των στατικών και κινητικών δοκιμών που διεξήχθησαν στο πλαίσιο αυτής της διατριβής καθώς και η αντίστοιχη χημική σύσταση των συνθετικών διαλυμάτων που διερευνήθηκαν. Σε όλες τις δοκιμές, το αρχικό pH των συνθετικών διαλυμάτων ρυθμίστηκε στο 2,6, ενώ οι συγκεντρώσεις της αλκαλικότητας ή του διαλελυμένου Ca ήταν μηδενικές. Η επίδραση του χρόνου παραμονής διερευνήθηκε με πρόσθετες κινητικές δοκιμές, στις οποίες γινόταν προσθήκη φρέσκου ασβεστολίθου στο δοχείο, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η συμπεριφορά του ασβεστολίθου είναι αναπαραγωγίσιμη, χωρίς την παρουσία ιζημάτων από προηγούμενες δοκιμές.



**Πίνακας 7-3: Δοκιμές ALDs. pH: 2.6, Μέταλλα σε mg/l**

<b>A. ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ (Χρόνος παραμονής: 5 ημέρες)</b>									
<b>α/α Δοκιμής</b>	<b>Στοιχείο (α) που διερευνήθηκε</b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>As<sup>5+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
1	Δοκιμή Ελέγχου / απιονισμένο νερό								100
2/3	Fe <sup>2+</sup>	50/500							220/960
4/5	Fe <sup>3+</sup>		50/500						200/1290
6	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	200	500						1630
7/8	Mn <sup>2+</sup>			50/250					210/560
9/10	Zn <sup>2+</sup>				50/300				190/650
11	Al <sup>3+</sup>					50			410
12	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	500		250	300				1900
13	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	50		50	50				390
14	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	500	200	250	300				2770
15	Cu <sup>2+</sup>						15		160
16	As <sup>5+</sup>							20	180
17	Fe <sup>2+</sup> /As <sup>5+</sup>	500						20	1140
18	Fe <sup>2+</sup> /As <sup>5+</sup> /Cu <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	500		315	300		25	20	2400

<b>B. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ</b>								
<b>α/α Δοκιμής</b>	<b>Στοιχείο (α) που διερευνήθηκε</b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>Χρόνος παραμονής (ώρες)</b>
1/2/3/4	Fe <sup>2+</sup>	500					990	24/12/4/2
5/6	Fe <sup>3+</sup>		500				1290	4/2
7/8	Al <sup>3+</sup>					50	480	4/2
9	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	500		500	300			24/12/8/4

Οι μετρήσεις pH, Eh, οξύτητας, αλκαλικότητας, ολικής αλκαλικότητας, Ca και οι συγκεντρώσεις ολικών και διαλελυμένων μετάλλων που καταγράφηκαν σε συνάρτηση με το χρόνο στις στατικές δοκιμές παρουσιάζονται αναλυτικά στους **Πίνακες VII.2-1 έως VII.2-18** του **Παραρτήματος VII.2** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 7-4** που ακολουθεί. Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών παρουσιάζονται αναλυτικά στους **Πίνακες VII.3-1 έως VII.3-9** του **Παραρτήματος VII.3** και συνοψίζονται στον **Πίνακα 7-5** που επίσης ακολουθεί.

Στο **Σχήμα 7-3** δίνεται η μεταβολή του pH και της ολικής αλκαλικότητας της απορροής των στατικών δοκιμών ALD συναρτήση του χρόνου για τα συνθετικά διαλύματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων. Όπως φαίνεται, σε όλα τα διαλύματα που εξετάστηκαν, η απορροή των στατικών δοκιμών ALD είχε αλκαλικό pH, ανεξαρτήτως της σύστασής τους. Ωστόσο, οι ολικές αλκαλικότητες αυτών των διαλυμάτων μεταβάλλονται όπως περιγράφεται στις ενότητες που ακολουθούν. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε επιμέρους μέταλλο που διερευνήθηκε.

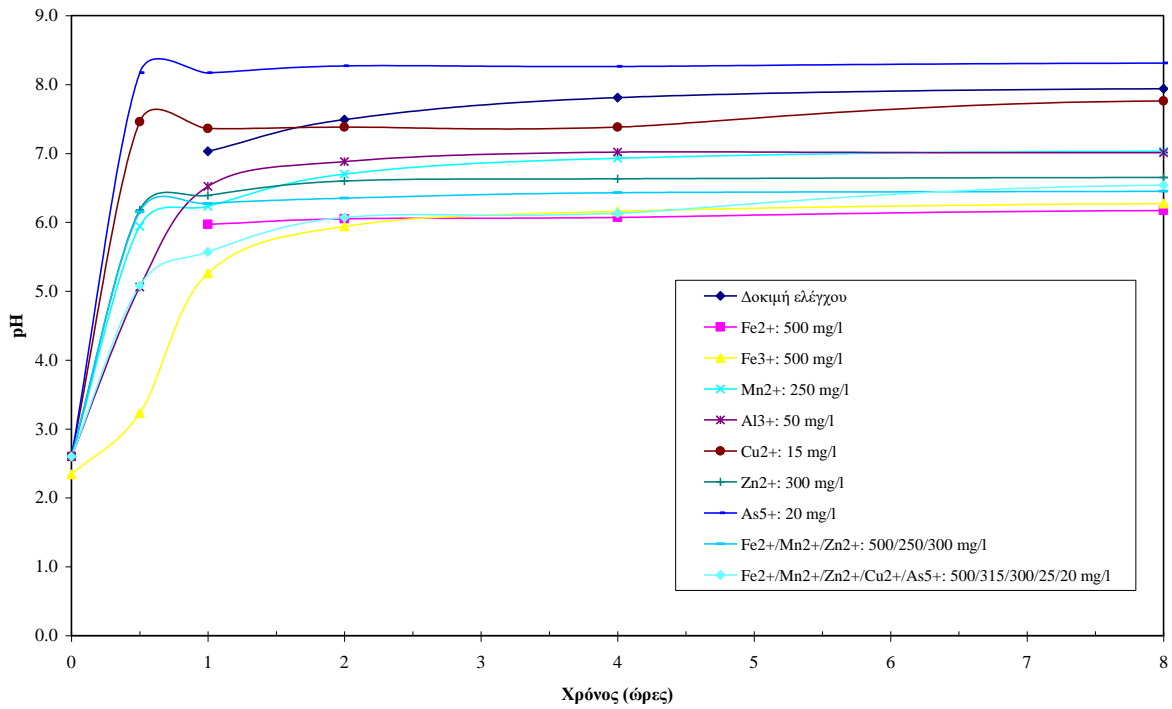
**Πίνακας 7-4:** Επίδραση της σύστασης της απορροής μεταλλείων στο δυναμικό παραγωγής αλκαλικότητας των ALDs  
Αποτελέσματα στατικών δοκιμών ALDs: Χρόνος παραμονής 5 ημέρες (ίδη και Παράρτημα VII.2, Πίνακες VII.2-1 έως VII.2-18)  
Οι συγκεντρώσεις Αλκαλικότητας / Οξύτητας σε mg/l CaCO<sub>3</sub>

Δοκ	Σύσταση συνθετικού διαλύματος προς κατεργασία	pH	Οξύτητα		Αλκαλικότητα	Ολική Παραγόμενη Αλκαλικότητα	Fe <sup>2+</sup> , mg/L		Fe <sup>3+</sup> , mg/L		Mn, mg/L		Zn, mg/L		Al, mg/L		Cu, mg/l		As, mg/l		Ca, mg/L	
			Εξ	Εισ			Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ		Εξ
1	Δοκιμή Ελέγχου (απιονισμένο νερό)	8,0	124,3	0,0	95,7	220,0															75,3	
2	Fe <sup>2+</sup> : 50	7,0	257,9	0,0	133,8	391,7	48,4	21,7													120,5	
3	Fe <sup>2+</sup> :500	6,4	1008,8	693,7	84,8	399,8	487,7	432,3													124,0	
4	Fe <sup>3+</sup> :50	7,5	236,7	0,0	122,1	358,8			50,1	0,8											132,3	
5	Fe <sup>3+</sup> :500	6,5	1413,8	0,0	425,9	1839,7			487,5	5,8											727,0	
6	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> :200/500	6,4	1800,2	0,0	398,1	2198,3	198,6	130,2	497,7	0,8											710,0	
7	As <sup>5+</sup> : 20	8,2	306,3	31,1	126,8	402,0													19,0	16,0	94,0	
8	Fe <sup>2+</sup> /As <sup>5+</sup> : 500/20	6,5	979,9	588,8	17,9	409,0	512,0	413,1											19,0	0,0	192,5	
9	Mn <sup>2+</sup> :50	7,3	224,3	7,5	67,7	284,6					46,3	29,5									81,6	
10	Mn <sup>2+</sup> :250	6,9	617,3	366,5	46,0	296,8					258,9	216,7									70,7	
11	Zn <sup>2+</sup> :50	7,8	257,6	0,0	124,9	382,5							54,1	10,5							125,0	
12	Zn <sup>2+</sup> : 300	7,2	686,6	0,0	218,5	905,1							318,5	90,8							236,0	
13	Al <sup>3+</sup> :50	7,0	557,2	0,0	203,0	760,2									50,8	0,0					180,0	
14	Cu <sup>2+</sup> : 15	8,4	190,0	-98,8	119,7	408,5											15,1	0,5			130,0	
15	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> :500/250/300	6,6	1930,0	1572,7	77,2	434,5	495,1	449,0			253,9	232,2	301,0	245,1							128,4	
16	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> :50/50/50	7,1	472,6	77,8	93,1	487,9	49,7	22,6			50,8	34,8	48,9	17,0							127,3	
17	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : 200/500/250/300	6,6	2742,6	1293,4	219,7	1668,9	537,4	452,7	126,5	0,0	256,0	240,0	306,0	216,0							520,0	
18	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup> /As <sup>5+</sup> : 500/315/300/25/20	6,7	2213,9	1600,6	82,9	696,2	516,5	423,8			315,5	87,1	300,6	250,0			24,9	0,2	18,0	0,0	236,4	

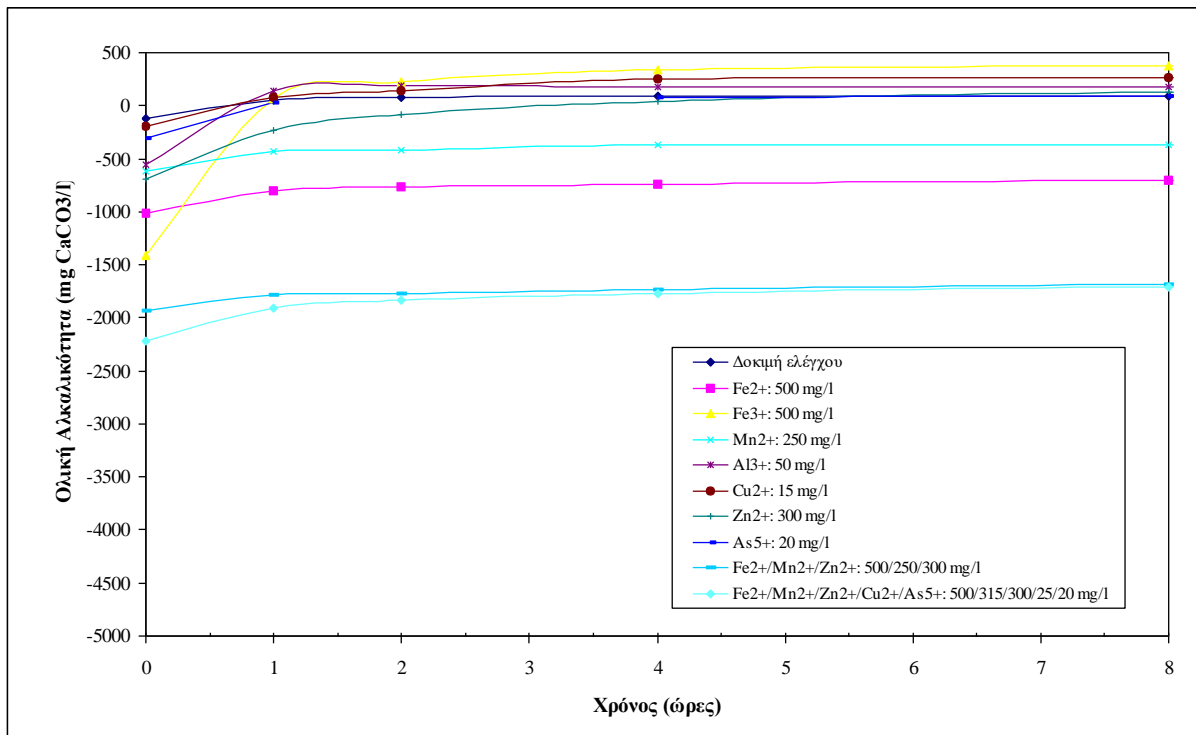
**Πίνακας 7-5:** Επίδραση της σύστασης της απορροής μεταλλείων στο δυναμικό παραγωγής αλκαλικότητας των ALDs  
Αποτελέσματα κινητικών δοκιμών ALDs (ίδε και Παράρτημα VII.3, Πίνακες VII.3-1 έως VII.3-9)  
Οι συγκεντρώσεις Αλκαλικότητας / Οξύτητας σε mg/l CaCO<sub>3</sub>

Δοκ	Σύσταση συνθετικού δ/τος προς κατεργασία	Χρόνος Παραμονής	pH Εξ	Οξύτητα		Αλκαλικότητα Εξ	Ολική παραγόμενη Αλκαλικότητα*	Fe <sup>2+</sup> , mg/L		Fe <sup>3+</sup> , mg/L		Mn, mg/L		Zn, mg/L		Al, mg/L		Ca, mg/L Εξ	
				Εισ	Εξ			Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ	Εισ	Εξ				
1	Fe <sup>2+</sup> : 500	24 h	6,5	1031,0	750,0	85,8	366,8	515,7	480,5									80,0	
2		12 h	6,6	1027,8	807,5	78,2	298,5	512,5	494,4									64,0	
3		4 h	6,6	1074,5	789,8	93,5	378,2	511,8	505,7									88,0	
4		2 h	6,4	1071,5	842,4	43,9	273,0	511,4	512,9									68,0	
5	Fe <sup>3+</sup> : 500	4 h	2,8	1415,4	650,0	0,0	765,4			510,9	246,0							204,0	
6		2 h	2,6	1415,6	905,3	0,0	510,4			527,9	392,3							160,0	
7	Al <sup>3+</sup> :50	4 h	4,2	528,5	172,1	0,0	356,4										52,6	35,8	84,3
8		2 h	4,3	442,9	189,6	0,0	253,3										54,4	41,4	70,8
9	Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : 500/250/300	8 h	6,6	1983,9	1772,3	76,4	287,9	506,4	506,4			260,5	259,3	299,4	298,5			105,4	
10		4 h	6,5	1983,9	1821,0	53,7	216,6	506,4	507,1			60,5	259,8	299,4	305,0			79,8	
11		12 h	6,7	1983,9	1760,1	75,0	298,8	506,4	514,9			260,5	261,1	299,4	292,7			114,1	
12		24 h	6,6	1983,9	1751,4	83,6	316,1	506,4	534,0			260,5	254,3	299,4	297,4			115,3	

\* Ολική Παραγόμενη Αλκαλικότητα = Ολική αλκαλικότητα εξόδου – Ολική αλκαλικότητα εισόδου



(α)



(β)

**Σχήμα 7-3:** Στατικές δοκιμές ALD - Μεταβολή (α) του pH και (β) της ολικής αλκαλικότητας της απορροής συναρτήσει του χρόνου για τα συνθετικά διαλύματα που εξετάστηκαν

#### 7.3.4.1 Διάλυμα Ελέγχου

Από τη δοκιμή ελέγχου που πραγματοποιήθηκε με συνθετικό διάλυμα με αρχικό pH=2,6, χωρίς προσθήκη μετάλλων, προκύπτει ότι όταν ένα όξινο νερό έρθει σε επαφή με ασβεστόλιθο, το pH αυξάνεται γρήγορα σε ουδέτερες τιμές. Η ολική αλκαλικότητα που προστίθεται στο διάλυμα αυξάνεται με το χρόνο, ενώ η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται κατά την πρώτη ώρα επαφής, (ίde **Σχήμα 7-3** και **Πίνακα VII.2-1**). Μετά από 5 ημέρες επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο, η ολική παραγόμενη αλκαλικότητα είναι 220 mg CaCO<sub>3</sub>/l και βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή δισανθρακικής αλκαλικότητας. Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου (ίde αντίδραση 7.1), η συγκέντρωση του Ca<sup>2+</sup> στο διάλυμα με αρχικό pH=2,6 θα έπρεπε να είναι 100 mg/l, ενώ οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στην απορροή του συστήματος κυμαίνονται μεταξύ 70 και 80 mg/l. Η διαφορά αυτή αποδίδεται είτε στην μερική απομάκρυνση ασβεστίου λόγω καταβύθισης γύψου ή σε αναλυτικό σφάλμα.

#### 7.3.4.2 Δισθενής Σίδηρος, Fe<sup>2+</sup>

Όταν η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου, Fe<sup>2+</sup>, στο διάλυμα είναι της τάξεως των 50 mg/l, το pH αυξάνεται γρήγορα, εντός της πρώτης ώρας επαφής με τον ασβεστόλιθο, από 2,6 σε ουδέτερες τιμές. Η περιεχόμενη οξύτητα εξουδετερώνεται πλήρως εντός των 2 πρώτων ωρών, κατά την διάρκεια των οποίων προστίθεται στο σύστημα το 80% της ολικής προστιθέμενης αλκαλικότητας (ίde **Πίνακα VII.2-2**). Μετά από 5 ημέρες επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο, η ολική παραγόμενη αλκαλικότητα ανέρχεται σε περίπου 390 mg CaCO<sub>3</sub>/l.

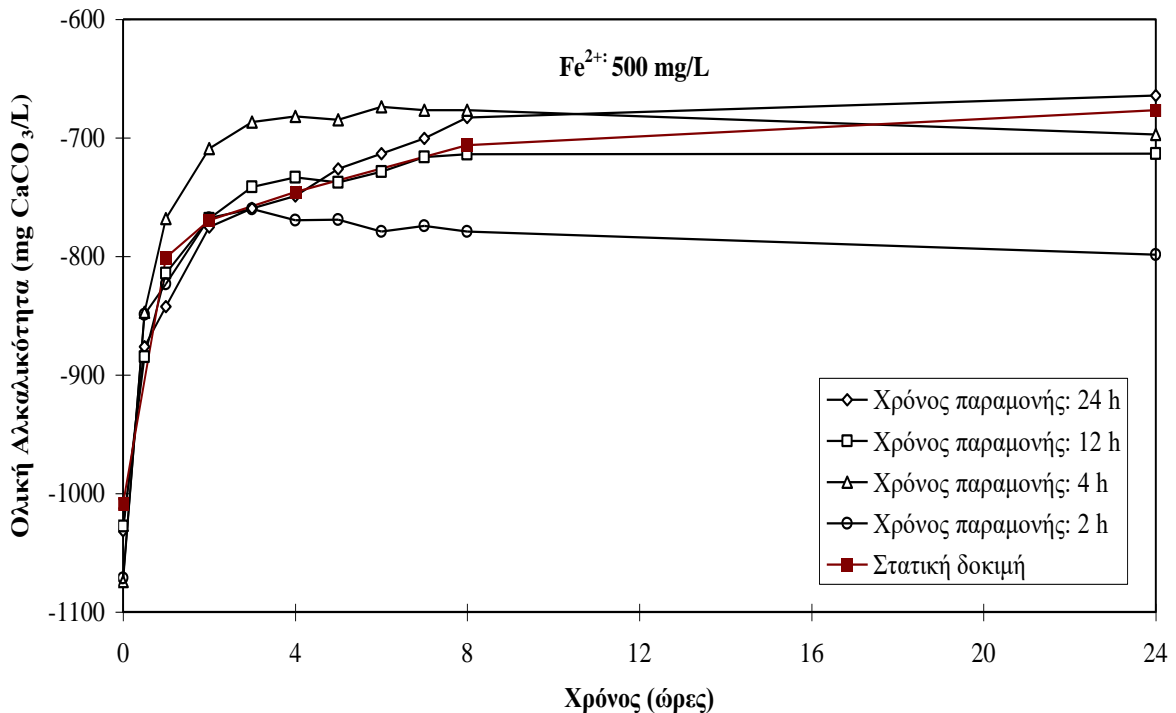
Όταν το διάλυμα περιέχει 500 mg/l Fe<sup>2+</sup>, ο χρόνος επαφής που απαιτείται για να αυξηθεί το pH σε ουδέτερες τιμές είναι και πάλι μικρότερος της μιας ώρας, (ίde **Σχήμα 7-3** και **Πίνακα VII.2-3**). Η περιεχόμενη οξύτητα μειώνεται με το χρόνο και εξακολουθεί να μειώνεται καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Μετά από 5 ημέρες στατικής επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο, η ολική αλκαλικότητα που προστίθεται στο σύστημα είναι περίπου 400 mg CaCO<sub>3</sub>/l. Ωστόσο, λόγω του παραμένου διαλελυμένου σιδήρου και κατά συνέπεια της περιεχόμενης ορυκτής οξύτητας, η απορροή του συστήματος έχει αρνητική ολική αλκαλικότητα της τάξεως των -600 mg CaCO<sub>3</sub>/l.

Συγκρίνοντας την ποσότητα της ολικής αλκαλικότητας που προστίθεται στα διαλύματα που περιέχουν 50 και 500 mg/l Fe<sup>2+</sup>, η οποία ανέρχεται σε 390 και 400 mg CaCO<sub>3</sub>/l, αντίστοιχα, καταδεικνύεται ότι **υπό ανοξικές συνθήκες οι αυξημένες συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου δεν φαίνεται να επηρεάζουν δυσμενώς την ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου.**

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, ένα ποσοστό του Fe<sup>2+</sup> απομακρύνεται από το διάλυμα, το οποίο ανέρχεται σε 27 mg/l (55% απομάκρυνση) και 55 mg/l (11% απομάκρυνση) για τις δοκιμές με 50 και 500 mg/l Fe<sup>2+</sup>, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι οι ανοξικές συνθήκες διατηρούνται καθ' όλη τη διάρκεια των δοκιμών, και λαμβάνοντας υπόψη το ουδέτερο pH και την παρουσία δισανθρακικής αλκαλικότητας που παράγεται από τη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου, συμπεραίνεται ότι ο Fe<sup>2+</sup> αντιδρά με τα δισανθρακικά ιόντα προς σχηματισμό σιδηρίτη (FeCO<sub>3</sub>), βλ. αντίδραση 7.7. Με βάση τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια των παραπάνω στατικών δοκιμών, αρχικά σχηματίζεται στο διάλυμα ένα ανοιχτό πράσινο χρώμα, το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό στην επιφάνεια των κόκκων του ασβεστόλιθου ενός ανοιχτού καστανού χρώματος, φαινόμενο που αποτελεί πρόσθετη τεκμηρίωση του σχηματισμού σιδηρίτη υπό τις ως άνω ανοξικές συνθήκες.

Στην συνέχεια διεξήχθησαν κινητικές δοκιμές με διάλυμα Fe<sup>2+</sup> 500 mg/l. Οι χρόνοι παραμονής των κινητικών δοκιμών προσδιορίστηκαν με βάση τα αποτελέσματα των αντίστοιχων στατικών δοκιμών. Συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα της στατικής δοκιμής με Fe<sup>2+</sup> 500 mg/l προκύπτει ότι το 85% της ολικής αλκαλικότητας προστίθεται στο διάλυμα εντός των πρώτων 24 ωρών, (ίde **Παράρτημα VII.2, Πίνακα VII.2-3**). Ωστόσο, επειδή η ταχύτητα προσθήκης αλκαλικότητας μειώνεται μετά τις πρώτες 8 ώρες επαφής, εξετάστηκαν και μικρότεροι χρόνοι παραμονής του διαλύματος εντός του συστήματος, περιλαμβανομένων των 12, 4 και 2 ωρών (ίde **Παράρτημα VII.3, Πίνακες VII.3-1 έως VII.3-4**).

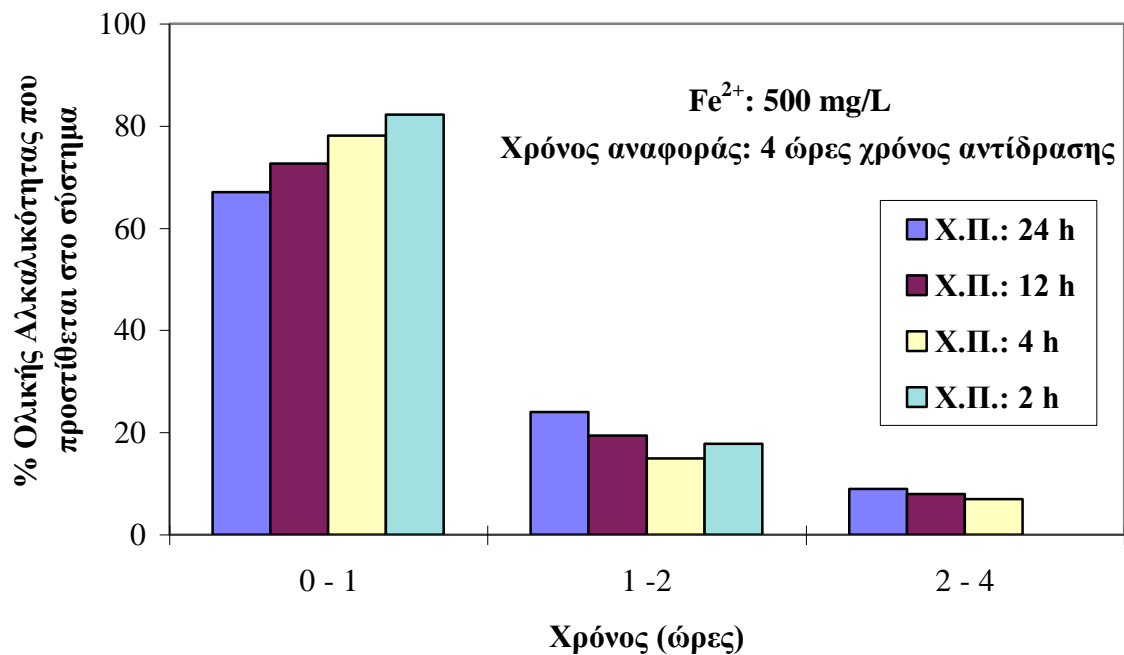
Στο **Σχήμα 7-4** δίνεται η μεταβολή της ολικής αλκαλικότητας της απορροής του συστήματος συναρτήσει του χρόνου για τις επιμέρους κινητικές δοκιμές με τους διαφορετικούς χρόνους παραμονής μαζί με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων στατικών δοκιμών. Από το Σχήμα αυτό φαίνεται ότι η προστιθέμενη αλκαλικότητα που προσδιορίζεται από τις κινητικές δοκιμές είναι ταυτόσημη με αυτήν που προσδιορίζεται από τις στατικές, γεγονός που καταδεικνύει ότι **οι στατικές δοκιμές συνιστούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη του δυναμικού γένεσης αλκαλικότητας στις ALDs.**



**Σχήμα 7-4:**  $Fe^{2+}$  - Μεταβολή της ολικής αλκαλικότητας της απορροής συναρτήσει του χρόνου στις στατικές και κινητικές δοκιμές ALD. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $Fe^{2+}$ : 500 mg/l, pH: 2.6.

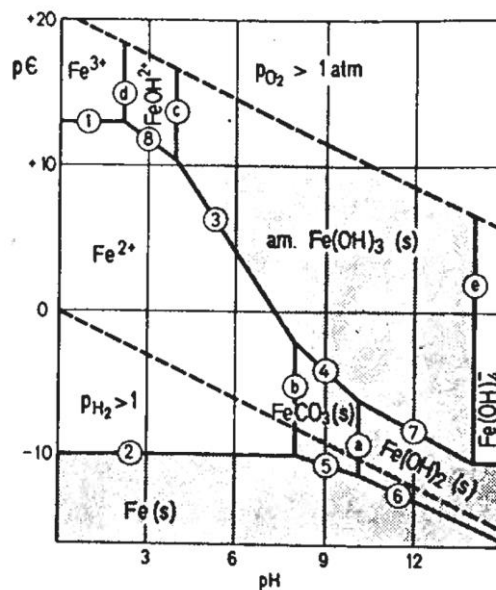
Μειώνοντας το χρόνο παραμονής από 24h σε 4h, δεν παρατηρείται μείωση της ολικής αλκαλικότητας που προστίθεται στο νερό μεταλλείου, η οποία ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 330 mg  $CaCO_3$ /l. Στις δοκιμές με χρόνους παραμονής μικρότερους των 4 ωρών, π.χ. 2 ώρες, η προστιθέμενη αλκαλικότητα μειώνεται στα 270 mg  $CaCO_3$  /l, λόγω ανεπαρκούς χρόνου επαφής με τον ασβεστόλιθο, **ίδη Σχήμα 7-4.**

Στο **Σχήμα 7-5** δίνεται η μεταβολή της ταχύτητας παραγωγής αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου παραμονής. Όπως προκύπτει από το Σχήμα αυτό, **οι ταχύτητες διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου είναι σημαντικά υψηλότερες κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας επαφής, αλλά όπως επισημάνθηκε και παραπάνω, απαιτείται ένας χρόνος παραμονής τουλάχιστον 4 ωρών προκειμένου το νερό να αποκτήσει τη μέγιστη δυνατή αλκαλικότητα η οποία ανέρχεται σε 330 mg  $CaCO_3$  /l.**



**Σχήμα 7-5:**  $Fe^{2+}$  - % Ολικής Αλκαλικότητας που προστίθεται στο σύστημα συναρτήσει του χρόνου επαφής στις κινητικές δοκιμές ALD. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $Fe^{2+}$ : 500 mg/l, pH: 2,6.

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των κινητικών δοκιμών υποδεικνύουν την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών μέσα στο σύστημα (ίδη Παράρτημα VII.3, Πίνακες VII.3-1 έως VII.3-4). Αν μπουν οι μετρήσεις pH-Eh στο διάγραμμα  $pE$ -pH του συστήματος  $Fe-CO_2-H_2O$  που δίνεται στο Σχήμα 7-6, προκύπτει ότι ο διαλελυμένος δισθενής σίδηρος είναι η πιο σταθερή από θερμοδυναμικής απόψεως ένωση στα εξεταζόμενα συστήματα ALDs.



**Σχήμα 7-6:** Διάγραμμα  $pE$ -pH για το σύστημα  $Fe-CO_2-H_2O$  στους  $25^\circ C$  και  $C_T=10^{-3} M$  (Stumm and Morgan, 1981)



Στον **Πίνακα 7-6** δίνεται το ποσοστό καταβύθισης του δισθενούς σιδήρου στις κινητικές δοκιμές με χρόνους παραμονής 2, 4, 12 και 24 ώρες. Στον ίδιο Πίνακα, για λόγους σύγκρισης περιλαμβάνονται και τα αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων στατικών δοκιμών που ελήφθησαν κατά τα ίδια χρονικά διαστήματα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου είναι μικρότερη του 10%, με τις μικρότερες καταβυθίσεις να καταγράφονται στους μικρότερους χρόνους παραμονής. Η % απομάκρυνση στις στατικές δοκιμές είναι συστηματικά μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες κινητικές.

**Πίνακας 7-6:** % καταβύθιση  $Fe^{2+}$  σε στατικές και κινητικές δοκιμές με συνθετικό διάλυμα που περιέχει  $Fe^{2+}$ : 500 mg/l

ALD Δοκιμή	Κινητική	Στατική
Χρόνος παραμονής: 24 h	6,7	8,4
Χρόνος παραμονής: 12 h	2,5	ΔΥ
Χρόνος παραμονής: 4 h	1,5	4,2
Χρόνος παραμονής: 2 h	0,0	3,3

Για τον προσδιορισμό της φύσης των ιζημάτων που σχηματίζονται υπό ανοξικές συνθήκες σε pH: 6,0 και αυξημένες συγκεντρώσεις  $CO_2$  στο διάλυμα, λαμβάνεται υπόψη η σταθερά ισορροπίας (solubility equilibrium) του  $Fe^{2+}$  με τον  $FeCO_3$  καθώς και η αντίστοιχη με το  $Fe(OH)_2$ .



Από τις ως άνω σταθερές προκύπτει ότι στο εξεταζόμενο σύστημα, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, ο σιδηρίτης,  $FeCO_3(s)$ , είναι πιο σταθερή ένωση από το  $Fe(OH)_2$  (Stumm and Morgan, 1981).

Συνοψίζοντας, όταν ο σίδηρος βρίσκεται στο νερό μεταλλείου με τη δισθενή του μορφή, η καταβύθισή του μέσα στα πειραματικά κελιά είναι ασήμαντη, και ως εκ τούτου δεν αναμένεται σχηματισμός επικαθήσεων πάνω στους κόκκους του ασβεστολίθου. Επομένως, **υπό ανοξικές συνθήκες, η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δεν επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων.**

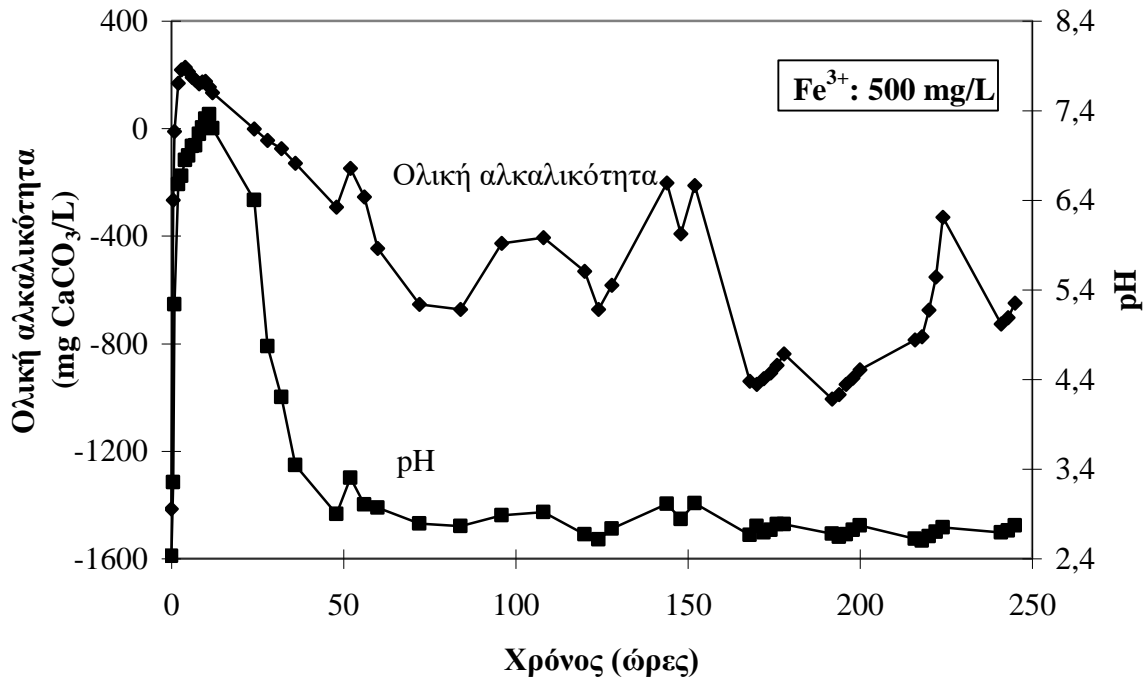
#### 7.3.4.3 Τρισθενής σίδηρος, $Fe^{3+}$

Τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών καταδεικνύουν ότι για συνθετικό διάλυμα με  $Fe^{3+}$ : 50 mg/l, το pH αυξάνεται σε ουδέτερες τιμές εντός της πρώτης ώρας επαφής του με τον ασβεστόλιθο, *ίδε Παράρτημα VII.2, Πίνακα VII.2-4*. Η πλήρης απομάκρυνση του σιδήρου από το διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της περιεχόμενης οξύτητας και την επακόλουθη αύξηση της ολικής αλκαλικότητας. Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 7-4**, η αλκαλικότητα που παράγεται από την ALD μετά από 5 ημέρες στατικής επαφής ανέρχεται σε 360 mg/l ενώ η συγκέντρωση του  $Ca^{2+}$  στο διάλυμα είναι 130 mg/l.

Όταν η αρχική συγκέντρωση του  $Fe^{3+}$  στο συνθετικό διάλυμα των στατικών δοκιμών αυξάνεται σε 500 mg/l, το pH αυξάνεται με το χρόνο σε σχεδόν ουδέτερες τιμές και η περιεχόμενη οξύτητα (πρωτονίων + ορυκτή) εξουδετερώνεται πλήρως εντός της πρώτης ώρας κατεργασίας, *ίδε Σχήμα 7-3 και Πίνακα VII.2-5*. Η ολική αλκαλικότητα του εισερχόμενου και του εξερχόμενου διαλύματος ανέρχεται σε -1415 mg/l και 425 mg/l, αντίστοιχα. Η μεγάλη αυτή μεταβολή της αλκαλικότητας οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ποσοτική καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου

εντός του στρώματος ασβεστολίθου. Λόγω της αυξημένης διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου, οι συγκεντρώσεις του  $\text{Ca}^{2+}$  στην έξοδο του συστήματος ανέρχονται σε 730 mg/l.

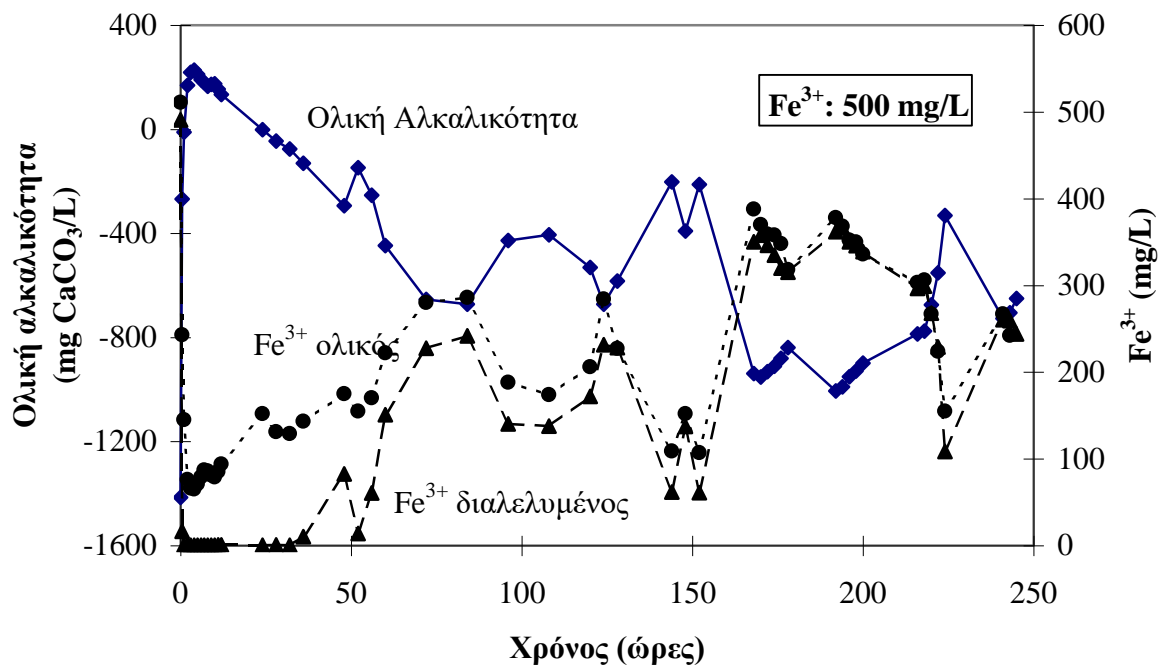
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν κινητικές δοκιμές με συνθετικό διάλυμα που περιείχε  $\text{Fe}^{3+}$ : 500 mg/l. Με βάση τις στατικές δοκιμές εκτιμήθηκε ότι ο βέλτιστος χρόνος παραμονής είναι οι 4 ώρες, αφού η αλκαλικότητα που προστίθεται στο διάλυμα σε αυτό το χρονικό διάστημα αντιστοιχεί στο 95% της ολικής προστιθέμενης αλκαλικότητας στατικής επαφής 5 ημερών, (ίde Πίνακα VII.2-5. Η διακύμανση του pH και της ολικής αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου για την κινητική δοκιμή με  $\text{Fe}^{3+}$ : 500 mg/l και χρόνο παραμονής 4 ωρών δίνονται στο Σχήμα 7-7 και στον Πίνακα VII.3-5.



Σχήμα 7-7: Κινητική δοκιμή  $\text{Fe}^{3+}$  - Μεταβολή του pH και της ολικής αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου. Διάλυμα τροφοδοσίας:  $\text{Fe}^{3+}$  : 500 mg/l, pH: 2,6, χρόνος παραμονής 4h.

Εντός των πρώτων 12 ωρών, κατά τη διάρκεια των οποίων διέρχονται από το σύστημα 9,6 l διαλύματος ή ισοδύναμα 0,96 gr  $\text{Fe}^{3+}$ /kg ασβεστολίθου, η απορροή του συστήματος είναι αλκαλική, π.χ. pH: 7,2 με θετική ολική αλκαλικότητα. Ωστόσο, μετά από 24 ώρες, η αλκαλικότητα που παράγεται δεν είναι αρκετή για να εξουδετερώσει την οξύτητα που εισάγεται στο σύστημα με αποτέλεσμα να αρχίζει να μειώνεται το pH της εκροής. Μετά από 48 ώρες, το pH της εκροής σταθεροποιείται στην όξινη περιοχή τιμών, μεταξύ 2,6 και 3,0, ενώ η ολική αλκαλικότητα κυμαίνεται μεταξύ -700 και -1000 mg  $\text{CaCO}_3$ /l. Η απόδοση του στρώματος ασβεστολίθου δεν είναι σταθερή, (ίde Σχήμα 7-7, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν εμποδίζεται πλήρως η διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου ακόμα και μετά από τη διέλευση περίπου 200 l διαλύματος από το σύστημα, ή ισοδύναμα μετά τη διέλευση 20 g  $\text{Fe}^{3+}$ /kg ασβεστολίθου.

Στο Σχήμα 7-8 δίνεται η μεταβολή της ολικής αλκαλικότητας και των συγκεντρώσεων του ολικού και διαλελυμένου τρισθενούς σιδήρου συναρτήσει του χρόνου στην κινητική δοκιμή ALD. Επισημαίνεται ότι ο ολικός τρισθενής σίδηρος περιλαμβάνει τόσο τον διαλελυμένο όσο και αυτόν που σχετίζεται με τα κolloειδή αιωρούμενα σωματίδια. Κατά τη διάρκεια των πρώτων 36 ωρών, όταν το pH του διαλύματος μέσα στο σύστημα είναι μεγαλύτερο του 3,0, ο τρισθενής σίδηρος υδρολύεται πλήρως. Ωστόσο, στη συνέχεια της δοκιμής, κατά τη διάρκεια της οποίας το pH κυμαίνεται μεταξύ 2,7 και 3,0, σημειώνεται μόνο μερική απομάκρυνση του τρισθενούς σιδήρου.



**Σχήμα 7-8:** Κινητική δοκιμή Fe<sup>3+</sup> - Μεταβολή της Ολικής Αλκαλικότητας και των συγκεντρώσεων Ολικού και Διαλελυμένου Fe<sup>3+</sup> συναρτήσει του χρόνου. Διάλυμα τροφοδοσίας: Fe<sup>3+</sup>: 500 mg/l, pH: 2,6, Χρόνος παραμονής: 4 ώρες.

Τόσο στις στατικές όσο και στις κινητικές δοκιμές, ο τρισθενής σίδηρος απομακρύνεται από το διάλυμα εντός της πρώτης ώρας επαφής με τον ασβεστόλιθο, με τη μορφή υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Από το διάγραμμα διαλυτότητας του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου που δίνεται στο **Σχήμα 3-1(c)** της **ενότητας 3.2.1** της παρούσας, προκύπτει σαφώς ότι σε τιμές pH μεγαλύτερες του 3, οι συγκεντρώσεις του διαλελυμένου τρισθενούς σιδήρου είναι ασήμαντες (Stumm and Morgan, 1981).

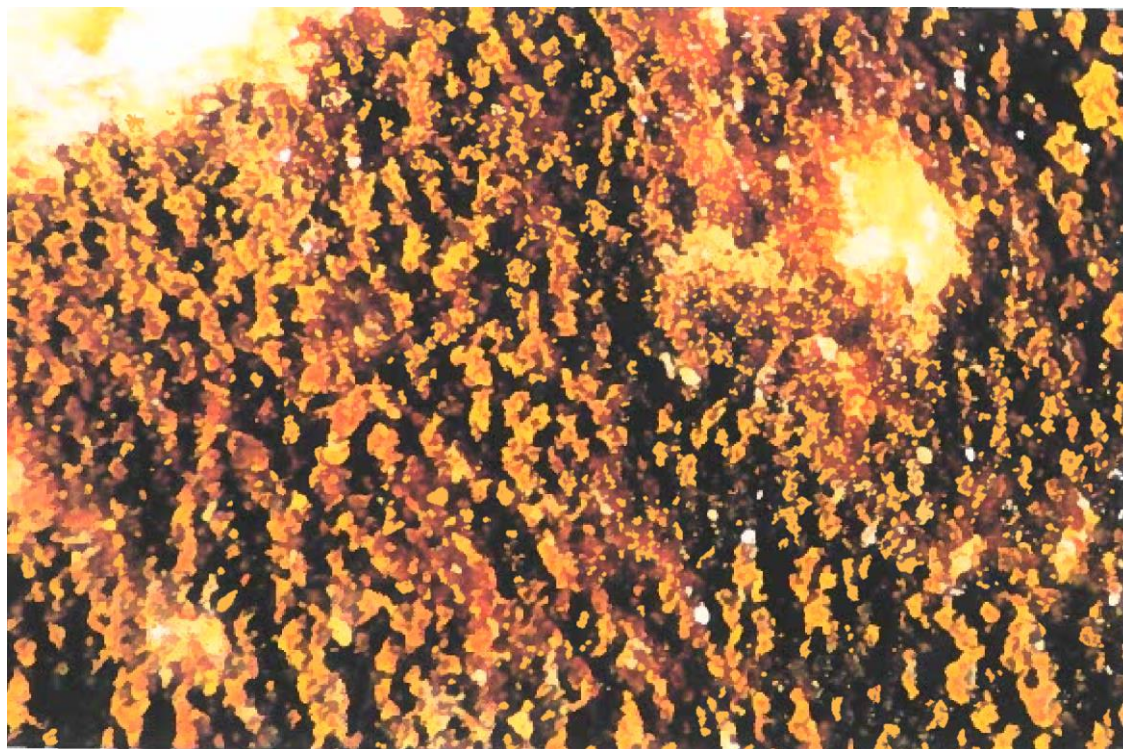
Η μείωση της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου συνδέεται άμεσα με την καταβύθιση των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου και την αδρανοποίηση των κόκκων ασβεστολίθου, όπως φαίνεται στη **Φωτογραφία 7-3**. Οι φυσαλίδες που παρατηρούνται στο πάνω μέρος του κελιού επαληθεύουν την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που παράγεται από την διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου σε όξινα pH. Στην **Φωτογραφία 7-4** φαίνονται οι επικαθίσεις που σχηματίζονται πάνω στα χαλίκια του ασβεστολίθου και στην **Φωτογραφία 7-5** δίνεται και μία στερεοσκοπική άποψη των επικαθίσεων.



**Φωτογραφία 7-3:** Ιλύς υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου που σχηματίζεται εντός κελιών ALDs



**Φωτογραφία 7-4:** Επικαθήσεις που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια των χαλικιών ασβεστολίθου παρουσία  $Fe^{3+}$



**Φωτογραφία 7-5:** Στερεοσκοπική άποψη των επικαθήσεων (x40) στην επιφάνεια των χαλικών ασβεστολίθου παρουσία  $Fe^{3+}$ .

Προκειμένου να διερευνηθεί το κατά πόσο οι μικρότεροι χρόνοι παραμονής μπορεί να οδηγήσουν σε μικρότερη καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου, διεξήχθη μία δεύτερη σειρά κινητικών δοκιμών με την ίδια αρχική συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου, δηλ.  $Fe^{3+}$ : 500 mg/l, και χρόνο παραμονής 2 ωρών. Ωστόσο, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα VII.3-6 του Παραρτήματος VII.3, η ολική αλκαλικότητα της εκροής του συστήματος μειώνεται ακόμη περισσότερο.

Όσον αφορά την εφαρμοσιμότητα των ALDs στην κατεργασία όξινων νερών που περιέχουν τρισθενή σίδηρο, τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών φαίνεται να έρχονται σε αντίθεση με αυτά των στατικών, σύμφωνα με τα οποία η απορροή των ALD θα είχε ουδέτερο pH και περίσσεια αλκαλικότητας. Όπως προκύπτει από τις κινητικές δοκιμές, τα σχηματιζόμενα ιζήματα των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου αδρανοποιούν τα χαλίκια του ασβεστολίθου παρεμποδίζοντας κάθε περαιτέρω διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων. Επομένως, **για τα συστήματα στα οποία τα διαλελυμένα μέταλλα καταβυθίζονται στην περιοχή τιμών που επιτυγχάνεται εντός του στρώματος ασβεστολίθου, οι κινητικές δοκιμές συνιστούν πιο αξιόπιστο εργαλείο για την πρόβλεψη της μακρόχρονης απόδοσης των ALDs.**

Για τον προσδιορισμό της ακριβούς φύσης των ιζημάτων που αδρανοποιούν τον ασβεστόλιθο, έγιναν περαιτέρω αναλύσεις σε επιλεγμένα χαλίκια ασβεστολίθου με επικαθήσεις χρησιμοποιώντας XRD, TGA και μικροανάλυση. Τα διαγράμματα XRD δείχνουν ότι δεν υπάρχει καμία κρυσταλλική φάση, και ως εκ τούτου τα ιζήματα βρίσκονται όλα σε άμορφη κατάσταση. Το EPMA (Electron Probe Micro Analysis) δείχνει ότι η περιφέρεια των κόκκων ασβεστολίθου είναι καλυμμένη από δύο στρώματα, από τα οποία το πρώτο συνίσταται από λευκούς γηγενείς κρυστάλλους γύψου, ενώ το δεύτερο από κόκκινα ιζήματα υδροξειδίων και θεικών ενώσεων του τρισθενούς σιδήρου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με την καταβύθιση γύψου επιβεβαιώνονται και με το γεωχημικό μοντέλο MINTEQA2 (Allison et al, 1991) που παρουσιάζεται στην ενότητα 7.5 της παρούσας.

Επομένως, τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, σε απόλυτη συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, υποδεικνύουν ότι **όταν στην όξινη απορροή μεταλλείων περιέχεται τρισθενής σίδηρος ή αυξημένες συγκεντρώσεις διαλελυμένου οξυγόνου (DO) μαζί με  $Fe^{2+}$ , τότε η αποτελεσματικότητα των ALDs ως παθητικό σύστημα κατεργασίας περιορίζεται σημαντικά.**

#### 7.3.4.4 Μίγμα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, $Fe^{2+}/Fe^{3+}$

Δεδομένου ότι στην όξινη απορροή μεταλλείων ο σίδηρος απαντάται συνήθως και στην δισθενή και στην τρισθενή του μορφή, διεξήχθη μία στατική δοκιμή με συνθετικό διάλυμα που περιείχε μίγμα  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ : 200/500 mg/l με αρχικό pH: 2,6. Το pH της απορροής του συστήματος αυξάνεται σε σχεδόν αλκαλικές τιμές, ενώ η περιεχόμενη οξύτητα εξουδετερώνεται πλήρως μετά από 4 ώρες επαφής με τον ασβεστόλιθο, *ίδε Παράρτημα VII.2, Πίνακα VII.2-6*. Η ολική αλκαλικότητα της απορροής μετά από 5 ημέρες επαφής ανέρχεται σε 400 mg  $CaCO_3/l$ , έναντι των -1800 mg  $CaCO_3/l$  του διαλύματος τροφοδοσίας, λόγω της πλήρους καταβύθισης του τρισθενούς σιδήρου και της μερικής απομάκρυνσης του δισθενούς. Η καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου ολοκληρώνεται εντός των πρώτων 4 ωρών, ενώ η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου μειώνεται σταδιακά με το χρόνο και μετά από 5 ημέρες επαφής απομακρύνεται από το διάλυμα το 34% της αρχικής συγκέντρωσής του. Επισημαίνεται και πάλι ότι στις στατικές δοκιμές με συνθετικά διαλύματα  $Fe^{2+}$  50 και 500 mg/l, η απομάκρυνση σιδήρου ανέρχεται σε 55% και 11%, αντίστοιχα. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι **υπό τις αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν σε μία στατική δοκιμή ALD, η παρουσία του  $Fe^{3+}$  δεν επηρεάζει αισθητά την συμπεριφορά του δισθενούς σιδήρου.**

#### 7.3.4.5 Αρσενικό, $As^{5+}$

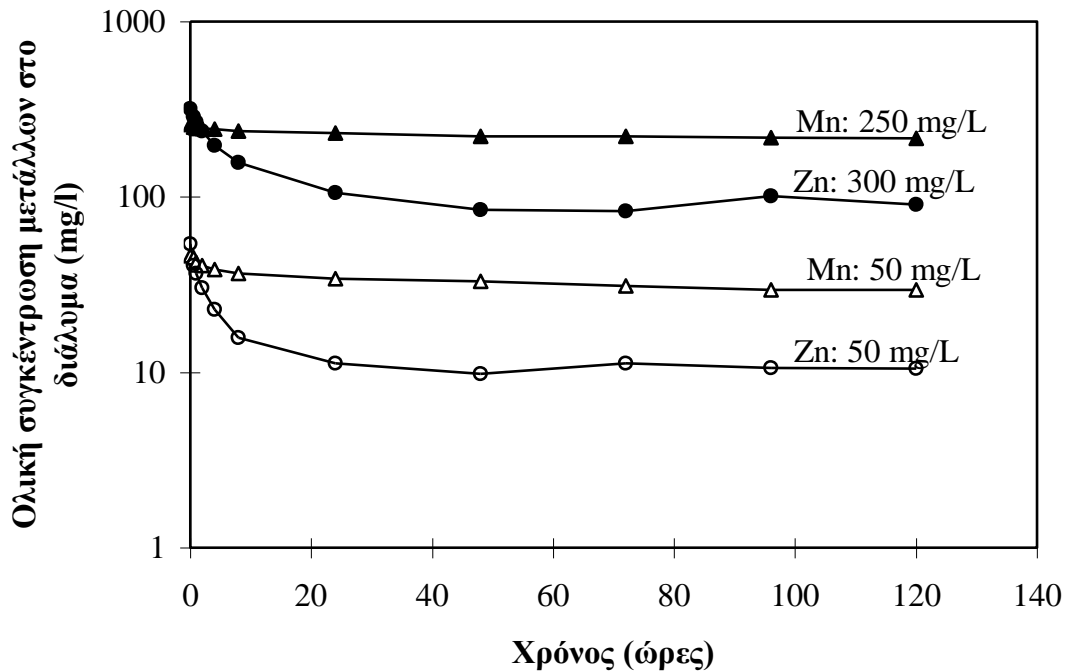
Στα νερά των Μεταλλείων Κασσάνδρας συναντάται και το στοιχείο αρσενικό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,01 έως 40 mg/l, *ίδε Πίνακα 7-2*. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης διεξάγονται δύο στατικές δοκιμές, η μία με συνθετικό διάλυμα που περιέχει μόνο  $As^{5+}$  (arsenate) σε συγκέντρωση 20 mg/l και η δεύτερη με  $As^{5+}$  παρουσία δισθενούς σιδήρου σε αναλογία  $Fe^{2+}/As^{5+}$ : 500/20 mg/l. Στην πρώτη δοκιμή, στην οποία ο μοναδικός ρύπος είναι το αρσενικό, το pH του διαλύματος καθίσταται ουδέτερο χωρίς αξιοσημείωτη απομάκρυνση του μετάλλου από το διάλυμα, *ίδε Πίνακα 7-4 και Πίνακα VII.2-7*. Η αλκαλικότητα, το pH και η συγκέντρωση του  $Ca^{2+}$  σταθεροποιούνται στις 4 πρώτες ώρες επαφής, χωρίς να παρατηρείται καμία περαιτέρω αύξηση στην υπόλοιπη διάρκεια της δοκιμής. Η ολική αλκαλικότητα στην απορροή του συστήματος είναι περίπου 100 mg  $CaCO_3/l$  έναντι των -300 mg  $CaCO_3/l$  του διαλύματος τροφοδοσίας. Επομένως, **η λειτουργικότητα των ALDs δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία του  $As^{5+}$  όταν αυτό βρίσκεται μόνο του στο διάλυμα.**

Στη δοκιμή με το μίγμα  $Fe^{2+}/As^{5+}$ , η παρουσία του δισθενούς σιδήρου φαίνεται να επηρεάζει τη διαλυτότητα του αρσενικού, αφού το αρσενικό απομακρύνεται πλήρως από το διάλυμα μέσα στις πρώτες 24 ώρες, *ίδε Πίνακα 7-4 και Πίνακα VII.2-8*. Λαμβάνοντας υπόψη την μερική απομάκρυνση του δισθενούς σιδήρου από το διάλυμα, 20%, και τις έντονα αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στη δοκιμή, εκτιμάται ότι **το αρσενικό συγκαταβυθίζεται με τον σίδηρο με τη μορφή αρσενικού δισθενούς σιδήρου (ferrous arsenate,  $Fe_3(AsO_4)_2$ )**. Η αλκαλικότητα που προστίθεται στο διάλυμα είναι της τάξεως των 500 mg/l, ενώ το pH είναι περίπου στο 7,0.

#### 7.3.4.6 Μαγγάνιο, $Mn^{2+}$

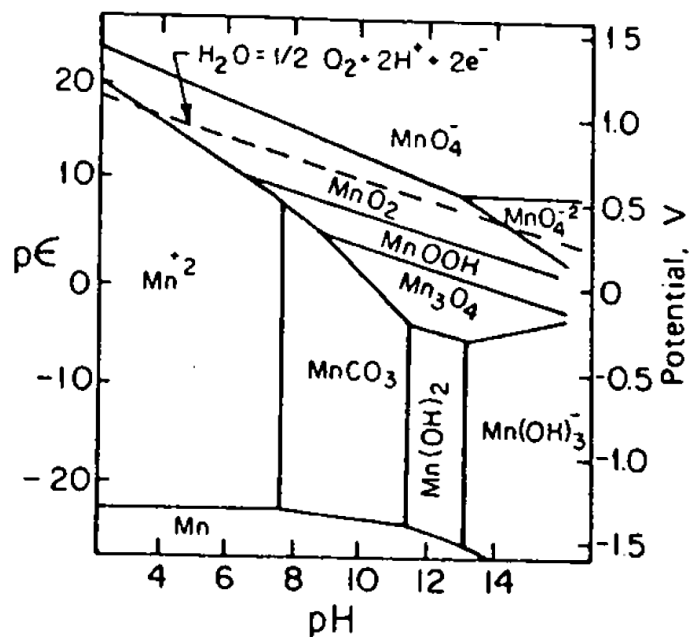
Όταν ένα διάλυμα που περιέχει 50 ή/και 250 mg/l  $Mn^{2+}$  κατεργάζεται με ALD, το διάλυμα που εξέρχεται από το σύστημα είναι και στις δύο περιπτώσεις ουδέτερου pH. Στην περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης Mn στο διάλυμα,  $Mn^{2+}$ : 50 mg/l, η παραγόμενη αλκαλικότητα είναι αρκετή για να εξουδετερώσει την οξύτητα που παράγεται από την υδρόλυση του Mn, *ίδε Πίνακα VII.2-9*. Ωστόσο, στην περίπτωση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης Mn στο διάλυμα,  $Mn^{2+}$ : 250 mg/l, το διάλυμα μετά από 5 μέρες επαφής με τον ασβεστόλιθο παρουσιάζει ολική αλκαλικότητα της τάξεως των -320 mg  $CaCO_3/l$ , η οποία οφείλεται στο διαλελυμένο Mn, *ίδε Πίνακα VII.2-10*. Η

απομάκρυνση του Mn που επιτυγχάνεται εντός της ALD, κυμαίνεται μεταξύ 17 και 42 mg/l, με την μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στη δοκιμή με τα 250 mg/l  $Mn^{2+}$ , *ίde Σχήμα 7-9*.



**Σχήμα 7-9:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του Mn και του Zn στην απορροή των ALDs συναρτήσει του χρόνου

Από τις μετρήσεις pH-Eh και τα διαθέσιμα θερμοδυναμικά δεδομένα για το σύστημα Mn-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, συνεπάγεται ότι στο εξεταζόμενο σύστημα το Mn καταβυθίζεται με τη μορφή του ροδοχρωσίτη, MnCO<sub>3</sub>(s), *ίde Σχήμα 7-10*.



**Σχήμα 7-10:** Διάγραμμα pH-Eh για το σύστημα Mn-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 25°C, C<sub>T</sub>=10<sup>-3</sup> M (Stumm and Morgan, 1981)

#### 7.3.4.7 Ψευδάργυρος, $Zn^{2+}$

Οι απορροές των στατικών δοκιμών με συνθετικά διαλύματα 50 και 300 mg/l  $Zn^{2+}$ , έχουν αλκαλικό pH, *ίδε Πίνακες VII.2-11 και VII.2-12, αντίστοιχα*. Η περιεχόμενη οξύτητα εξουδετερώνεται πλήρως από την παραγόμενη αλκαλικότητα. Στις τιμές pH που επιτυγχάνονται μέσα στο σύστημα, το 70-80% του περιεχομένου Zn απομακρύνεται από το διάλυμα εντός των πρώτων 24 ωρών, *ίδε Σχήμα 7-9*. Εκτιμάται ότι ο ψευδάργυρος καταβυθίζεται υπό μορφή ανθρακικής ένωσης, σύμφωνα με την αντίδραση:



Από τα παραπάνω συνάγεται ότι η **κατεργασία όξινων διαλυμάτων ψευδαργύρου με ALDs οδηγεί σε σημαντική απομάκρυνση του περιεχομένου ψευδαργύρου**.

#### 7.3.4.8 Αλουμίνιο, $Al^{3+}$

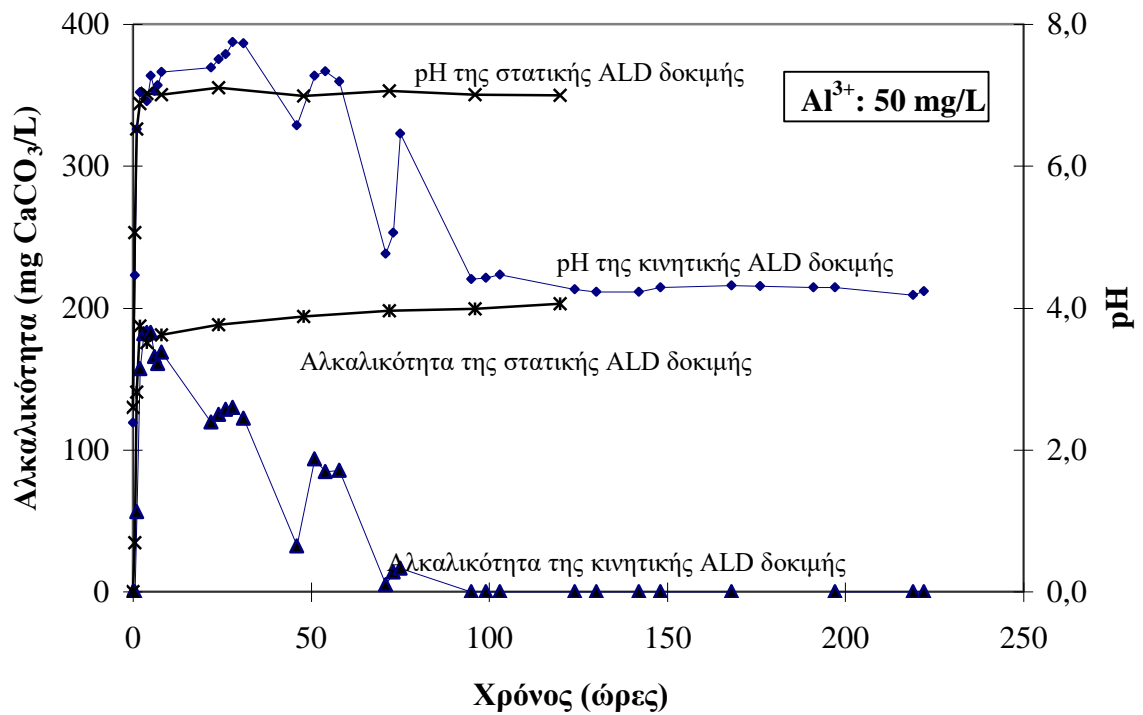
Τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών που διεξήχθησαν με συνθετικό διάλυμα που περιείχε  $Al^{3+}$ : 50 mg/l καταδεικνύουν ότι το εξερχόμενο διάλυμα είναι ουδέτερου pH και ολικά αλκαλικό, *ίδε Σχήμα 7-3 και Πίνακα VII.2-13*. Μετά από 5 ημέρες επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο, προστέθηκε στο διάλυμα 760 mg  $CaCO_3/l$ . Η μεγάλη μείωση της περιεχόμενης οξύτητας συνδέεται με την πλήρη απομάκρυνση του Al από το διάλυμα.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, σε τιμές pH μεταξύ 4 και 5, το αλουμίνιο καταβυθίζεται με τη μορφή  $Al(OH)_3$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



Η επίδραση του  $Al^{3+}$  στην απόδοση των ALDs διερευνήθηκε στην παρούσα και με μία σειρά κινητικών δοκιμών. Με βάση τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών, ο βέλτιστος χρόνος παραμονής του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 2 και 4 ωρών. Στο **Σχήμα 7-11** δίνονται τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών με χρόνο παραμονής 4 ωρών μαζί με τα αντίστοιχα των στατικών. **Όταν η όξινη απορροή μεταλλείων περιέχει Al, τότε η συμπεριφορά των συστημάτων ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων δεν μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια με τις στατικές δοκιμές, όπως και στην περίπτωση του τρισθενούς σιδήρου**. Κατά τη διάρκεια των πρώτων 58 ωρών της κινητικής δοκιμής, το οποίο ισοδυναμεί με έναν συνολικό όγκο κατεργασμένου διαλύματος ίσο με 46,4 L ή ισοδύναμα με 0,5 g  $Al^{3+}/kg$  ασβεστόλιθου, το εξερχόμενο διάλυμα είναι αλκαλικό, *ίδε Πίνακα VII.3-7*. Ωστόσο, μετά από 3 ημέρες, το pH αρχίζει να μειώνεται με το χρόνο και σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 4,2 και 4,3 ενώ η αλκαλικότητα του διαλύματος παραμένει μηδενική. Ο σχηματισμός ενός λευκού, ζελατινοειδούς επικαθίσματος στην επιφάνεια του ασβεστόλιθου καταδεικνύει τον σχηματισμό ιζημάτων υδροξειδίων του αλουμινίου, *ίδε Φωτογραφία 7-6*. Η ανάλυση των προϊόντων με XRD δείχνει, όπως αναμενόταν, ότι τα ιζήματα είναι άμορφα. Όταν ο χρόνος παραμονής μειώνεται από τις 4 στις 2 ώρες, η ολική αλκαλικότητα της απορροής του συστήματος μειώνεται σε ακόμα χαμηλότερες τιμές, *ίδε Πίνακα VII.3-8*.





**Σχήμα 7-11:** Μεταβολή της αλκαλικότητας και του pH συναρτήσει του χρόνου για στατικές και κινητικές δοκιμές ALD με συνθετικό διάλυμα που περιέχει Al<sup>3+</sup> 50 mg/l. Χ.Π. της κινητικής δοκιμής 4 h.



**Φωτογραφία 7-6:** Ιζήματα αλουμινίου που σχηματίστηκαν μέσα στην πειραματική συσκευή ALD

Με βάση τα παραπάνω καταδεικνύεται ότι όταν στο νερό μεταλλεύει περιέχεται Al, η αποτελεσματικότητα των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων ως μέθοδος προκατεργασίας περιορίζεται σημαντικά. Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, παρατηρήθηκε έντονη αδρανοποίηση των χαλκικών του ασβεστολίθου καθώς και έμφραξη του συστήματος.

#### 7.3.4.9 Χαλκός, Cu<sup>2+</sup>

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν δεδομένα για την επίδραση της παρουσίας του χαλκού στην απόδοση των ALDs, ενδεχομένως λόγω της απουσίας αυτού του μεταλλικού ιόντος από την τυπική σύσταση της απορροής ανθρακωρυχείων. Ωστόσο, ο χαλκός απαντάται στα νερά των μεταλλείων μικτών θειούχων, και ως εκ τούτου στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης διεξήχθη μία στατική δοκιμή με συνθετικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση Cu<sup>2+</sup>: 15 mg/l και αρχικό pH: 2,6 για τη διερεύνηση της επίδρασής του στην συνολική απόδοση του συστήματος κατεργασίας.

Το pH της απορροής του συστήματος καθίσταται ουδέτερο εντός της πρώτης μισής ώρας επαφής με τον ασβεστόλιθο, *ιδε Σχήμα 7-3 και Πίνακα VII.2-14*. Μετά από 8 ώρες, απομακρύνεται το 80% της αρχικής συγκέντρωσης του Cu<sup>2+</sup> από το διάλυμα με τη μορφή υδροξειδίου. Η ολική αλκαλικότητα του εξερχόμενου διαλύματος είναι κατά 500 mg CaCO<sub>3</sub>/l υψηλότερη από αυτήν του διαλύματος τροφοδοσίας, ενώ η περιεχόμενη οξύτητα εξουδετερώνεται πλήρως εντός των πρώτων 2 ωρών.

#### 7.3.4.10 Μίγμα Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

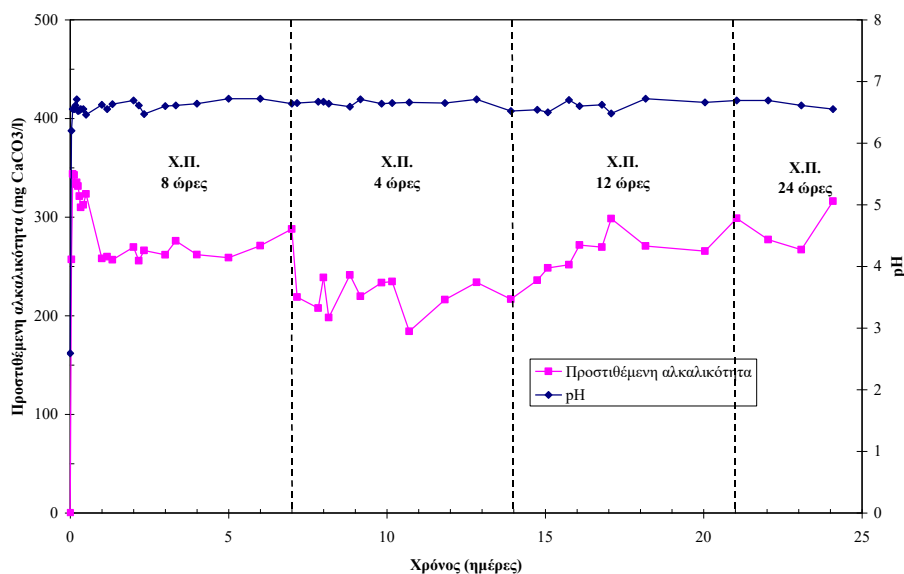
Στην συνέχεια εξετάζεται η συνεργιστική δράση των τριών κυριότερων μεταλλικών ρύπων των νερών μεταλλείων μικτών θειούχων, δηλαδή του Fe<sup>2+</sup>, του Mn<sup>2+</sup> και του Zn<sup>2+</sup>, τόσο με στατικές όσο και με κινητικές δοκιμές χρησιμοποιώντας συνθετικά διαλύματα που περιέχουν Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>: 50/50/50 mg/l και 500/250/300 mg/l με αρχικό pH: 2,6, *ιδε Πίνακες VII.2-15 και VII.2-16*, αντίστοιχα. **Η ταυτόχρονη παρουσία του δισθενούς σιδήρου, του μαγγάνιου και του ψευδαργύρου δεν φαίνεται να επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση των ALDs** αφού τα pH, οι αλκαλικότητες και η απομάκρυνση μετάλλων που επιτυγχάνονται στις στατικές δοκιμές με τα σύνθετα διαλύματα είναι παρόμοια με αυτά των δοκιμών με τα επί μέρους μέταλλα μόνα τους. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μερική απομάκρυνση και των τριών μετάλλων από το διάλυμα. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρείται στη δοκιμή με τις μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων, *ιδε Πίνακα 7-4*. Υπολογίζεται ότι τα μέταλλα καταβυθίζονται υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων.

Παρόμοια στατική δοκιμή πραγματοποιείται περιλαμβάνοντας και τρισθενή σίδηρο (Fe<sup>3+</sup>), δηλαδή συνθετικό διάλυμα με Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>:200/500/250/300 mg/l και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται επίσης στον *Πίνακα 7-4* καθώς και στον *Πίνακα VII.2-17*. Σε αυτήν την περίπτωση, η ολική αλκαλικότητα που προστίθεται στο διάλυμα είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτήν της δοκιμής με Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>:500/250/300 mg/l λόγω της ποσοτικής απομάκρυνσης του τρισθενούς σιδήρου από το διάλυμα και της αυξημένης καταβύθισης του Fe<sup>2+</sup> και του Zn<sup>2+</sup>, *ιδε Πίνακα 7-7*.

**Πίνακας 7-7:** Απομάκρυνση μετάλλων στις δοκιμές ALD με συνθετικά διαλύματα Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Δοκιμή	Fe <sup>2+</sup> απομάκρυνση		Mn <sup>2+</sup> απομάκρυνση		Zn <sup>2+</sup> απομάκρυνση	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
<b>A. ΣΤΑΤΙΚΕΣ (Χρόνος παραμονής 5 ημέρες)</b>						
Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : 50/50/50	27,1	54,2	16,0	32,0	31,9	63,8
Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : 500/250/300	46,1	9,2	21,7	8,7	55,9	18,6
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : 200/500/250/300	84,7	16,9	16,0	6,4	90,0	30,0
Fe <sup>2+</sup> : 50	26,7	53,4				
Fe <sup>2+</sup> : 500	55,4	11,1				
Mn <sup>2+</sup> : 50			16,8	33,6		
Mn <sup>2+</sup> :250			42,2	16,9		
Zn <sup>2+</sup> : 50					43,6	87,2
Zn <sup>2+</sup> : 300					227,7	75,9
<b>B. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ</b>						
Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : 500/250/300	∅	∅	∅	∅	∅	∅

Ακολούθως διεξήχθη κινητική δοκιμή με συνθετικό διάλυμα που περιείχε 500 mg/l Fe<sup>2+</sup>, 250 mg/l Mn<sup>2+</sup> και 300 mg/l Zn<sup>2+</sup>. Ο χρόνος παραμονής του διαλύματος ρυθμίστηκε αρχικά στις 8 ώρες κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας, μειώθηκε σε 4 ώρες κατά την δεύτερη εβδομάδα, έγινε 12 ώρες κατά την τρίτη εβδομάδα ενώ η δοκιμή τελείωσε με χρόνο παραμονής 24 ώρες. Όλοι οι παραπάνω διαφορετικοί χρόνοι παραμονής εξετάστηκαν στην ίδια δοκιμή, δηλαδή χρησιμοποιώντας το ίδιο στρώμα ασβεστολίθου. Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-5 και VII.3-9 και στο Σχήμα 7-12 προκύπτει ότι η ολική αλκαλικότητα που προστίθεται στο σύστημα είναι της τάξεως των 300 mg CaCO<sub>3</sub>/l ενώ οι μεγαλύτερες τιμές, οι οποίες ανέρχονται σε περίπου 340 mg CaCO<sub>3</sub>/l, παρατηρούνται κατά την πρώτη ημέρα της δοκιμής. Ο χρόνος παραμονής των 4 ωρών φαίνεται ότι δεν είναι ικανοποιητικός για να πετύχει το σύστημα το μέγιστο δυναμικό αλκαλικότητας. Οι συγκεντρώσεις της οξύτητας στο διάλυμα μειώνονται, αλλά το τελικό διάλυμα παραμένει ολικώς όξινο λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των διαλελυμένων μετάλλων.



**Σχήμα 7-12:** Μεταβολή του pH και της προστιθέμενης αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου – Κινητική δοκιμή ALD με  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$ : 500/250/300 mg/l και pH: 2,6

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 7-12**, το pH αυξάνεται εντός των πρώτων 2 ωρών στην περιοχή τιμών 6,6 έως 6,7, όπου και παραμένει μέχρι το τέλος της δοκιμής. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) παραμένουν αρνητικές υποδηλώνοντας την επικράτηση των έντονα αναγωγικών συνθηκών οι οποίες δεν επιτρέπουν την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή. Στην κινητική αυτή δοκιμή δεν παρατηρείται καταβύθιση των μετάλλων, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών. Αυτό αποδίδεται στον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των 5 ημερών στις στατικές δοκιμές, ο οποίος χρόνος επέτρεψε το σύστημα να έρθει σε ισορροπία και να λάβει χώρα μερική καταβύθιση των μετάλλων υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων.

#### 7.3.4.11 Μίγμα $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}/As^{5+}/Cu^{2+}$

Τέλος, διεξήχθη μία στατική δοκιμή με συνθετικό διάλυμα που περιείχε όλα τα μέταλλα που εξετάστηκαν μέχρι τώρα δηλαδή  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}/As^{5+}/Cu^{2+}$  σε συγκεντρώσεις 500/315/300/20/25 mg/l. Από τα αποτελέσματα της δοκιμής, που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7-4** και στον **Πίνακα VII.2-18**, προκύπτει ότι η συμπεριφορά του συστήματος είναι παρόμοια με αυτήν των επιμέρους μετάλλων. **Ο χαλκός απομακρύνεται από το διάλυμα με τη μορφή υδροξειδίου, το αρσενικό απομακρύνεται πλήρως με τη μορφή αρσενικού δισθενούς σιδήρου (ferrous-arsenate) ενώ ο δισθενής σίδηρος και ο ψευδάργυρος απομακρύνονται μόνο μερικώς και πιθανά υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων.** Το pH του τελικού διαλύματος μετά την κατεργασία είναι 6,7 και η ολική αλκαλικότητα είναι κατά 700 mg  $CaCO_3/l$  υψηλότερη από αυτήν του διαλύματος τροφοδοσίας.

## 7.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.4.1 ΓΕΝΙΚΑ

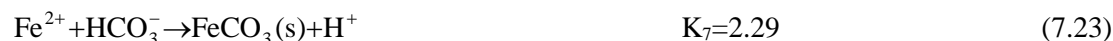
Οι μηχανισμοί που υπεισέρχονται στα συστήματα ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, οι οποίες είναι αλληλένδετες μεταξύ τους:

- Αντιδράσεις παραγωγής αλκαλικότητας
- Αντιδράσεις απομάκρυνσης οξύτητας

Η παραγωγή αλκαλικότητας γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω της αντίδρασης του ανθρακικού οξέως ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) με τον ασβεστόλιθο, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό δισανθρακικού ιόντος,  $\text{HCO}_3^-$ , σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Στην συνέχεια, η οξύτητα που περιέχεται στα νερά μεταλλείου μειώνεται λόγω της εξουδετέρωσης της οξύτητας των πρωτονίων ( $\text{H}^+$ ) και της απομάκρυνσης εκείνων των μετάλλων που περιέχονται στο διάλυμα, των οποίων το pH υδρόλυσης και καταβύθισης είναι μικρότερο του pH που επιτυγχάνεται μέσα στο ανοξικό ασβεστολιθικό σύστημα, π.χ. pH=6-7. Ο τρισθενής σίδηρος και το αλουμίνιο καταβυθίζονται κατά κύριο λόγο υπό μορφή υδροξειδίων, ενώ υπό τις συνθήκες που επικρατούν μέσα στις ALDs, λαμβάνει χώρα μερική καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου, του μαγγανίου και του ψευδαργύρου υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η ολική παραγόμενη αλκαλικότητα / απομακρυνόμενη οξύτητα του συστήματος υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

Ολική προστιθέμενη αλκαλικότητα, σε mg  $\text{CaCO}_3/\text{L} =$

Ολική Αλκαλικότητα εισερχόμενου διαλύματος (Net Alkalinity Effluent,  $\text{NA}_{\text{eff}}$ ) - Ολική Αλκαλικότητα εξερχόμενου διαλύματος (Net Alkalinity Influent,  $\text{NA}_{\text{inf}}$ ) =

Αλκαλικότητα εξερχόμενου δ/τος + Οξύτητα εισερχόμενου δ/τος - Οξύτητα εξερχόμενου δ/τος

$$(7.28)$$

Στις ενότητες που ακολουθούν συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα των στατικών και κινητικών δοκιμών ανοξικών ασβεστολιθικών συστημάτων.

#### 7.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

- Οι Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (Anoxic Limestone Drains, ALDs) μπορούν να εφαρμοστούν αποδοτικά για την προκατεργασία όξινων νερών μεταλλείων που περιέχουν  $Fe^{2+}$  ή/και  $Mn^{2+}$  ή/και  $Zn^{2+}$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στατικών και κινητικών εργαστηριακών δοκιμών, όταν η προς κατεργασία όξινη απορροή μεταλλείων περιέχει τα ως άνω μεταλλικά ιόντα σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από 50 έως και 500 mg/l, το νερό μετά την κατεργασία του έχει pH μεταξύ 6,5 και 7,5, και αλκαλικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 50 και 220 mg/l. Όταν οι τελικές συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα παραμένουν σε επίπεδα μεγαλύτερα των 200 mg/l, τότε η ολική αλκαλικότητα του διαλύματος μετά την κατεργασία παραμένει αρνητική λόγω της περιεχόμενης ορυκτής οξύτητας.
- Η απόδοση των ALDs περιορίζεται σημαντικά όταν το προς κατεργασία νερό μεταλλείου περιέχει  $Fe^{3+}$  ή/και  $Al^{3+}$ , ή  $Fe^{2+}$  με ταυτόχρονη παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Διαλελυμένου Οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO). Λόγω του πολύ χαμηλού pH υδρόλυσης τόσο του  $Fe^{3+}$  όσο και του  $Al^{3+}$  (βλ. Σχήμα 7-2), λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα επικάλυψη του ασβεστολιθίου από ιζήματα υδροξειδίων των μετάλλων αυτών με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστολιθίου και στην ουσία να σταματάει η παραγωγή αλκαλικότητας. Τα ως άνω συμπεράσματα της παρούσας μελέτης βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τις βιβλιογραφικές αναφορές για την απόδοση των ALDs.

Ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα παρακολούθησης μιας πιλοτικής εφαρμογής ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου που λειτουργεί στο Wheal Jane, UK, η τάφρος δεν φαίνεται να έχει φράξει από  $Al(OH)_3$ . Τα ζελατινοειδή ιζήματα του υδροξειδίου του αλουμινίου φαίνεται να παρασύρονται από το διερχόμενο νερό και να εξέρχονται από το σύστημα (Cambridge, 1996).

- Με βάση τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών, οι μεγαλύτερες ταχύτητες παραγωγής αλκαλικότητας παρατηρούνται εντός των 4 πρώτων ωρών επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο. Όταν στο διάλυμα περιέχονται  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  και  $Zn^{2+}$ , οι ταχύτητες παραγωγής αλκαλικότητας κυμαίνονται μεταξύ 9,8 και 42,6 mg  $CaCO_3$ /l/h, με τις μεγαλύτερες ταχύτητες να επιτυγχάνονται στην περίπτωση παρουσίας  $Zn^{2+}$ : 300 mg/l. Ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών, ως βέλτιστος χρόνος παραμονής για την κατεργασία διαλυμάτων που περιέχουν  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$  προσδιορίζεται ο χρόνος των 8 ωρών. Όταν ο χρόνος παραμονής είναι μικρότερος των 8 ωρών, οι συγκεντρώσεις της αλκαλικότητας στο κατεργασμένο διάλυμα περιορίζονται σε επίπεδα μικρότερα των 250 mg  $CaCO_3$ /l.
- Η ολική αλκαλικότητα του κατεργασμένου διαλύματος ισούται με το άθροισμα της αλκαλικότητας που παράγεται από τη διαλυτοποίηση του ασβεστολιθίου και της οξύτητας που απομακρύνεται λόγω της εξουδετέρωσης της οξύτητας των πρωτονίων και της καταβύθισης των διαλελυμένων μετάλλων. Με βάση τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών που διεξήχθησαν με όξινα διαλύματα που περιείχαν  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ , οι ταχύτητες παραγωγής ολικής αλκαλικότητας κυμαίνονται από 60 έως 180 mg  $CaCO_3$ /l/h, με τις υψηλότερες τιμές να επιτυγχάνονται στο διάλυμα που περιέχει  $Zn^{2+}$ : 300 mg/l, όπου και απομακρύνεται από το διάλυμα το 70% του περιεχομένου Zn. Με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών, όταν το προς κατεργασία διάλυμα περιέχει  $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Zn^{2+}$ , η ταχύτητα παραγωγής ολικής αλκαλικότητας ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 84 mg  $CaCO_3$ /l/h.

#### 7.4.3 ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

- Όταν οι Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι λειτουργούν υπό δυναμικές συνθήκες, τα ιόντα  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  παραμένουν εν διαλύσει. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται να έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών, στις οποίες καταγράφεται μερική απομάκρυνση των ως άνω μετάλλων από το διάλυμα.

- Σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα, μέσα στις τάφρους καταβυθίζονται οι ακόλουθες ενώσεις: σιδερίτης ( $\text{FeCO}_3$ ), ροδοχρωσίτης ( $\text{MnCO}_3$ ) και σμισθονίτης ( $\text{ZnCO}_3$ ). Η ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των στατικών και των κινητικών δοκιμών ως προς την πρόβλεψη καταβύθισης των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{Mn}^{2+}$  αποδίδεται στην μεγαλύτερη αλκαλικότητα που επιτυγχάνεται στις στατικές δοκιμές λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής. Ο χρόνος παραμονής στις στατικές δοκιμές ανέρχεται σε 5 ημέρες σε αντίθεση με τις κινητικές δοκιμές όπου ο χρόνος παραμονής περιορίζεται σε μερικές μόνο ώρες, γεγονός το οποίο εντείνει την καταβύθιση των ανθρακικών ενώσεων.
- Ο χαλκός καταβυθίζεται ποσοτικά εντός της τάφρου, ενδεχομένως με τη μορφή  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , μέσα σε 8 ώρες επαφής με τον ασβεστόλιθο. Απαιτούνται περαιτέρω κινητικές δοκιμές με διαλύματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού προκειμένου να διερευνηθεί το κατά πόσο η καταβύθιση του χαλκού μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστίτη.
- Παρουσία δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα, το  $\text{As}^{5+}$  απομακρύνεται ποσοτικά από το διάλυμα, ενδεχομένως υπό τη μορφή αρσενικού δισθενούς σιδήρου (ferrous arsenate).
- Όταν οι Ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι χρησιμοποιούνται για την κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείων που περιέχει  $\text{Fe}^{3+}$ : 500 mg/l, σύμφωνα με τις εργαστηριακές δοκιμές, σχηματίζεται γύψος. Τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και με το μοντέλο γεωχημικής ισορροπίας MINTEQA2 Geochemical Assessment Model (ίδη ενότητα 7.5).

#### 7.4.4 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

- Οι στατικές δοκιμές συνιστούν σε γενικές γραμμές ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη του δυναμικού γένεσης αλκαλικότητας.
- Οι ταχύτητες παραγωγής αλκαλικότητας που προσδιορίζονται με τις κινητικές δοκιμές σε διαλύματα που περιέχουν  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$  είναι παρόμοιες με αυτές των στατικών δοκιμών. Οι μέγιστες ταχύτητες παραγωγής αλκαλικότητας παρατηρούνται εντός των πρώτων ωρών επαφής του διαλύματος με τον ασβεστόλιθο.
- Ο σχεδιασμός των πειραματικών συσκευών δεν φαίνεται να προσομοιάζει με ακρίβεια τον σχεδιασμό των εφαρμογών πεδίου και ενδεχομένως τα πειραματικά κελιά να μην μπορούν να προβλέψουν τυχόν φαινόμενα που σχετίζονται με την υδροδυναμική του συστήματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση των κινητικών δοκιμών με διαλύματα που περιέχουν αλουμίνιο, οι οποίες δοκιμές δείχνουν ότι σχηματίζεται υδροξείδιο του αλουμινίου το οποίο φράσσει το στρώμα ασβεστολίθου, παρεμποδίζοντας την περαιτέρω διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με ορισμένες παρατηρήσεις πεδίου στις οποίες το σχηματιζόμενο υδροξείδιο του αλουμινίου εξέρχεται από το σύστημα υπό τη μορφή φλόκων. Επομένως, λόγω του σχεδιασμού του πειραματικού κελιού, τα σχηματιζόμενα ιζήματα του υδροξειδίου του αλουμινίου δεν δύνανται να εξέλθουν από την συσκευή με αποτέλεσμα να καθιζάνουν στην επιφάνεια του ασβεστολίθου υπό μορφή άμορφου λευκού επιστρώματος.
- Στην περίπτωση κατά την οποία η προς κατεργασία όξινη απορροή μεταλλείων περιέχει μεταλλικά ιόντα όπως  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ , οι πρότυπες (“Proof-of-principle”) στατικές δοκιμές δεν αποτελούν αξιόπιστο εργαλείο για την πρόβλεψη της απόδοσης των ALDs λόγω της καταβύθισης αυτών των μετάλλων στα pH που επιτυγχάνονται μέσα στο κελί. Για την μελέτη της επίδρασης των μετάλλων αυτών στην αδρανοποίηση του ασβεστολίθου και στην μακροχρόνια διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων απαιτείται διεξαγωγή κινητικών δοκιμών.

## 7.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Στην παρούσα ενότητα γίνεται επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων των δοκιμών ALD με τη χρήση του υπολογιστικού μοντέλου γεωχημικής ισορροπίας MINTEQA2 Geochemical Assessment Model το οποίο έχει αναπτυχθεί από την US Environmental Protection Agency (Allison et al, 1991).

### 7.5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το μοντέλο MINTEQA2 βασίζεται στην ταυτόχρονη επίλυση μη γραμμικών εξισώσεων δράσης μαζών<sup>1</sup>. Ανήκει στην κατηγορία μοντέλων που ακολουθούν τη «μέθοδο της σταθεράς ισορροπίας»<sup>2</sup>. Το μοντέλο χρησιμοποιεί μια αρχική εκτίμηση για τη δραστηριότητα του κάθε συστατικού για να υπολογίσει την συγκέντρωση του κάθε είδους, με βάση τις εκφράσεις μάζας δράσης που γράφονται σε όρους των δραστηριοτήτων των συστατικών. Τα συστατικά ορίζονται ως είδη (ιόντα) για τα οποία κανένας συνδυασμός περισσοτέρων του ενός δεν μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους και να σχηματίσουν άλλα συστατικά (δηλαδή είναι στοιχειομετρικά ανεξάρτητα). Αντίθετα, τα παράγωγα είδη είναι αυτά που προκύπτουν από την αντίδραση των συστατικών μεταξύ τους σε σταθερές αναλογίες.

Ένα σύστημα  $n$  ανεξάρτητων συστατικών μπορεί να συνδυάζεται για τον σχηματισμό  $m$  παράγωγων ειδών με εξισώσεις δράσης μαζών:

$$K_i = \{S_i\} \prod_j X_j^{-a_{ij}} \quad (7.29)$$

όπου:

$K_i$  η σταθερά ισορροπίας για τον σχηματισμό των παράγωγων ειδών  $i$  ( $0 < i \leq n$ )

$\{S_i\}$  η δραστηριότητα του συστήματος

$X_j$  η δραστηριότητα του συστατικού  $j$  ( $0 < j \leq m$ ), και

$a_{ij}$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $j$  στα είδη  $i$ .

---

<sup>1</sup> Οι εξισώσεις μάζας δράσης (mass action equations) αναφέρονται σε ένα σύστημα διαδικασιών όπου οι ταχύτητες αλληλεπίδρασης μεταξύ των συνιστωσών εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις τους. Αυτός ο τύπος εξισώσεων περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν οι συνιστώσες ενός συστήματος και πώς αυτές οι αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν την αλλαγή των συγκεντρώσεων τους με τον χρόνο.

Οι εξισώσεις μάζας δράσης χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημεία και τη βιολογία για τη μοντελοποίηση χημικών αντιδράσεων και βιολογικών διεργασιών. Αυτές οι εξισώσεις μπορούν να είναι γραμμικές ή μη γραμμικές, ανάλογα με τη φύση των αλληλεπιδράσεων και των παραγόντων που επηρεάζουν τις ταχύτητες αντίδρασης.

Η μη γραμμική μορφή των εξισώσεων μάζας δράσης σημαίνει ότι οι ταχύτητες αντίδρασης δεν είναι ανάλογες των συγκεντρώσεων των συνιστωσών, αλλά εξαρτώνται από πιο πολύπλοκες συναρτήσεις τους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μη γραμμική συμπεριφορά του συστήματος, όπως η ύπαρξη μη γραμμικών αλληλεπιδράσεων, αυτοεπισχόμενων αντιδράσεων ή μη γραμμικών καμπυλών απόκρισης.

<sup>2</sup> Πρόκειται για τα μοντέλα δυναμικής διάλυσης (dissolution kinetics models), τα οποία χρησιμοποιούν την ισορροπία μεταξύ της διάλυσης ενός ορυκτού υλικού και της απόθεσης του στο νερό για να περιγράψουν την ταχύτητα διάλυσης του υλικού και να κατανοήσουν τη δυναμική της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών και των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Ειδικότερα, τα μοντέλα που ακολουθούν τη μέθοδο της σταθεράς ισορροπίας, λαμβάνουν υπόψη τους παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία μεταξύ της επιφάνειας του ορυκτού και του διαλυτικού μέσου. Οι παράγοντες αυτοί μπορεί να περιλαμβάνουν την περιοχική επιφάνεια, τη σύνθεση του διαλυτικού μέσου, τη θερμοκρασία, την πίεση και άλλους παράγοντες που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ του ορυκτού και του νερού.



Η συγκέντρωση  $[S_i]$  σχετίζεται με τη δραστηριότητα  $\{S_i\}$  δια του συντελεστή δραστηριότητας  $\gamma_i$ :

$$\{S_i\} = \gamma_i [S_i] \quad (7.30)$$

και το  $\gamma_i$  υπολογίζεται από τον τύπο του Davies (Papangelakis et al, 1996) ή οποιονδήποτε άλλο τύπο παρέχεται από τον χρήστη.

Τέλος, το σύνολο των  $n$  ανεξάρτητων μη γραμμικών εξισώσεων που επιλύονται, έχει τη μορφή:

$$Y_j = \sum_i a_{ij} [S_i] - T_j \quad (7.31)$$

όπου:

$T_j$  η συνολική εν διαλύσει αναλυτική συγκέντρωση του συστατικού  $j$  (παρέχεται από τον χρήστη), και

$Y_j$  το υπόλειμμα μεταξύ της υπολογιζόμενης και της αναλυτικής συνολικής συγκέντρωσης του εν διαλύσει συστατικού.

Το  $Y_j$  ελαχιστοποιείται σε προκαθορισμένο όριο ανοχής με τη βοήθεια του αλγορίθμου των Newton-Raphson. Οι τιμές του  $K_i$  στο MINTEQA2 παρέχονται από μια ενσωματωμένη θερμοδυναμική βάση δεδομένων, η οποία περιλαμβάνει τα περισσότερα γνωστά σύμπλοκα και ορυκτά σε υδατικά συστήματα. Εν τέλει, υπολογίζεται η συγκέντρωση όλων των ειδών εν διαλύσει σε ταυτόχρονο ισοζύγιο με τις στερεές - ή ακόμα και τις αέριες - φάσεις.

## 7.5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Στον Πίνακα 7-8 συγκρίνονται οι μετρούμενες με τις υπολογιζόμενες τιμές pH ισορροπίας, συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων και αλκαλικότητας από τις στατικές δοκιμές που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες.

**Πίνακας 7-8:** Σύγκριση μεταξύ πειραματικά μετρούμενων και θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών με το γεωχημικό μοντέλο MINTEQA2

Δοκιμή	Αρχική συγκέντρωση μετάλλων (mg/l)	Ισορροπία pH		Ισορροπία $Me^{z+}$ (mg/l)		Ισορροπία $Ca^{z+}$ (mg/l)		Ισορροπία αλκαλικότητας (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	
		Μετρ.	Υπολ.	Μετρ.	Υπολ.	Μετρ.	Υπολ.	Μετρ.	Υπολ.
1	Έλεγχος	7,9	7,5	-	-	75,3	79,3	95,7	92,1
2	Fe <sup>2+</sup> (50)	6,9	7,4	18,00	1,30	120,5	113,4	133,8	89,6
3	Fe <sup>2+</sup> (500)	6,5	7,1	409,00	4,80	130,0	425,2	84,8	79,2
4	Fe <sup>3+</sup> (50)	7,5	7,0	0,75	0,00	136,0	165,7	122,1	170,7
5	Fe <sup>3+</sup> (500)	6,5	6,3	5,80	0,00	727,0	545,9	425,9	468,8
6	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> (200/500)	6,4	6,2	130,20 /0,80	0,78/ 0,00	710,0	566,3	398,1	529,1
7	Mn <sup>2+</sup> (50)	7,3	7,4	29,50	1,80	81,6	113,6	67,7	89,6
8	Mn <sup>2+</sup> (250)	7,0	7,2	216,70	4,00	70,7	255,8	46,0	83,3
9	Zn <sup>2+</sup> (50)	7,8	7,5	10,50	4,10	125,0	107,3	124,9	90,0
10	Zn <sup>2+</sup> (300)	7,2	7,2	90,80	8,50	236,0	255,6	218,5	83,2
11	Al <sup>3+</sup> (50)	7,0	6,8	0,00	0,00	180,0	247,7	203,0	228,7

Πέρα από την δοκιμή ελέγχου (χωρίς προσθήκη ιόντων μετάλλου) που βρίσκεται σημαντικά κοντά στην πρόβλεψη του μοντέλου, παρατηρούνται κάποιες διαφορές σχεδόν σε όλες τις δοκιμές, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται. Γενικά, οι δοκιμές με υψηλότερη αρχική συγκέντρωση μετάλλων παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαφορά. Η μόνη εξαίρεση σε αυτήν την τάση είναι η στατική δοκιμή 11 που εξακολουθεί να παρουσιάζει μια υψηλή διαφορά παρά τη χαμηλή αρχική συγκέντρωση αλουμινίου. Από την άλλη πλευρά, οι δοκιμές που εκτελέστηκαν σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου παρουσιάζουν μια αποδεκτή συμφωνία, με την όποια απόκλιση να βρίσκεται εντός των πειραματικών σφαλμάτων ή των σφαλμάτων της μοντελοποίησης.

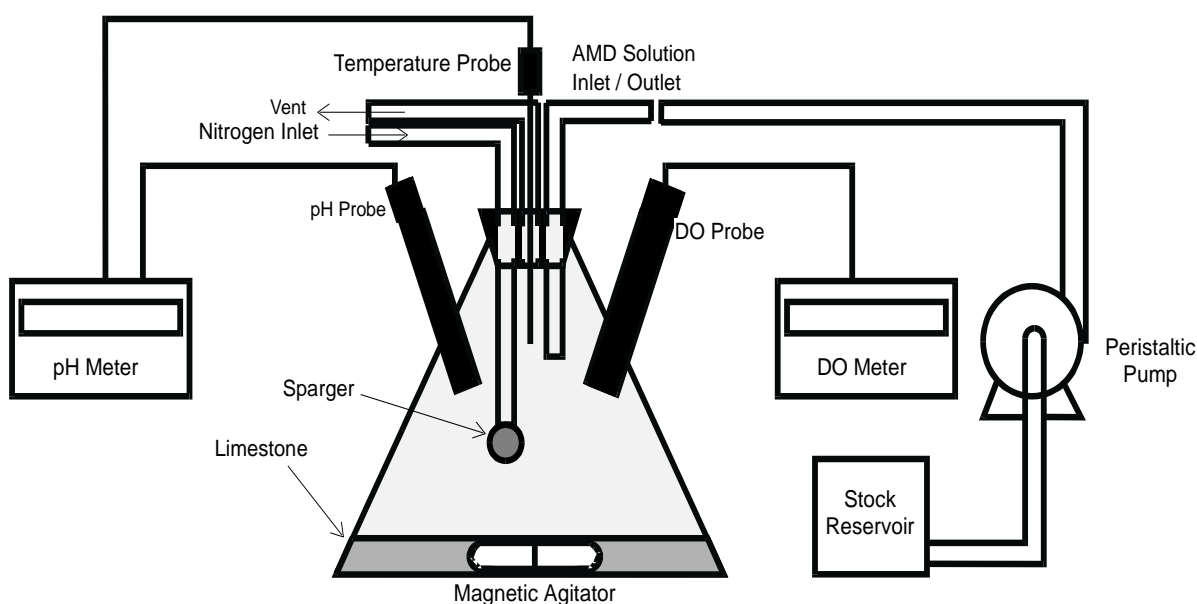
Ο **Πίνακας 7-9** που ακολουθεί παρουσιάζει τις φάσεις του ορυκτού που σύμφωνα με το μοντέλο, βρίσκονται σε ισορροπία με τον ασβεστίτη, δηλαδή την ορυκτή φάση του ασβεστόλιθου. Αυτές οι φάσεις καταβυθίζονται κατά την εξουδετέρωση και είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα. Η παρουσία των περισσότερων από αυτές τις φάσεις έχει παρατηρηθεί και στις εργαστηριακές δοκιμές, το οποίο επιβεβαιώνει τις προβλέψεις του μοντέλου.

**Πίνακας 7-9:** Ορυκτές φάσεις επιπλέον του ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) σε ισορροπία, όπως προβλέπονται από το μοντέλο MINTEQA2

Δοκιμή	Ορυκτές φάσεις σε ισορροπία	
	Όνομα	Τύπος
2	Σιδερίτης	$\text{FeCO}_3$
3	Σιδερίτης	$\text{FeCO}_3$
	Γύψος	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	Φερυδρίτης	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
5	Φερυδρίτης	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Γύψος	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6	Φερυδρίτης	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Μαγνητίτης	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
	Γύψος	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	Ροδοχρωσίτης	$\text{MnCO}_3$
8	Ροδοχρωσίτης	$\text{MnCO}_3$
9	Σμιθσωνίτης	$\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	Σμιθσωνίτης	$\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	Γυσίτης	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Ωστόσο, το ερώτημα που εξακολουθεί να μην έχει απαντηθεί, είναι κατά πόσον μπορεί να προκληθεί αδρανοποίηση του ασβεστόλιθου και από την καταβύθιση άλλων υδροξειδίων πέρα από του υδροξειδίου του σιδήρου. Εάν «ναι», αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει τις διαφορές μεταξύ των προβλέψεων του μοντέλου και των μετρήσεων των συγκεντρώσεων στα διαλύματα. Πράγματι, τα αποτελέσματα των δοκιμών 3, 8, 11 δείχνουν καθαρά ότι απέχουν πολύ από την ισορροπία, επειδή οι τιμές των μετρούμενων συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων και του ασβεστίου είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που όφειλαν να είναι εάν είχε επιτευχθεί ισορροπία. Αυτό υποδεικνύει ότι εξακολουθεί να υπάρχει σημαντική κινητήρια δύναμη για περαιτέρω αντίδραση και ότι ο σιδερίτης, ο ροδοχρωσίτης και ο γυσίτης μπορεί να έχουν την δυνατότητα αδρανοποίησης του ασβεστόλιθου.

Για τον έλεγχο αυτής της υπόθεσης, επαναλήφθηκαν τα πρώτα πέντε πειράματα του **Πίνακα 7-8** ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, αλλά αυτή τη φορά χρησιμοποιώντας καθαρό ασβεστίτη σε σκόνη ως αντιδραστήριο εξουδετέρωσης και με έντονη ανάδευση, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7-13**, προκειμένου να επιταχυνθεί η επίτευξη της ισορροπίας. Ελήφθη μέριμνα για τη διατήρηση ανοξικών συνθηκών καθόλη τη διάρκεια των δοκιμών. Λαμβάνονταν περιοδικά δείγματα σε διάφορα χρονικά διαστήματα (ανάλογα με το πείραμα) μέχρι ένα μέγιστο 12 ημερών τα οποία αναλύονταν για pH, συγκέντρωση διαλυμένων μετάλλων και ασβέστιο.



**Σχήμα 7-13:** Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές με σκόνη ασβεστίτη

Έγινε παρακολούθηση του χρόνου επίτευξης συνθηκών ισορροπίας και οι μετρήσεις ισορροπίας συγκρίθηκαν με αυτές του μοντέλου MINTEQA2. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρατίθενται στον **Πίνακα 7-10**.

**Πίνακας 7-10:** Σύγκριση μεταξύ πειραματικών μετρήσεων με ισχυρή ανάδευση/λεπτομερή σωματίδια ασβεστίτη, και υπολογισμένες τιμές

Δοκιμή	Αρχική συγκέντρωση μετάλλων (mg/L)	Ισορροπία pH		Ισορροπία $Me^{z+}$ (mg/L)		Ισορροπία $Ca^{z+}$ (mg/L)	
		Μετρ.	Υπολ.	Μετρ.	Υπολ.	Μετρ.	Υπολ.
1	Έλεγχος	7,3	7,5	-	-	82,5	79,3
2	$Fe^{2+}$ (50)	7,0	7,4	1,0	1,3	143,0	113,4
3	$Fe^{2+}$ (500)	6,7	7,1	293,0	4,8	374,0	425,2
4	$Fe^{3+}$ (50)	7,5	7,0	0,6	0,0	180,5	165,7
5	$Fe^{3+}$ (500)	6,5	6,3	0,9	0,0	652,0	545,9

Από τα στοιχεία του παραπάνω **Πίνακα** καταδεικνύεται ότι υπό αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται πολύ καλύτερη συμφωνία μεταξύ των εργαστηριακών δοκιμών και της θεωρίας. Η ανάδευση και η μεγάλη επιφάνεια επαφής που εξασφαλίζεται από τον λεπτομερούς κοκκομετρίασ ασβεστίτη, επέτρεψαν την περαιτέρω προώθηση των αντιδράσεων εξουδετέρωσης και καταβύθισης. Ωστόσο, στο διάλυμα εξακολουθούν να υπάρχουν ιόντα του διασθενούς σιδήρου όταν χρησιμοποιείται σημαντική συγκέντρωση (500 mg/l). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό δεν αποδίδεται στην αργή κινητική της αντίδρασης καταβύθισης του σιδηρίτη, καθώς οι μετρήσεις του  $Fe^{2+}$  οι οποίες αναφέρονται στον **Πίνακα 7-10** για τη δοκιμή 3, έγιναν πολύ μετά τη διακοπή της προόδου της αντίδρασης.

### 7.5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μοντελοποίηση αποδείχθηκε αποτελεσματικό εργαλείο για την ανάλυση της συμπεριφοράς των συστημάτων ALD για συνθετικά διαλύματα OAM. Διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου δεν είναι η μόνη δυνητική αιτία της αδρανοποίησης του ασβεστόλιθου κατά την εξουδετέρωση. Και άλλα δισθενή μέταλλα τα οποία σχηματίζουν ανθρακικά καταβυθιζόμενα υλικά μπορεί επίσης να επικαλύπτουν τις επιφάνειες του ασβεστόλιθου και να εμποδίζουν την πρόοδο των αντιδράσεων εξουδετέρωσης. Θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα όσον αφορά τον σχεδιασμό των πραγματικών συστημάτων ALD προκειμένου να αποφεύγεται η δημιουργία στάσιμων περιοχών, έτσι ώστε τα ιζήματα να απομακρύνονται και να ελαχιστοποιούνται οι φραγμοί της διάχυσης επί των επιφανειών του ασβεστόλιθου.

## 7.6 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

Όπως προαναφέρθηκε, στα ολοκληρωμένα παθητικά συστήματα που έχουν αναπτυχθεί για την κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείων, συνήθως τοποθετείται μία δεξαμενή οξείδωσης αμέσως στα κατάντη της εξόδου της ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου και πριν τη διοχέτευση του νερού σε τεχνητό υδροβιότοπο, αερόβιο ή αναερόβιο. Στη δεξαμενή αυτή λαμβάνει χώρα αερισμός της αλκαλικής πλέον εκροής της ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου και μερική καταβύθιση του περιεχομένου σιδήρου. Η δεξαμενή οξείδωσης, λόγω του σχεδιασμού της, έχει τη δυνατότητα να καθαρίζεται σε τακτά χρονικά διαστήματα με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η μεγάλη συσσώρευση ιζημάτων. Ως εκ τούτου, τοποθετώντας μια δεξαμενή οξείδωσης ανάντη ενός τεχνητού υδροβιότοπου, διασφαλίζεται αύξηση της απόδοσης αλλά και της διάρκειας ζωής του υδροβιότοπου. Ο σχεδιασμός και η κατασκευή μιας δεξαμενής οξείδωσης γίνεται σε συμφωνία με την επιθυμητή χωρητικότητα και συχνότητα συντήρησης.

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης διερευνήθηκε εργαστηριακά η απόδοση των δεξαμενών καθίζησης στην απομάκρυνση του σιδήρου διοχετεύοντας σε μία ανοιχτού τύπου πλαστική δεξαμενή την εκροή της κινητικής δοκιμής ALD που είχε ως διάλυμα τροφοδοσίας  $Fe^{2+} / Mn^{2+} / Zn^{2+}$ : 500/250/300 mg/l. Η δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε είχε διαστάσεις 29cm x 29cm και αρχικό λειτουργικό βάθος 4,5 cm. Μετά τις πρώτες 24 ώρες λειτουργίας, το βάθος λειτουργίας μειώθηκε στα 2cm προκειμένου να βελτιωθεί ο αερισμός του διαλύματος. Μετά από μία εβδομάδα, προστέθηκε εν σειρά και μία δεύτερη ανοιχτού τύπου πλαστική δεξαμενή με σκοπό την περαιτέρω αύξηση του χρόνου παραμονής μέχρι του σημείου που να μην παρατηρείται μεταβολή στην συγκέντρωση του περιεχομένου στο διάλυμα σιδήρου. Οι διαστάσεις της δεύτερης δεξαμενής ήταν 27cm x 31cm x 2cm. Το σύστημα ήταν σε λειτουργία για δύο (2) εβδομάδες. Για την παρακολούθηση της απόδοσης των εργαστηριακών δοκιμών των δεξαμενών καθίζησης διεξήχθησαν στην εκροή της δεύτερης δεξαμενής μετρήσεις pH, Eh, DO, οξύτητας και αλκαλικότητας ενώ λαμβάνονταν δείγματα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων. Στον Πίνακα 7-11 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών καθίζησης ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα VII.4-1 του Παραρτήματος VII.4.

Πίνακας 7-11: Εργαστηριακές δοκιμές δεξαμενών καθίζησης

Ημέρες	Χ.Π. h	1η δεξαμενή			2η δεξαμενή			Τελική απορροή				
		pH	Eh mV	D.O. mg/l	pH	Eh mV	D.O. mg/l	pH	Eh mV	Fe <sup>2+</sup> mg/l	Αλκ. mg/l	Οξ. mg/l
1	4	5,7	56	3,4	-	-	-	5,9	52	482	10,6	1828
2	4	6,1	19	4,3	-	-	-	6,3	20	482	20,6	1771
4	8	5,7	53	2,8	-	-	-	5,7	88	479	0,22	1809
8	12	4,6	206	4,3	4,6	240	6,1	4,5	196	477	0,13	1801
15	24	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	4,0	238	483	0,00	1862
Απορροή ALD / Τροφοδοσία δεξαμενών καθίζησης								6,6	-150	500	70,0	1800

Δ.Π.: Δεν παρατηρήθηκε

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 7-11, η καταβύθιση του σιδήρου στις δεξαμενές καθίζησης είναι πολύ περιορισμένη. Παρατηρείται ο σχηματισμός πορτοκαλόχρωμης ίλυος στον πυθμένα της δεξαμενής αλλά το ίζημα αυτό υπολογίζεται ότι ανέρχεται μόνο στο 4% του συνολικού διαλελυμένου σιδήρου. Οι μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής επιβεβαιώνουν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του σιδήρου παραμένει στο διάλυμα υπό μορφή δισθενούς σιδήρου.

Όπως προαναφέρθηκε, η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή και η επακόλουθη καταβύθισή του ως υδροξείδιο περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Στην περίπτωση που ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται με τη μορφή γκαϊτίτη, η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



Με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις, ένα mole δισθενούς σιδήρου παράγει δύο moles οξύτητας πρωτονίων. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η ποσότητα του δισθενούς σιδήρου που οξειδώνεται εντός των δεξαμενών καθίζησης ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 20 mg/l. Εάν υπολογίσουμε την οξύτητα που παράγεται από την οξείδωση των 20 mg/l δισθενούς σιδήρου, προκύπτει ότι υπό αυτές τις συνθήκες, το pH του διαλύματος θα έπρεπε να είναι 3,2, που σημαίνει σημαντικά χαμηλότερο των τιμών που μετρήθηκαν στις δεξαμενές.

Η ταχύτητα οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις (Stumm and Morgan, 1981):

$$\text{pH} < 3.5 \quad -d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k_1 [\text{Fe}^{2+}] p\text{O}_2 \quad k_1 = 1 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \quad (7.34)$$

$$\text{pH} > 5.0 \quad -d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k_2 [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-] p\text{O}_2 \quad k_2 = 8 \times 10^{13} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \quad (7.35)$$

Οι υπολογιζόμενες ταχύτητες οξείδωσης του σιδήρου με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις και για τις μετρούμενες συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα, είναι:

$$\text{pH} < 3.5 \quad 0,01 \text{ ppb/min}$$

$$\text{pH} > 5.0 \quad 13,3 \text{ ppm/min}$$

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, οι πραγματικές ταχύτητες οξείδωσης που μετριοούνται στις εργαστηριακές δοκιμές κυμαίνονται από **0,07 ppm/min, για χρόνο παραμονής 24h**, έως **0,43 ppm/min, για χρόνο παραμονής 4h**. Οι ταχύτητες αυτές είναι σημαντικά μικρότερες από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες στις τιμές pH που επιτυγχάνονται στο σύστημα. Η διαφορά των μετρούμενων και των θεωρητικά αναμενόμενων ταχυτήτων οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου αποδίδεται στον σχεδιασμό των δεξαμενών, ο οποίος προφανώς δεν παρέχει ικανοποιητικό αερισμό στο αλκαλικό διάλυμα για την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου. Οι μειωμένες ταχύτητες οξείδωσης θα μπορούσαν επίσης να αποδοθούν στις αυξημένες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> στο διάλυμα. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι απαιτείται περαιτέρω ερευνητική εργασία για την βελτιστοποίηση του σχεδιασμού των δεξαμενών καθίζησης.

## 7.7 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Για τη διαστασιολόγηση των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων θα πρέπει να υπολογιστούν και να ληφθούν υπόψη διάφορες παράμετροι, με πρώτη από όλες την ποσότητα του ασβεστολίθου που απαιτείται για την εξουδετέρωση της οξύτητας της προς κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείων.

### 7.7.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται δύο (2) μέθοδοι υπολογισμού της απαιτούμενης ποσότητας (μάζας) ασβεστολίθου των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων, οι οποίες αμφότερες βασίζονται στις ακόλουθες παραμέτρους:

- Παροχή της προς κατεργασία όξινης απορροής
- Περιεκτικότητα ασβεστολίθου σε ανθρακικό ασβέστιο
- Διαλυτοποίηση ασβεστολίθου
- Επιθυμητός χρόνος ζωής της ALD

Στην πρώτη μέθοδο (Skousen, 1991), η κύρια παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας ασβεστολίθου είναι η οξύτητα που περιέχεται στα προς κατεργασία νερά μεταλλείου. Με την παραδοχή ότι ο ασβεστόλιθος θα πρέπει να είναι αρκετός για να εξουδετερώσει όλη την περιεχόμενη οξύτητα, η ποσότητα του ασβεστολίθου υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Ποσότητα ασβεστολίθου (σε tones)} = Q \times A \times 0,00876 \times L \times D / C \quad (7.36)$$

όπου:

Q η παροχή των προς κατεργασία νερών μεταλλείου σε m<sup>3</sup>/h

A η οξύτητα που περιέχεται στα προς κατεργασία νερά μεταλλείου σε mg/l CaCO<sub>3</sub>

L η διάρκεια ζωής της ALD σε έτη

D το ποσοστό διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου %/100

C η περιεκτικότητα του ασβεστολίθου σε ανθρακικό ασβέστιο

Στη δεύτερη μέθοδο (Hedin and Watzlaf, 1994), η κύρια παράμετρος που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ποσότητας του ασβεστολίθου είναι η ολική αλκαλικότητα που θα προστεθεί στο σύστημα από τον ασβεστόλιθο. Όπως προαναφέρθηκε, η ποσότητα της προστιθέμενης αλκαλικότητας στο σύστημα είναι συνάρτηση της διαλυτότητας του CO<sub>2</sub>. Με τις συνθήκες που επικρατούν στο κλειστό σύστημα μιας ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου, η ποσότητα της αλκαλικότητας που δύναται να παραχθεί δύσκολα υπερβαίνει τα 300 mg/l, με βάση τη σταθερά ισορροπίας της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου υπό αυτές τις συνθήκες. Επομένως, ανεξαρτήτως της οξύτητας που περιέχεται στα προς κατεργασία νερά μεταλλείου, η αλκαλικότητα που πρόκειται να παραχθεί εκτιμάται ότι θα είναι της τάξης των 300 mg/l. Λαμβάνοντας υπόψη αυτήν την τιμή, η ποσότητα του ασβεστολίθου υπολογίζεται από την ακόλουθη αντίδραση:

$$\text{Ποσότητα ασβεστολίθου (σε tones)} = Q \times p_b \times t_d / V_v + Q \times B \times L \times 0,00876 / C \quad (7.37)$$

όπου:

Q η παροχή των προς κατεργασία νερών μεταλλείου σε m<sup>3</sup>/h

P<sub>b</sub> η φαινόμενη πυκνότητα του ασβεστολίθου σε t/m<sup>3</sup>

t<sub>d</sub> ο χρόνος παραμονής σε ώρες

V<sub>v</sub> το ποσοστό του ολικού όγκου κενών του στρώματος του ασβεστολίθου %/100

B η αναμενόμενη αλκαλικότητα στην τελική απορροή της ALD σε mg/l CaCO<sub>3</sub>

D το ποσοστό διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου %/100

L η διάρκεια ζωής της ALD σε έτη

C η περιεκτικότητα του ασβεστολίθου σε ανθρακικό ασβέστιο

Μετά τον υπολογισμό της ποσότητας (μάζας) του ασβεστολίθου σε τόνους, υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος της ALD λαμβάνοντας υπόψη την συνθήκη ότι σε κάθε κυβικό μέτρο τοποθετούνται περίπου 2,4 τόνοι ασβεστολίθου (ή ισοδύναμα 150 lb/ft<sup>3</sup>, Skousen 1991). Η φαινόμενη πυκνότητα του ασβεστολίθου εκτιμάται ότι είναι 1,6 t/m<sup>3</sup> ενώ ο ολικός όγκος κενών είναι 45%.

Αναφορικά με το μέγεθος των ALD, είναι γενικά αποδεκτό ότι οι τάφροι των ALDs θα πρέπει να έχουν μεγάλο μήκος αλλά μικρό πλάτος, και συγκεκριμένα να έχουν πλάτος 1-3 m, βάθος 1-1,5 m και μήκος από 15 έως 150 m. Σε περιοχές που η διαθέσιμη έκταση είναι περιορισμένη, έχουν κατασκευαστεί ALDs μεγαλύτερου πλάτους (10-20m).

Στη συνέχεια δίνονται οι υπολογισμοί της απαιτούμενης έκτασης για την κατασκευή μιας ALD για την κατεργασία της OAM των Μεταλλείων Κασσάνδρας και με τις δύο (2) μεθόδους κατεργασίας για λόγους σύγκρισης και αξιολόγησης. Συγκεκριμένα, οι υπολογισμοί αφορούν τα νερά των μεταλλείων Ολυμπιάδας (κωδικός OMW01), Μαύρων Πετρών (MMW11) και Μαντέμ Λάκκου (MMW01) και η σύσταση που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς προέρχεται από τα αποτελέσματα του προγράμματος παρακολούθησης των νερών μεταλλείων τα οποία παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην **ενότητα 4.2** της παρούσας και συνοπτικά στον **Πίνακα 7-2**. Και στις δύο μεθόδους, η ALD διαστασιολογήθηκε με τις παραδοχές ότι θα λειτουργήσει για 10 έτη, η περιεκτικότητα του ανθρακικού ασβεστίου στον ασβεστόλιθο είναι 97% και ότι το ποσοστό διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου είναι 75%. Για τη διαστασιολόγηση με τη μέθοδο του Skousen χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές οξύτητας του κάθε επιμέρους ρεύματος νερών μεταλλείων ενώ με τη μέθοδο των Hedin & Watzlaf εκτιμήθηκε ότι η ολική αλκαλικότητα που τελικά θα προστεθεί στο σύστημα θα είναι της τάξεως των 300 mg CaCO<sub>3</sub>/l. Τα αποτελέσματα των διαστασιολογήσεων των ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας δίνονται στον **Πίνακα 7-12** που ακολουθεί.



**Πίνακας 7-12:** Σύγκριση μεθόδων διαστασιολόγησης ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας

Σ.Α.	Ποσότητα ασβεστόλιθου (t)		Διαστάσεις ALD		Μήκος ALD (m)		Χρόνος παραμονής (h)	
	Skousen	Hedin & Watzlaf	Βάθος (m)	Πλάτος (m)	Skousen	Hedin & Watzlaf	Skousen	Hedin & Watzlaf
OMW01	853	23326	1	2	178	4853	1	8
MMW11	650	17772	1	2	135	3698	1	8
MMW01	11227	10830	1	2	2336	2253	24	8

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο μεθόδων στην υπολογιζόμενη απαιτούμενη μάζα ασβεστόλιθου για μια δεκαετή λειτουργία του συστήματος ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου (ALD). Ο κύριος παράγοντας που ευθύνεται για αυτή τη διαφορά είναι η μάζα του ασβεστόλιθου, η οποία αναμένεται ότι θα διαλυθεί υπό τις συνθήκες του ALD. Ο Skousen προτείνει ότι η ποσότητα του ασβεστόλιθου πρέπει να είναι αρκετή για να εξουδετερώσει την περιεχόμενη οξύτητα, που σημαίνει ότι το νερό που εξέρχεται από το σύστημα ALD πρέπει να είναι καθαρά αλκαλικό. Ο Hedin υποστηρίζει ότι η αλκαλιότητα που μπορεί να παραχθεί σε ένα σύστημα ALD μπορεί να προβλεφθεί και επομένως η διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου περιορίζεται από το κλειστό χαρακτήρα του συστήματος. Σε πολλές περιπτώσεις μελετών εφαρμογής λειτουργούντων ALDs, φαίνεται ότι η ποσότητα της αλκαλιότητας που προστίθεται στο σύστημα είναι κατά μέσο όρο 300 mg/l. Ένας άλλος παράγοντας που ευθύνεται για τη διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων είναι το ποσοστό διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου, το οποίο στην περίπτωση του Skousen εκτιμάται στο 75%, ενώ στη μέθοδο του Hedin θεωρείται ότι είναι 100%.

Η διαφορά της υπολογιζόμενης απαιτούμενης μάζας ασβεστόλιθου είναι πολύ μεγάλη ειδικά για τα ρεύματα νερών μεταλλείου με υψηλό pH (OMW01 και MMW11). Αλλά ακόμα και στην περίπτωση των όξινων νερών μεταλλείου (MMW01) που οι υπολογιζόμενες τιμές με τις 2 μεθόδους είναι παρόμοιες, ο υπολογιζόμενος χρόνος παραμονής με την μέθοδο του Hedin είναι 8 ώρες και όχι 24 ώρες που υπολογίζεται με τη μέθοδο του Skousen, λόγω της συνεισφοράς του δεύτερου μέρους της εξίσωσης για τον υπολογισμό της μάζας του ασβεστόλιθου.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα αναφορικά με τον ακριβή υπολογισμό του τελικού μεγέθους του συστήματος ALD. Η υπόθεση του Skousen ότι η περιεχόμενη οξύτητα πρέπει να εξουδετερωθεί πλήρως από τον ασβεστόλιθο δεν επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα των στατικών και κινητικών δοκιμών, καθώς σε πολύ επιβαρυνμένα νερά (με μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων) η εκροή εξακολουθεί να περιέχει καθαρή οξύτητα. Αυτό αποδίδεται στην αδυναμία των μετάλλων να καταβυθιστούν στην ασβεστολιθική τάφρο και να παραμένουν εν διαλύσει (προσθέτοντας ορυκτή οξύτητα).

Η διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου εξαρτάται επιπλέον και από την ποσότητα της αλκαλικότητας που θα παραχθεί. Η προβλεπόμενη αλκαλικότητα που πρέπει να προστεθεί στο σύστημα πρέπει να είναι το άθροισμα δύο επιμέρους τιμών. Πρώτον, της μέγιστης θεωρητικής αλκαλικότητας (maximum theoretical alkalinity, MTA) που μπορεί να προστεθεί υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες του συστήματος ALD (κλειστό σύστημα), η οποία προκύπτει θεωρητικά από την μερική πίεση του CO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με θερμοδυναμικά δεδομένα (Stumm και Morgan, 1981), προηγούμενες μελέτες για το θέμα και παρατηρήσεις πεδίου (Hedin κ.ά., 1994; Zipper et al., 2011), αυτή η μέγιστη θεωρητική αλκαλικότητα δεν μπορεί να υπερβεί την τιμή των 300 mg CaCO<sub>3</sub>/l. Δεύτερον, της μείωσης της οξύτητας που προκαλείται από τη μερική καταβύθιση των μετάλλων, κυρίως ως ανθρακικά ή υδροξείδια. Κατά την καταβύθιση των μετάλλων λαμβάνει χώρα και αντίστοιχη

κατανάλωση δισανθρακικών ιόντων, τα οποία εισάγονται στο σύστημα από τη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου. Για να υπολογιστεί η ποσότητα της μείωσης της οξύτητας (reduced acidity, RA), γίνονται οι ακόλουθες υποθέσεις, με βάση τα αποτελέσματα των στατικών και κινητικών δοκιμών, των προβλέψεων του μοντέλου Minteq2, καθώς και των δεδομένων πεδίου (Wheal Jane). Από αυτά προκύπτει ότι το 20% του περιεχόμενου  $Fe^{2+}$ , το 70% του Al, το a% του Zn και το b% του Mn θα καταβυθιστούν στην ασβεστολιθική τάφρο χωρίς σημαντική επίπτωση στη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου. Έτσι, η μείωση της οξύτητας υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (7.38):

$$RA, \text{ mg CaCO}_3/\text{l} = 50 \times [0,4 \times Fe^{2+}/56 + 2a \times Zn/65 + 2b \times Mn/55 + 2,1 \times Al/27] \quad (7.38)$$

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι σε mg/l.

Ακολούθως, υπολογίζεται η μέγιστη αλκαλικότητα:

Μέγιστη Αλκαλικότητα,  $\text{mg CaCO}_3/\text{l} =$

$$\text{Μέγιστη Θεωρητικά Αλκαλικότητα} + \text{Μείωση Οξύτητας} \quad (7.39)$$

Η Μέγιστη Αλκαλικότητα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποσότητας του ασβεστόλιθου που απαιτείται για την κατασκευή της ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου ALD σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (τροποποιημένη εξίσωση Skousen, PRAMID Final Technical Report 1996):

$$\text{Ποσότητα ασβεστόλιθου, } t = 0,00876 \times Q \times MA \times L \times D/C \quad (7.40)$$

Όπου:

Q η παροχή των προς κατεργασία νερών μεταλλείου σε  $\text{m}^3/\text{h}$

MA η μέγιστη αλκαλικότητα που προστίθεται στα προς κατεργασία νερά μεταλλείου σε  $\text{mg/l CaCO}_3$

L η διάρκεια ζωής της ALD σε έτη

D το ποσοστό διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου %/100

C η περιεκτικότητα του ασβεστόλιθου σε ανθρακικό ασβέστιο

Με βάση την παραπάνω εξίσωση, έγινε διαστασιολόγηση των απαιτούμενων συστημάτων ALD για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7-13**.

**Πίνακας 7-13:** Διαστασιολόγηση ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας με την τροποποιημένη μέθοδο Skousen

Σ.Α.	Fe mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l	Al mg/l	Limestone mass t	Length m	R.T. h
OMW01	0,01	0,29	0,24	0,02	8561	1781	8
MMW11	0,01	0,06	2,56	0,01	6607	1375	9
MMW01	400,00	71,89	71,89	12,71	9689	2016	21

\* M.T.A. (Maximum Theoretical Alkalinity) =300 mg/l, Βάθος=1m, Πλάτος=2m

Από τα αποτελέσματα του **Πίνακα 7-13** καταδεικνύεται ότι τα συστήματα ALDs μπορούν να κατασκευαστούν για την κατεργασία των νερών μεταλλείου που αποστραγγίζουν από τα Μεταλλεία Κασσάνδρας. Ωστόσο, καθώς και στα 3 μεταλλεία (Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου) το απαιτούμενο μέγεθος των ALDs υπερβαίνει τις προδιαγραφές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, για να είναι αποτελεσματικά τα συστήματα αυτά θα πρέπει να κατασκευαστούν με μεγαλύτερο πλάτος ή βάθος.

### 7.7.2 ΛΟΙΠΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Η περιεκτικότητα του ασβεστολίθου σε ανθρακικό ασβέστιο αποτελεί σημαντική παράμετρο για τον σχεδιασμό μιας ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου. Συνήθως συστήνεται η χρήση ασβεστόλιθων υψηλής ποιότητας, με περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο μεγαλύτερη του 90%, λόγω της αυξημένης αντιδραστικότητάς τους. Δεν ενδείκνυται η χρήση δολομιτικών ασβεστόλιθων, επειδή περιέχουν υψηλό ποσοστό ανθρακικού μαγνησίου ή ανθρακικού ασβεστίου-μαγνησίου, το οποίο μειώνει την αντιδραστικότητα του ασβεστολίθου και αυξάνει την συγκέντρωση του Mg στην εκροή του συστήματος (Naim et al, 1991).

Οι περισσότερες από τις υφιστάμενες ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους έχουν κατασκευαστεί με χαλίκι μεγέθους 2-4 cm. Το μέγεθος αυτό προσφέρει ικανοποιητική ενεργή επιφάνεια αντίδρασης και σχετικά υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα. Η εμπειρία έχει δείξει ότι με τη χρήση μικρότερου μεγέθους κόκκου, το σύστημα μπορεί να μην είναι αποτελεσματικό. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι μία εφαρμογή ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου στην οποία χρησιμοποιήθηκε δολομιτική σκόνη (λειοτριβιμένος ασβεστόλιθος) απέτυχε λόγω έμφραξης της τάφρου (Naim et al, 1991).

Η ALD θα πρέπει να στεγανοποιείται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η είσοδος ατμοσφαιρικού οξυγόνου και ταυτόχρονα να μεγιστοποιείται η συσσώρευση του παραγόμενου CO<sub>2</sub>. Το στρώμα ασβεστολίθου συνήθως καλύπτεται με γεωμεμβράνη πάχους 1,25 – 5,0 mm ή γεωύφασμα, *ιδε Σχήμα 3-15*. Πρότυπες κατασκευές ALDs έχουν χρησιμοποιήσει γεωμεμβράνη πάχους 1,25 mm και / ή γεωύφασμα καλυμμένο με αργιλικό υλικό για την στεγανοποίηση του ασβεστολίθου από το ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Στις πιο πρόσφατες κατασκευές έχει χρησιμοποιηθεί γεωμεμβράνη πάχους 5 mm ή διπλό στρώμα πάχους 2,5 mm, το οποίο είναι πιο φθινό και πιο εύκολα διαθέσιμο στο εμπόριο. Το γεωύφασμα πρέπει να είναι κατάλληλης ποιότητας για να προστατεύει τη γεωμεμβράνη από τρυπήματα που ενδεχομένως να δημιουργηθούν από το φορτίο των μηχανημάτων και των εργατών. Επίσης, εγκαθίστανται πιεζόμετρα για την παρακολούθηση της απόδοσης του συστήματος.

Πάνω από την τάφρο θα πρέπει να τοποθετηθεί ένα αδιαπέρατο στρώμα εδαφικού υλικού πάχους τουλάχιστον 0,6 m το οποίο θα πρέπει να συμπιεστεί. Εάν είναι διαθέσιμο, το βέλτιστο είναι να χρησιμοποιηθεί καθαρό αργιλικό υλικό. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εδαφικό υλικό μικρού μεγέθους κόκκου, π.χ. λεπτού έως μεσαίου πηλού. Το τελικό κάλυμμα θα πρέπει να είναι ελαφρά κυρτό και να προστατεύεται με γεωύφασμα από τυχόν διάβρωση. Η κύρτωση αυτή απορροφά τυχόν καθιζήσεις που θα προκληθούν στις ALD με το πέρασμα του χρόνου λόγω διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου (Brodie et al, 1993).

Μία άλλη υπόδειξη στον σχεδιασμό του συστήματος είναι η χρήση μιας δεξαμενής οξείδωσης αμέσως στα κατάντη της εξόδου της ALD και πριν τον τεχνητό αερόβιο / αναερόβιο υδροβιότοπο. Η δεξαμενή αυτή παρέχει τις απαραίτητες συνθήκες για τον αερισμό της υψηλά αλκαλικής απορροής και την μερική καταβύθιση του περιεχομένου σιδήρου. Σύμφωνα με ένα εμπειρικό κριτήριο που έχει προταθεί από το U.S. Bureau of Mines, μπορούν να απομακρυνθούν έως 50 mg/l Fe σε έναν αερόβιο υδροβιότοπο πριν απαιτηθεί πρόσθετος αερισμός του διαλύματος. Μία δεξαμενή οξείδωσης μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση και τον χρόνο ζωής ενός τεχνητού υδροβιότοπου που βρίσκεται στα κατάντη μιας ALD καθώς η δεξαμενή μπορεί να καθαρίζεται, προλαμβάνοντας την μεγάλη συγκέντρωση ιζημάτων. Ο σχεδιασμός της δεξαμενής είναι απλός και γίνεται σύμφωνα με τα υφιστάμενα κριτήρια, νομοθετικές απαιτήσεις, την απαιτούμενη χωρητικότητα και συντήρηση.

### 7.7.3 ΠΡΟΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Στον **Πίνακα 7-14** δίνεται μία εκτίμηση του προϋπολογισμού του κόστους κατασκευής της ανοξικής ασβεστολιθικής τάφρου ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας που θα κατασκευαστεί. Για τη σύνταξη του προϋπολογισμού χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές μονάδας για έργα πρασίνου που δίνονται στο ΦΕΚ 1661/Β/13.8.2009 όπως αυτές τροποποιήθηκαν από το ΦΕΚ 721/Β/26.5.2010.

**Πίνακας 7-14:** Προϋπολογισμός για την κατασκευή ALDs (ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας)

Περιγραφή	Μονάδα	Τιμή μονάδος (€)	Ολικό κόστος €/m <sup>2</sup> ALD*
Απασχόληση χωματουργικών μηχανημάτων για εκσκαφές τάφρων σε εδάφη γαιώδη – ημιβραχώδη (με φόρτωση και μεταφορά των προϊόντων σε οποιαδήποτε απόσταση)	m <sup>3</sup>	4,20	4,20
Προμήθεια ασβεστολίθου υψηλής καθαρότητας	t	15,00	36,05
Γεωμεμβράνη 2,5 mm (προμήθεια και εγκατάσταση)**	m <sup>2</sup>	7,00	14,00
Αργιλικό υλικό (προμήθεια και διάστρωση – πάχος στρώματος 20 cm)	m <sup>3</sup>	9,40	2,01
Φυτική γη (προμήθεια και διάστρωση – πάχος στρώματος 40 cm)	m <sup>3</sup>	2,60	1,04
<b>Κόστος</b>			<b>57,30</b>

\* Οι τιμές υπολογίζονται για 1,0 m βάθος

\*\* Εγκατάσταση διπλού στρώματος γεωμεμβράνης

Το συνολικό κόστος για την κατασκευή ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας δίνεται στον **Πίνακα 7-15**.

**Πίνακας 7-15:** Προϋπολογισμός για την κατασκευή ALDs για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας

Σ.Δ.	Επιφάνεια, m <sup>2</sup> *	Ολικό κόστος, €*
<b>OMW01</b>	3600	200.000
<b>MMW11</b>	2800	160.000
<b>MMW01</b>	4000	230.000

\* Οι τιμές έχουν στρογγυλοποιηθεί

Επομένως, το κόστος για την κατασκευή ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων δεκαετούς λειτουργίας για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας κυμαίνεται από 160.000 έως 230.000€.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Allison J. D, Brown D. S, Gradac-Novo, J.K. (1991): "Minteqa2/Prodefa2. A Geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0".
- Britt, C. R., G. A. Brodie, D. Turner, and M. N. Taylor (1990): "Use of passive anoxic limestone drains to increase effectiveness of wetlands and drainage treatment systems". Proceedings of the 12th Annual Meeting of the National Assoc. of Abandoned Mine Land, Prog. Breckenridge, CO.
- Brodie, G.A., C.R. Britt, T.M. Tomaszewski and H.N. Taylor. (1991): "Use of passive anoxic limestone drains to enhance performance of acid drainage treatment wetlands". In Proceedings Reclamation 2000: Technologies for Success, Durango, CO, ed. by Oaks W. and Bowden, J., Am. Soc. Surf. Min. Reclam, pp. 211-222.
- Brodie G.A., Britt C.R., Tomaszewski T.M., Taylor H.N. (1993): "Anoxic Limestone Drains to Enhance Performance of Aerobic Acid Drainage Treatment Wetlands: Experiences of the Tennessee Valley Authority", Constructed Wetlands for Water Quality Improvement, Editor G.A. Moshiri, Lewis Publishers.
- Cambridge M. (1996): Personal Communication
- Cravotta III, C. A., Brady, K. B. C., Smith, M. W. and Beam, R. L. (1990): "Effectiveness of the Addition of Alkaline Materials at Surface Coal Mines in Preventing or Abating Acid Mine Drainage". Part I: Geochemical Considerations. In Skousen, J., Sencidiver, J., and Samuel, D. (eds.), Proceedings of the Mining and Reclamation Conference and Exhibition, Vol. 1, Charleston, W.W, pp. 221.
- Cravotta III, C. A., Ward S.J., Koury D.J., and Koch R.D. (2004): "Optimization of limestone drains for long-term treatment of mine drainage, Swatara creek basin, Schuylkill County, PA". Paper was presented at the 2004 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation and the 25th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force, April 18-24, 2004. Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.
- Faulkner B. B., Skousen J. B. (1994): "Treatment of acid mine drainage by passive treatment systems", paper presented at the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pa, April 24-29, 1994, USDI, Bureau of Mines SP 06A-94, Pittsburgh, PA.
- Faulkner, B.B., and J.G. Skousen. (1995). Effects of land reclamation and passive treatment systems on improving water quality. *Green Lands* 25(4): 34-40.
- Gazea B, Adam K., Kourtis A. and Kontopoulos A. (1996): "Anoxic Limestone Drains for the treatment of Acid Mine Drainage", in the Proceedings of the Fourth International Symposium on *Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, Cagliari, SWEMP, vol. 2, pp. 729-737.
- Greenberg, A.E., R. R. Trussel and L. S. Clesceri. (1985): "Standard methods for the examination of water and wastewater". American Public Health Association, Washington.
- Gusek, J.J. and Wildeman, T.R. (1995): New developments in passive treatment of acid rock drainage. In: *Pollution prevention for process engineering*. Engineering Foundation, New York, pp. 29-44.

Hedin, R. S., and R. W. Nairn (1992): "Designing and sizing passive mine drainage treatment systems". In: Proceedings of the 13th annual West Virginia surface mine drainage task force symposium. Ramada Inn, Morgantown, West Virginia, April 8-9.

Hedin R.S., Waltzlaf G.R., Nairn R.W. (1992): "Generation of Alkalinity in an Anoxic Limestone Drain" paper presented at the 1992 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, Duluth, Minnesota, June 14-18, 1992.

Hedin, R. S., R. W. Nairn, and R. L. P. Kleinmann (1994): "Passive treatment of coal mine drainage". USBM IC 9389, U. S. Bureau of Mines, 35 pp.

Hedin, R.S., G.R. Waltzlaf, and R.W. Nairn. (1994). Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *J. Environ. Qual.* 23:1338-1345.

Hedin R.S., Waltzlaf G.R. (1994): "The Effect of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry", paper presented at the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pa, April 24-29, 1994.

Hedin R.S., Waltzlaf G.R., Nairn R.W. (1994): "Passive treatment of Acid Mine Drainage with Limestone" *Journal of Environmental Quality* 23: 1338-1345.

International Network for Acid Prevention (2009): "Global acid rock drainage guide". Accessed 4 Oct 2009 at <http://www.gard guide.com>

Manahan, S.E. (1991) *Environmental Chemistry*. 5th Edition, Lewis Publishers, Chelsea.

Nairn, R. W., Hedin, R. B., and Waltzlaf, G. B. (1991): "A Preliminary Review of the Use of Anoxic Limestone Drains in the Passive Treatment of Acid Mine Drainage". In Proceedings of the 12th Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Ramada Inn, Morgantown, West Virginia University, April 3-4, 1991.

Nairn, R. W., R. S. Hedin and G. R. Watzlaf (1992): "Generation of alkalinity in an anoxic limestone drain". In: Proceedings of the 9th Annual National Meeting of the American Society for surface mining and reclamation, Duluth, Minnesota, June 14-18. American Society for Surface Mining and Reclamation, Princeton, WV, pp. 206-219.

Plummer, L. N., D. L. Parkhurst and T. M. L. Wigley (1979): "Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation". In: E. A. Jenne (ed.). *Chemical modelling in aqueous systems*, ACS Symposium Series 93, Washington, D.C., pp. 537-573.

Skousen, J.G. (1991): "Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment". In *Green Land*, v. 21, no. 4, pp. 30-35. [https://www.researchgate.net/publication/284497178\\_Anoxic\\_limestone\\_drains\\_for\\_acid\\_mine\\_drainage\\_treatment](https://www.researchgate.net/publication/284497178_Anoxic_limestone_drains_for_acid_mine_drainage_treatment)

Skousen, J. (1995). "Douglas abandoned mine land project: description of an innovative acid mine drainage treatment system". *Green Lands* 25(1):29-38.

Skousen, J. and B. Faulkner (1992): "Preliminary results of acid mine drainage treatment with anoxic limestone drains". In: Proceedings of the 13th Annual West Virginia Surface Mining Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV.

Skousen, J., Sexstone A. and Ziemkiewicz P.F. (2000): "Acid Mine Drainage Control and Treatment" in *Reclamation of Drastically Disturbed Lands*, American Society of Agronomy and American Society for Surface Mining and Reclamation. Agronomy No. 41, chapter 6, pp. 42.

Skousen, J. and Ziemkiewicz P.F. (2005): “Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage”. Paper was presented at the 2005 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Breckenridge, CO, June 19-23, 2005. Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.

Skousen J., Zipper C.E., Rose A., Ziemkiewicz P.F., Nairn R., McDonald L.M. and Kleinmann R.L. (2017): “Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment”, *Mine Water Environ* (2017) 36, pp.133–153, DOI 10.1007/s10230-016-0417-1.

Skousen, J., Ziemkiewicz P.F. and McDonald L.M. (2019): “Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies” In *The Extractive Industries and Society* 6 (2019). pp. 241–249.

Snoeyink, V. L. and Jenkins D. (1980): “Water Chemistry,” Wiley, New York.

Sverdrup, H. and P. Warfringe (1985): “A reacidification model for acidified lakes neutralized with calcite”. *Water Resources Research*, vol. 21, No. 9, pp. 1374-1380.

Papangelakis, V., Gazea B., Adam K. and Kontopoulos A. (1996): “Chemical modelling in acid mine drainage treatment”, III International Conference on Environmental Protection and Rehabilitation, Chania, Greece, August 28-30.

“Prediction, prevention and remedial action against acid mine drainage (PRAMID)” (1996): BRE2-CT92-0361, Final Technical Report, 11/92 to 10/95.

Stumm, W. and J. J. Morgan (1981). *Aquatic Chemistry*. Wiley Interscience, NY, 2nd ed.

Turner, D. and D. McCoy (1990): "Anoxic alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative". In: Proc. 1990 Symposium on Mining, Lexington, Univ. of KY, ed. by D. H. Graves and R. W. DeVore, OES Publ., pp. 73-76.

Watzlaf G. R. and R. S. Hedin (1993): “A method for predicting the alkalinity generated by anoxic limestone drains”. In: Proceedings of the fourteenth annual West Virginia Surface Mine drainage task force symposium, Ramada Inn, Morgantown, West Virginia, April 27-28, 1993.

Watzlaf G. R., Schroeder K.T., Kleinmann R.L.P., Kairies C.L., and Nairn R.W. (2004): “The Passive Treatment of Coal Mine Drainage”. National Energy Technology Laboratory: Pittsburgh, PA, USA, 2004; pp. 1–72.

Zipper C., Skousen J., and Jage C. (2011): “Passive treatment of Acid Mine Drainage” Powell River Project, Reclamation Guidelines for Surface Mined Land, Virginia Cooperative Extension, Publication 460-133.

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στις παραγράφους που ακολουθούν συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση και αξιολόγηση εναλλακτικών μεθόδων για την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου συστήματος κατεργασίας νερών μεταλλείων μικτών θειούχων.

### 8.1 ΚΛΑΣΙΚΟ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟ

Η πλέον διαδεδομένη ενεργητική μέθοδος κατεργασίας ΟΑΜ διεθνώς με εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας είναι η κατεργασία με προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου  $[Ca(OH)_2]$ , κοινώς εξουδετέρωση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 μέχρι σήμερα και στα Μεταλλεία Κασσάνδρας με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η διεργασία περιλαμβάνει αύξηση του pH και καταβύθιση των βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροοξειδίων και περιλαμβάνει τα ακόλουθα διαδοχικά στάδια: (α) προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου, (β) προσθήκη κορκιδωτικού αντιδραστήριου, (γ) διαχωρισμό στερεών / υγρών με καθίζηση, (δ) αφύγρανση της ιλύος εξουδετέρωσης και (ε) σύστημα επαναρύθμισης του pH.

Η αξιολόγηση της απόδοσης της έγινε με βάση τα διαχρονικά αποτελέσματα του προγράμματος συστηματικής παρακολούθησης τόσο των υφιστάμενων μονάδων εξουδετέρωσης των Μεταλλείων Κασσάνδρας (δεδομένα 25ετίας) όσο και των αποδεκτών των υγρών αποβλήτων.

Ειδικότερα, όσον αφορά την ποιότητα των νερών μετά την κατεργασία τους με υδράσβεστο, και στα τρία μεταλλεία μικτών θειούχων των Μεταλλείων Κασσάνδρας (Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου) **ικανοποιεί συστηματικά τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια για διάθεση υγρών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες του Ν. Χαλκιδικής**. Η αξιοπιστία των στοιχείων επιβεβαιώθηκε με μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων κατεργασίας καθώς το ισοζύγιο ανιόντων – κατιόντων βρέθηκε να παρουσιάζει πολύ μικρή διαφορά (1 έως 8%) και η υπολογιζόμενη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ετήσια κατανάλωση υδρασβέστου βρέθηκε να είναι επίσης πολύ κοντά στην πραγματική.

Επιπροσθέτως, **η διάθεση των κατεργασμένων (με την κλασική μέθοδο της εξουδετέρωσης) νερών δεν επηρεάζει δυσμενώς την ποιότητα του φυσικού αποδέκτη**, καθώς:

- Το ρέμα Μαυρόλακκα, στο οποίο γίνεται η διάθεση των κατεργασμένων νερών του μεταλλείου Ολυμπιάδας, πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση και για κολύμβηση καθώς και τις Τιμές Στόχους για τις Μέγιστες Επιτρεπτές Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) και τις Ετήσιες Μέσες Συγκεντρώσεις (ΕΜΣ) των Πρότυπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) όπως τροποποιήθηκαν και ισχύουν.
- Ομοίως, το ρέμα Κοκκινόλακκα, στο οποίο γίνεται η διάθεση των κατεργασμένων νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών, πληροί συστηματικά όλα τα θεσμοθετημένα όρια ποιότητας επιφανειακών νερών Χαλκιδικής για άρδευση. Οι όποιες αυξημένες τιμές As, Zn και Cd σε σύγκριση με τις Τιμές Στόχους για τις ΜΕΣ και τις ΕΜΣ των ΠΠΠ συνδέονται με τις παλαιές αποθέσεις που υπάρχουν στην περιοχή από τη μακρόχρονη προγενέστερη μεταλλευτική δραστηριότητα. Σε κάθε περίπτωση, οι συγκεντρώσεις των ως άνω μετάλλων στα νερά του ρέματος βαίνουν μειούμενες με την πάροδο των ετών, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην κατασκευή του χώρου απόθεσης Κοκκινόλακκα και των έργων αποκατάστασης στην περιοχή.
- Τέλος, η ποιότητα του θαλασσινού νερού στον κόλπο Στρατωνίου, στον οποίο γίνεται η διάθεση των κατεργασμένων νερών του Μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου, χαρακτηρίζεται συστηματικά ως κατάλληλη για κολύμβηση καθώς οι τιμές όλων των φυσικοχημικών, χημικών



και βιολογικών παραμέτρων του νερού ήταν σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας χαμηλότερες από τα αντίστοιχα όρια ποιότητας νερών για κολύμβηση στον Ν. Χαλκιδικής.

## 8.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΗΘΗΣΗ

Τα νερά των μεταλλείων μικτών θειούχων μετά την κατεργασία τους με την κλασική μέθοδο της προσθήκης υδρασβέστου, πληρούν συστηματικά τα ποιοτικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων και η διάθεσή τους δεν επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποδεκτών.

Παρόλα αυτά, για τη διασφάλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών των επιφανειακών αποδεκτών ακόμα και υπό συνθήκες εκτεταμένης ξηρασίας λόγω κλιματικής αλλαγής, διερευνήθηκε η εφαρμοσιμότητα ενός νέου ενεργητικού συστήματος δευτερογενούς κατεργασίας, της πολυστρωματικής διήθησης για την περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των τυχόν ρύπων στα νερά μεταλλείου, πριν διατεθούν στους φυσικούς αποδέκτες. Πρόκειται για μια μέθοδο η οποία βασίζεται στην οξειδωση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με φίλτρα άμμου και φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα.

Με βάση δοκιμές πιλοτικής κλίμακας που διεξήχθησαν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας επί τόπου του έργου, αποδείχθηκε ότι η εν λόγω διεργασία είναι πολύ αποδοτική και μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τη συγκέντρωση συγκεκριμένων μετάλλων σε επίπεδα χαμηλότερα και από τις Τιμές Στόχους των ΜΕΣ και των ΕΜΣ των ΠΠΠ, όπως αυτά ισχύουν.

Ειδικότερα, στην απορροή του δευτερογενούς ενεργητικού συστήματος κατεργασίας με πολυστρωματική διήθηση επιτυγχάνονται τα ακόλουθα:

- **Τα μέταλλα ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn) είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο.** Η μέση τιμή του  $Zn_{ολικού}$  κυμάνθηκε από 12,81 έως 28,04  $\mu\text{g/L}$ , συστηματικά πολύ μικρότερη από την τιμή στόχο των 125  $\mu\text{g/L}$ , του  $Fe_{ολικού}$  από 0,01 έως 0,07  $\text{mg/L}$  με τιμή στόχο τα 0,5  $\text{mg/L}$ , του  $Mn_{ολικού}$  από 0,03 έως 0,10  $\text{mg/L}$  με τιμή στόχο τα 0,2  $\text{mg/L}$ , του  $Ni_{διαλυμένου}$  από <5 έως 5,21  $\mu\text{g/L}$  με τιμή στόχο τα 20  $\mu\text{g/L}$ , και του  $Cr_{ολικού}$  από 0,01 έως 5,87  $\mu\text{g/L}$  με τιμή στόχο τα 50  $\mu\text{g/L}$ .
- **Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb) δεν επιτυγχάνουν την επιδιωκόμενη τιμή στόχο.** Η μέση τιμή του  $Pb_{διαλυμένου}$  κυμάνθηκε από 8,05 έως 23,37  $\mu\text{g/L}$ , συστηματικά μεγαλύτερη από την τιμή στόχο των 7,2  $\mu\text{g/L}$  και του  $Pb_{βιοδιαθέσιμου}$  από 1,97 έως 5,91  $\mu\text{g/L}$  με τιμή στόχο τα 1,2  $\mu\text{g/L}$ .
- **Οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων μετάλλων όπως κάδμιο (Cd), αρσενικό (As) και χαλκός (Cu) παρουσιάζουν διακύμανση.** Η μέση τιμή του  $Cd_{διαλυμένου}$  κυμαίνεται από 0,21 έως 0,26  $\mu\text{g/L}$  με τιμή στόχο τα 0,25  $\mu\text{g/L}$ , του  $As_{ολικού}$  από 8,15 έως 71,66  $\mu\text{g/L}$  με τιμή στόχο τα 30  $\mu\text{g/L}$ , και του  $Cu_{ολικού}$  από 5,03 έως 126,35  $\mu\text{g/L}$  με τιμή στόχο τα 26  $\mu\text{g/L}$ .
- Το ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου (Zn), του σιδήρου (Fe) και του μαγγανίου (Mn) είναι πολύ υψηλό (>80%).

Τέλος, σημειώνεται ότι τα στοιχεία νικέλιο ( $Ni_{διαλυμένου}$ ) και χρώμιο ( $Cr_{ολικό}$ ) είναι κάτω από την επιδιωκόμενη τιμή στόχο ήδη από το στάδιο του πρωτογενούς ενεργητικού συστήματος κατεργασίας με προσθήκη υδρασβέστου.

### 8.3 ΤΡΙΤΟΓΕΝΕΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ

Η μέθοδος δευτερογενούς κατεργασίας της πολυστρωματικής διήθησης αποδείχθηκε ότι είναι πολύ αποδοτική για την κατεργασία νερών μεταλλείων μικτών θειούχων καθώς μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τη συγκέντρωση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων όπως Fe, Mn, Zn, κλπ. κάτω των Τιμών Στόχων ΜΕΣ και ΕΜΣ των ΠΠΠ.

Ωστόσο, για την αποτελεσματική απομάκρυνση κάποιων άλλων ρυπαντών, όπως Pb, Cd, As και Cu απαιτείται να εφαρμοστεί ακόμα ένα στάδιο κατεργασίας, ήτοι ένα στάδιο τριτογενούς κατεργασίας, με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης. Η εν λόγω διεργασία, με βάση εκτεταμένες δοκιμές πιλοτικής κλίμακας που διεξήχθησαν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας επί τόπου του έργου, αποδείχθηκε ότι αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή μέθοδο πρόσθετης επεξεργασίας. Ειδικότερα, μετά και το στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με αντίστροφη ώσμωση:

- **Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων κάδμιο (Cd), αρσενικό (As) και χαλκός (Cu) επιτυγχάνουν την επιδιωκόμενη τιμή στόχο.** Η μέση τιμή του Cd<sub>διαλελυμένου</sub> κυμαίνεται από 0,03 έως 0,06 μg/L με τιμή στόχο τα 0,25 μg/L, του As<sub>ολικού</sub> από 1,27 έως 4,98 μg/L με τιμή στόχο τα 30 μg/L, και του Cu<sub>ολικού</sub> από 5,05 έως 8,24 μg/L με τιμή στόχο τα 26 μg/L.
- **Το μέταλλο του μολύβδου (Pb) επίσης επιτυγχάνει στις περισσότερες περιπτώσεις συγκεντρώσεις μικρότερες της επιδιωκόμενης τιμής στόχου.** Συγκεκριμένα, στις δύο (2) από τις τρεις (3) πιλοτικές δοκιμές, η μέση τιμή του Pb<sub>διαλελυμένου</sub> κυμάνθηκε από 1,98 έως 4,88 μg/L, με τιμή στόχο τα 7,2 μg/L και του Pb<sub>βιοδιαθέσιμου</sub> από 0,41 έως 0,86 μg/L με τιμή στόχο τα 1,2 μg/L. Ωστόσο, στην τρίτη πιλοτική δοκιμή, αν και επιτυγχάνεται σημαντική απομάκρυνση και στις δύο μορφές του (διαλελυμένο και βιοδιαθέσιμο), η μέση τιμή του στην τελική εκροή παραμένει ελαφρά πάνω από τις αντίστοιχες τιμές στόχους (Pb διαλελυμένο = 9,2 μg/l με τιμή στόχο τα 7,2 μg/l / Pb βιοδιαθέσιμο = 1,96 μg/l με τιμή στόχο τα 1,2 μg/l).
- **Η συνολική απομάκρυνση όλων των μετάλλων, περιλαμβανομένων του ψευδαργύρου (Zn), σιδήρου (Fe), μαγγανίου (Mn), καδμίου (Cd), αρσενικού (As) και χαλκού (Cu) είναι άριστο (>90%).** Εξαίρεση αποτελεί το στοιχείο του μολύβδου (Pb), για το οποίο η απόδοση δεν είναι πάντα ικανοποιητική.

Επισημαίνεται ότι το στάδιο τριτογενούς κατεργασίας με τη χρήση της αντίστροφης ώσμωσης είναι μία εξαιρετικά εξελιγμένη τεχνολογία επεξεργασίας αλλά ενδείκνυται για την απομάκρυνση ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και συνεπώς σε κάθε περίπτωση πρέπει να προηγηθεί και η κατεργασία με υδράσβεστο και η πολυστρωματική διήθηση. Συνεπώς είναι ένα στάδιο τελειοποίησης (Final Polishing) και δεν δύναται να είναι το βασικό στάδιο επεξεργασίας. Η χρησιμότητα αλλά και η αναγκαιότητα ύπαρξής του εξαρτάται αποκλειστικά από τον τύπο των μετάλλων και τη δυνατότητα του σταδίου της δευτερογενούς κατεργασίας να επιτύχει τις τιμές στόχους.

Έτσι τα ανωτέρω στοιχεία, αποτελούν ουσιαστικά πλεονεκτήματα και βάσεις σχεδιασμού, για την εφαρμογή της πιλοτικής μονάδας σε βιομηχανικής κλίμακας σύστημα, ενώ ταυτόχρονα θέτουν τις βάσεις ώστε να επιτευχθεί μια αδιάλειπτη γραμμή επεξεργασίας η οποία είναι πλήρως ελέγξιμη και αυτοματοποιημένη και παράλληλα βελτιώνεται ακόμα περισσότερο η ποιότητα των νερών μεταλλείου που διατίθενται στον τελικό αποδέκτη.

#### 8.4 ΠΑΘΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΟΞΙΚΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΕΣ ΤΑΦΡΟΥΣ

Η εφαρμογή ενεργητικών συστημάτων επεξεργασίας ενδείκνυται στις περιπτώσεις λειτουργούντων μεταλλευτικών χώρων, όπου αφενός ο συνεχής έλεγχος λειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας και της ποιότητας της απορροής και αφετέρου η κάλυψη του μεγάλου κόστους επεξεργασίας είναι εφικτά. Όμως, για την μακροπρόθεσμη περιβαλλοντικά ασφαλή λειτουργία των μεταλλείων μικτών θειούχων, ιδιαίτερα μετά την παύση λειτουργίας τους, είναι ζωτικής ανάγκης η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων κατεργασίας των νερών μεταλλείων με περιορισμένες απαιτήσεις επιτήρησης και χαμηλού κόστους.

Τα παθητικά συστήματα κατεργασίας συνιστούν μία αξιόπιστη εναλλακτική διεργασία με μικρότερες απαιτήσεις σε ενέργεια, αντιδραστήρια και εργατικό προσωπικό και χαρακτηρίζονται από μικρότερο λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους κατεργασίας. Έχουν αναπτυχθεί τρία κύρια παθητικά συστήματα κυρίως για την κατεργασία νερών που αποστραγγίζουν από ανθρακορυχεία: οι αερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι, οι αναερόβιοι τεχνητοί υδροβιότοποι και οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι.

Από τη διεξαγωγή στατικών και κινητικών εργαστηριακών δοκιμών καταδεικνύεται ότι οι **Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (Anoxic Limestone Drains, ALDs) μπορούν να εφαρμοστούν αποδοτικά για την κατεργασία όξινων νερών μεταλλείων που αποστραγγίζουν από μεταλλεία μικτών θειούχων.** Η διεργασία που λαμβάνει χώρα στις ALDs είναι ρύθμιση του pH σε ουδέτερες τιμές και σημαντική προσθήκη αλκαλικότητας λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου.

Στις παραγράφους που ακολουθούν συνοψίζονται οι βασικότερες παράμετροι – παράγοντες που με βάση τις δοκιμές επηρεάζουν την αποτελεσματική τους λειτουργία.

##### Παραγωγή αλκαλικότητας

- Οι ALDs μπορούν να κατεργαστούν αποτελεσματικά νερά με ένα ευρύ φάσμα περιεχόμενης οξύτητας.
- Όταν τα προς κατεργασία όξινα νερά μεταλλείων περιέχουν  $Fe^{2+}$  ή/και  $Mn^{2+}$  ή/και  $Zn^{2+}$  σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από 50 έως και 500 mg/l, μετά την κατεργασία τους με ALDs έχουν pH μεταξύ 6,5 και 7,5, και αλκαλικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 50 και 220 mg/l.
- Όταν οι τελικές συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων  $Fe^{2+}$  ή/και  $Mn^{2+}$  ή/και  $Zn^{2+}$  στα νερά μετά την κατεργασία με ALDs παραμένουν σε επίπεδα μεγαλύτερα των 200 mg/l, τότε η ολική αλκαλικότητα μετά την κατεργασία παραμένει αρνητική λόγω της περιεχόμενης ορυκτής οξύτητας.
- Υπό ανοξικές συνθήκες, η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δεν επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση των ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων.
- **Η απόδοση των ALDs περιορίζεται σημαντικά όταν το προς κατεργασία νερό μεταλλείου περιέχει  $Fe^{3+}$  ή/και  $Fe^{2+}$  με ταυτόχρονη παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Διαλελυμένου Οξυγόνου.** Λόγω του πολύ χαμηλού pH υδρόλυσης του  $Fe^{3+}$  ( $pH \geq 3$ ), λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα επικάλυψη του ασβεστολίθου από ιζήματα υδροξειδίου του τριθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου και σταδιακά να σταματάει η παραγωγή αλκαλικότητας. Τα ως άνω συμπεράσματα της παρούσας διατριβής για την κατεργασία νερών μεταλλείων μικτών θειούχων βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για την απόδοση των ALDs κατά την κατεργασία όξινης απορροής ανθρακορυχείων.

- Ομοίως, η απόδοση των ALDs περιορίζεται σημαντικά όταν το προς κατεργασία νερό μεταλλείου  $Al^{3+}$ . Λόγω του επίσης πολύ χαμηλού pH υδρόλυσης του  $Al^{3+}$  (pH=4-5), παράγονται άμορφα ιζήματα (ζελατινοειδή συσσωματώματα) υδροξειδίου του αλουμινίου, τα οποία «φράζουν» τη ροή μέσα από τα κενά του στρώματος ασβεστολίθου, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαπερατότητάς του, η οποία οδηγεί σε μείωση της ταχύτητας διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου και την σταδιακή διακοπή της παραγωγής αλκαλικότητας.
- Με βάση την μοντελοποίηση της γεωχημικής συμπεριφοράς των συστημάτων ALD, τα ιόντα του τριθενούς σιδήρου δεν είναι η μόνη δυνητική αιτία της αδρανοποίησης του ασβεστόλιθου κατά την εξουδετέρωση. Και άλλα δυσθενή μέταλλα τα οποία σχηματίζουν ανθρακικά καταβυθιζόμενα υλικά μπορεί επίσης να επικαλύπτουν τις επιφάνειες του ασβεστόλιθου και να εμποδίζουν την πρόοδο των αντιδράσεων εξουδετέρωσης.
- Η ταχύτητα παραγωγής ολικής αλκαλικότητας [άθροισμα της αλκαλικότητας που παράγεται από τη διαλυτοποίηση του ασβεστολίθου και της οξύτητας που απομακρύνεται λόγω της εξουδετέρωσης της οξύτητας των πρωτονίων και της καταβύθισης των διαλελυμένων μετάλλων] ανέρχεται κατά μέσο όρο σε **84 mg  $CaCO_3$ /l/h**.

### Χρόνος παραμονής

- Η παράμετρος του χρόνου παραμονής παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική λειτουργία των Ανοξικών Ασβεστολιθικών Τάφρων.
- Όταν τα προς κατεργασία όξινα νερά μεταλλείων περιέχουν  $Fe^{2+}$  ή/και  $Mn^{2+}$  ή/και  $Zn^{2+}$  σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από 50 έως και 500 mg/l, **ως βέλτιστος χρόνος παραμονής για την κατεργασία προσδιορίζεται ο χρόνος των 8 ωρών**. Όταν ο χρόνος παραμονής είναι μικρότερος των 8 ωρών, οι συγκεντρώσεις της αλκαλικότητας στο κατεργασμένο διάλυμα περιορίζονται σε επίπεδα μικρότερα των 250 mg  $CaCO_3$ /l.

### Καταβύθιση μετάλλων

- Όταν οι Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι λειτουργούν υπό δυναμικές συνθήκες, τα ιόντα  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  παραμένουν στο μεγαλύτερο ποσοστό τους εν διαλύσει.
- Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, π.χ. μεγάλο χρόνο επαφής του νερού με τον ασβεστόλιθο, καταγράφεται μερική απομάκρυνση των ως άνω μετάλλων υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων: σιδηρίτης ( $FeCO_3$ ), ροδοχρωσίτης ( $MnCO_3$ ) και σμισθονίτης ( $ZnCO_3$ ).
- Υπό τις αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν σε μία ALD, η παρουσία του  $Fe^{3+}$  δεν επηρεάζει αισθητά την συμπεριφορά του  $Fe^{2+}$ .
- Ο χαλκός καταβυθίζεται ποσοτικά εντός της τάφρου, με τη μορφή  $Cu(OH)_2$  μέσα σε 8 ώρες επαφής με τον ασβεστόλιθο.
- Η λειτουργικότητα των ALDs δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία του  $As^{5+}$  όταν αυτό βρίσκεται μόνο του στο διάλυμα. Αντίθετα, παρουσία δυσθενούς σιδήρου στο διάλυμα, το  $As^{5+}$  απομακρύνεται ποσοτικά από το διάλυμα, υπό τη μορφή αρσενικού δυσθενούς σιδήρου (ferrous arsenate).
- Όταν οι ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι χρησιμοποιούνται για την κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείων που περιέχει  $Fe^{3+}$ : 500 mg/l, σχηματίζεται εκτός από υδροξείδιο του τριθενούς σιδήρου [ $Fe(OH)_3$ ] και γύψος [ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ].

### Σχεδιασμός μονάδας

Ο βασικός σχεδιασμός μιας ALD είναι απλός. Ειδικότερα:

- Συνίσταται από μία τάφρο ή μία υπόγεια στοά, η οποία πληρούται με υψηλής ποιότητας ασβεστόλιθο ( $\geq 90\%$  CaCO<sub>3</sub>) σε μέγεθος χαλικιού (1,5 έως 3 cm).
- Η απαιτούμενη ποσότητα ασβεστολίθου είναι συνάρτηση της παροχής του προς κατεργασία νερού μεταλλείου, της ποιότητάς του, της περιεκτικότητας του ασβεστολίθου σε ανθρακικό ασβέστιο, της διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου, του επιθυμητού χρόνου ζωής της ALD και της μέγιστης αλκαλικότητας που θα προστεθεί στα κατεργασμένα νερά από τον ασβεστόλιθο. Υπολογίζεται ότι για την κατεργασία της μέσης παροχής των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας απαιτούνται κατά μέγιστο 10.000 τόνοι ασβεστόλιθου καθαρότητας 97% CaCO<sub>3</sub>, 75% ποσοστό διαλυτοποίησης του ασβεστολίθου και δεκαετή διάρκεια ζωής του συστήματος.
- Λαμβάνοντας υπόψη ότι η φαινόμενη πυκνότητα του ασβεστολίθου είναι 1,6 t/m<sup>3</sup> και ο ολικός όγκος κενών είναι 45%, σε κάθε ένα κυβικό μέτρο ALDs τοποθετούνται περίπου 2,4 τόνοι ασβεστολίθου. Με βάση τις προδιαγραφές της βιβλιογραφίας για την κατασκευή των ALDs (Βάθος=1m, Πλάτος=2m), το μήκος της ALD για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας υπολογίζεται σε 2km. Για να μειωθεί το μήκος, τα συστήματα θα πρέπει να κατασκευαστούν με μεγαλύτερο πλάτος ή βάθος
- Το στρώμα του ασβεστόλιθου καλύπτεται με γεωμεμβράνη και άργιλο (στεγανοποιείται) προκειμένου να ελαχιστοποιείται η είσοδος του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο σύστημα και να μεγιστοποιείται η συσσώρευση του παραγομένου CO<sub>2</sub>.
- Θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα προκειμένου να αποφεύγεται η δημιουργία στάσιμων περιοχών, έτσι ώστε τα ιζήματα (π.χ. υδροξειδίου του αλουμινίου) να απομακρύνονται και να ελαχιστοποιούνται οι φραγμοί της διάχυσης επί των επιφανειών του ασβεστόλιθου.
- Τέλος, το κόστος για την κατασκευή ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων ανέρχεται σε περίπου 60 €/m<sup>2</sup> ALD. Με βάση αυτή την τιμή μονάδας, το συνολικό κόστος για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας ανέρχεται κατά μέγιστο σε 230.000€.

## 8.5 ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΝΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ

Με βάση τα παραπάνω αναπτύχθηκε ένα ολοκληρωμένο σύστημα για την αποτελεσματική διαχείριση των νερών που αποστραγγίζουν από τα μεταλλείων μικτών θειούχων το οποίο διασφαλίζει την προστασία των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτινων πόρων εντός και εκτός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων και την πλήρη συμμόρφωση με τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά ποιοτικά όρια για τελικά υγρά απόβλητα και επιφανειακούς αποδέκτες.

Το σύστημα συλλογής και κατεργασίας των νερών καλύπτει τις διάφορες φάσεις λειτουργίας των μεταλλείων μικτών θειούχων, από εκείνα που έχουν εξοφληθεί εδώ και δεκαετίες μέχρι αυτά που βρίσκονται σε πλήρη λειτουργία. Επιπροσθέτως, το σύστημα καλύπτει ένα ευρύ φάσμα της πιθανής χημικής σύστασης των νερών που απορρέουν από τα μεταλλεία μικτών θειούχων, ξεκινώντας από αλκαλικά νερά με χαμηλά επίπεδα μετάλλων μέχρι πολύ όξινα με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων.

**Όταν το μεταλλείο βρίσκεται σε φάση πλήρους λειτουργίας**, το προτεινόμενο σύστημα περιλαμβάνει κατεργασία των νερών με ενεργητικές μεθόδους, δηλαδή μεθόδων αποτελεσματικών και απόλυτα ελέγξιμων αλλά υψηλού κόστους λειτουργίας και συντήρησης.

Ειδικότερα, όταν ο στόχος είναι η επίτευξη των θεσμοθετημένων ποιοτικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων, προτείνεται αποκλειστικά η χρήση της πρωτογενούς ενεργητικής κατεργασίας με την κλασική μέθοδο της εξουδετέρωσης με γαλάκτωμα υδρασβέστου. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί αποτελεσματικά επί πολλές δεκαετίες για την κατεργασία των νερών των Μεταλλείων Κασσάνδρας.

Σε περιπτώσεις όπου ο στόχος είναι η επίτευξη ακόμα πιο χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και λοιπών ρυπαντών στα προς διάθεση νερά μεταλλείου, όπως επίτευξη στην εκροή των υγρών αποβλήτων των Τιμών Στόχων – ΠΠΠ [Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος] που έχουν θεσπισθεί για τους επιφανειακούς αποδέκτες, προτείνεται μετά την πρωτογενή κατεργασία η ενσωμάτωση ενός σταδίου δευτερογενούς ενεργητικής κατεργασίας χρησιμοποιώντας πολυστρωματική διήθηση, ή ακόμα και ένα στάδιο τριτογενούς ενεργητικής κατεργασίας με την τεχνική της αντίστροφης ώσμωσης. Με την προσέγγιση αυτή διασφαλίζεται η διατήρηση της ποιότητας των επιφανειακών αποδεκτών, ακόμα και υπό συνθήκες εκτεταμένης ξηρασίας που ενδέχεται να επικρατήσουν στο μέλλον λόγω κλιματικής αλλαγής.

Αντίθετα, **όταν το μεταλλείο βρίσκεται σε φάση κλεισίματος και αποκατάστασης**, προτείνεται η εφαρμογή παθητικών μεθόδων κατεργασίας, δηλαδή μεθόδων χαμηλού κόστους και περιορισμένων απαιτήσεων συντήρησης και παρακολούθησης. Ειδικότερα, οι Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι (Anoxic Limestone Drains, ALDs), αποτελούν ένα αποδοτικό στάδιο προκατεργασίας των νερών μεταλλείου, πριν την εφαρμογή αερόβιων ή/και αναερόβιων τεχνητών υδροβιότοπων. Η απορροή τους είναι ουδέτερου pH, το οποίο επιταχύνει την υδρόλυση και καταβύθιση των μετάλλων ενώ ταυτόχρονα η αλκαλικότητα που έχει προστεθεί στην απορροή είναι ικανή να εξουδετερώσει την οξύτητα που θα παραχθεί από την υδρόλυση των μετάλλων που λαμβάνει χώρα στο επόμενο στάδιο κατεργασίας των αερόβιων υδροβιότοπων.

## 8.6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### 8.6.1 ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα ενεργητικά συστήματα κατεργασίας αποτελούν αποτελεσματική, ασφαλή και πλήρως ελέγξιμη λύση για την κατεργασία των νερών κατά το χρονικό ορίζοντα λειτουργίας του μεταλλείου. Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκαν και τα τρία (3) στάδια κατεργασίας, ήτοι του πρωτογενούς σταδίου με την κλασική μέθοδο της προσθήκης υδρασβέστου, του δευτερογενούς σταδίου με την διεργασία της πολυστρωματικής διήθησης, και τέλος του τριτογενούς σταδίου με την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης.

Ενδιαφέροντα πεδία που θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενο μελλοντικής και περαιτέρω έρευνας αφορούν την βελτιστοποίηση του πρωτογενούς συστήματος κατεργασίας με την προσθήκη (α) ενός σταδίου προκατεργασίας με διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου πριν την προσθήκη υδρασβέστου (β) ενός σταδίου επίσης προκατεργασίας με διάλυμα θεικού σιδήρου πριν την προσθήκη υδρασβέστου και (γ) ενός σταδίου «κροκίδωσης» (coagulation) των αιωρούμενων στερεών μετά το στάδιο της προσθήκης υδρασβέστου και πριν το στάδιο της «συσσωμάτωσης» (flocculation). Όσον αφορά τα στάδια της δευτερογενούς και τριτογενούς κατεργασίας, θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά του Pb του οποίου η απόδοση απομάκρυνσης ήταν μικρότερη των άλλων μετάλλων.

#### Κλασική μέθοδος με προσθήκη υδρασβέστου

- i. **Στάδιο προκατεργασίας με NaOCl:** Στην παρούσα διατριβή εξετάστηκε η προσθήκη διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου ως στάδιο προκατεργασίας του δευτερογενούς συστήματος κατεργασίας νερών με πολύ καλά αποτελέσματα καθώς συνετέλεσε στην οξείδωση των περιεχομένων διαλελυμένων μετάλλων και την μετατροπή τους σε αδιάλυτες ενώσεις. Θα ήταν ίσως σημαντικό να εξεταστεί η προσθήκη αυτού του διαλύματος ως στάδιο προκατεργασίας του πρωτογενούς συστήματος κατεργασίας νερών μεταλλείου πριν την προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου.
- ii. **Στάδιο προκατεργασίας με  $Fe_2(SO_4)_3$ :** Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση της προσθήκης διαλύματος τρισθενούς θεικού σιδήρου πριν την προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου για την βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας της καταβύθισης των οξειδίων και υδροξειδίων των μετάλλων.
- iii. **Στάδιο «κροκίδωσης» των αιωρούμενων στερεών (coagulation):** Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση του συνδυασμού coagulation και flocculation για την καλύτερη απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων. Είναι γνωστό ότι στα στερεά σωματίδια αναπτύσσονται σταθεροποιητικές δυνάμεις (απωθητικές δυνάμεις) με αποτέλεσμα να μην επιτρέπεται η συσσωμάτωσή τους. Με τον συνδυασμό κροκίδωσης (coagulation) και συσσωμάτωσης (flocculation), αποσταθεροποιούνται αυτές οι δυνάμεις με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ευκολότερα η συσσωμάτωση, δηλαδή η συνένωση των σωματιδίων και ο σχηματισμός μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων τα οποία στη συνέχεια καθιζάνουν και απομακρύνονται.

#### Πολυστρωματική διήθηση και αντίστροφη ώσμωση

- i. **Απομάκρυνση Pb:** Απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση της συνολικής διεργασίας πρωτογενούς – δευτερογενούς – τριτογενούς κατεργασίας νερών μεταλλείων μικτών θειούχων για την επίτευξη υψηλότερης αφαίρεσης Pb. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η απόδοση της αφαίρεσης του Pb εμφανίζει μεγάλη διαφοροποίηση στα 3 μεταλλεία που διερευνήθηκαν, με τη μεγαλύτερη απόδοση να καταγράφεται στην κατεργασία των νερών του μεταλλείου Μαντέμ Λάκκου (95-99%) και την μικρότερη στην κατεργασία των νερών του μεταλλείου Μαύρων Πετρών (60-65%), προτείνεται η διερεύνηση της τυχόν

συσχέτισης με την γεωχημεία και την γεωδιαθεσιμότητα των ορυκτών του Pb που απαντώνται στο μέταλλευμα.

### 8.6.2 ΠΑΘΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα παθητικά συστήματα κατεργασίας αποτελούν ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον πεδίο επιστημονικής έρευνας καθώς η επιλογή του καταλληλότερου διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με την ποιότητα των προς επεξεργασία νερών. Ενδιαφέροντα πεδία που θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενο μελλοντικής και περαιτέρω έρευνας αφορούν τόσο το εξεταζόμενο σύστημα των ALDs σε πιλοτική επί τόπου κλίμακα όσο και τον συνδυασμό του με άλλα κύρια είδη παθητικών συστημάτων.

- **Πιλοτικές δοκιμές:** για την σύνταξη οδηγιών κατασκευής και προοπτικών λειτουργίας, απαιτείται περαιτέρω έρευνα της μακροχρόνιας απόδοσης των ALDs με την διεξαγωγή δοκιμών πιλοτικής κλίμακας σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας επί τόπου του έργου και την τροφοδοσία με πραγματικό νερό μεταλλείου μικτών θειούχων.
- **Εξέταση άλλων ειδών παθητικών συστημάτων κατόπιν του εξεταζόμενου συστήματος:** Οι ALDs αποτελούν μία από τις τρεις (3) κύριες τεχνολογίες παθητικής κατεργασίας. Σε μία γενικότερη προσέγγιση ανάπτυξης ενός ολοκληρωμένου παθητικού συστήματος κατεργασίας νερών μεταλλείων μικτών θειούχων, ενδιαφέρον παρουσιάζει η έρευνα αναφορικά με τον σχεδιασμό, την ωφέλεια και την απόδοση και άλλων παθητικών συστημάτων όπως δεξαμενών καθίζησης και τεχνητών αερόβιων και αναερόβιων υδροβιότοπων για την πρόσθετη κατεργασία της απορροής των ALDs.