

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

# ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΔΙΑΠΕΡΑΤΩΝ ΒΙΟΦΡΑΓΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σοφία Β. Παπαμάρκου

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2012



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

# ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΔΙΑΠΕΡΑΤΩΝ ΒΙΟΦΡΑΓΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σοφία Β. Παπαμάρκου

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 30/03/2012

Άνθιμος Ξενίδης, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π., Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.,

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2012

.....

Σοφία Β. Παπαμάρκου

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων-Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

Ηλεκτρολόγος Μηχανικός ΤΕ, MSc Heriot Watt

Copyright© Σοφία Β. Παπαμάρκου , 2012. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2011 – 2012 στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλλαν και βοήθησαν στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή κ. Άνθιμο Ξενίδη για την ανάθεση και επίβλεψη της παρούσας εργασίας. Η συνεχής και πολύτιμη βοήθειά του κατά τη συνολική διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συνέβαλαν στην επιτυχημένη ολοκλήρωσή της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής κ. Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. και κ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., για το χρόνο που διέθεσαν για την ανάγνωση της διπλωματικής μου εργασίας και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Πασπαλιάρη, Διευθυντή του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π., για την παροχή των υποδομών για την εκτέλεση και ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Μεταλλουργίας και ιδιαίτερα τις κ. Κατερίνα Βαξεβανίδου και κ. Μαρία Γρέγου.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή κ.Γεώργιο Φούρλαρη και τον Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη οι οποίοι μου επέτρεψαν να γνωρίσω καλύτερα και να ταξιδέψω στο μαγικό κόσμο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Το πιο θερμό ευχαριστώ, θα ήθελα να το πω στον κ. Γεώργιο Μπάρτζα, Δρ Μηχανικό Μεταλλείων Μεταλλουργών, μέλους του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών. Η βοήθειά του ήταν ανεκτίμητη τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο και χωρίς εκείνον η εργασία αυτή δε θα είχε έρθει σε πέρας. Φρόντιζε, να μου λύνει κάθε πιθανή και απίθανη απορία, όντας οπλισμένος πάντα με υπομονή. Τον ευχαριστώ πάρα πολύ. Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Βασίλη και Κατερίνα, οι οποίοι μου συμπαραστάθηκαν σε πολύ μεγάλο βαθμό, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος οφείλω να πω το μεγαλύτερο ευχαριστώ, στον άνθρωπο που με στήριξε περισσότερο από όλους, στο σύζυγό μου. Σε ευχαριστώ για την υπομονή, την κατανόηση και την αγάπη που μου παρείχες και με συγχωρείς για το άγχος που σου μετέδωσα, κυρίως κατά το τελευταίο στάδιο της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Σε ευχαριστώ που πίστεψες σε εμένα και έκανες και εμένα να πιστέψω στον εαυτό μου.....

#### Περίληψη

Η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού είναι το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει η μεταλλευτική βιομηχανία τις τελευταίες δεκαετίες. Οι αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού συνήθως συνδέονται με την παρουσία θειούχων ορυκτών στο κοίτασμα και επομένως και στα παραγόμενα απόβλητα που παράγονται, το οποίο οξειδώνονται απελευθερώνοντας οξύτητα, θειικά ανιόντα και βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή όπως Fe, Cu, Cd, Zn, Pb, As, Sb κλπ. Η εξυγίανση σε εν ενεργεία ορυχεία συνήθως αντιμετωπίζεται με τη χρήση συμβατικών τεχνικών όπως είναι η χημική οξείδωση και η εξουδετέρωση με αλκαλικά υλικά. Ωστόσο, οι ενεργές τεχνολογίες κατεργασίας συνήθως επιβαρύνονται από υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας. Η ανάπτυξη παθητικών συστημάτων για την επεξεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων, στηρίζεται στην αναγωγή των θειικών, την καταβύθιση θειούχων ενώσεων (σουλφιδίων) των μετάλλων και την παραγωγή αλκαλικότητας, παρουσιάζοντας ως εκ τούτου μια οικονομικότερη αποδοτικά εναλλακτική λύση για τη διαχείριση της ποιότητας των όξινων νερών. Η εργασία αυτή αναπτύσσει την απαραίτητη ερευνητική μεθοδολογία για την επί τόπου παθητική επεξεργασία των όξινων νερών που προέρχονται ως επί το πλείστον από ορυχεία εξόρυξης θειούχων ορυκτών.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα εφαρμογής παθητικών συστημάτων Ενεργών Διαπερατών Βιο-Φραγμών (ΕΔΒΦ) για την κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείων. Ως ενεργά υλικά εξετάστηκαν μίγματα ασβεστολίθου-πυριτικής άμμου και οργανικού άνθρακα (κοπριά αιγών, θρύμματα ξύλου και πυριτική άμμος). Πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές τρίμηνης διάρκειας σε στήλες που περιείχαν τα εξεταζόμενα ενεργά υλικά σε επαφή με διαλύματα όξινης απορροής και προσδιορίστηκαν οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των εν διαλύσει μετάλλων, των κατιόντων και θειικών, όπως επίσης και του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Επιπροσθέτως, εξετάσθηκαν λεπτομερώς οι κύριοι μηχανισμοί απορρύπανσης κατά μήκος της πειραματικής διάταξης. Πραγματοποιήθηκε επίσης γεωχημική μοντελοποίηση των διεργασιών, συμπεριλαμβανομένων

των αντιδράσεων μεταξύ των ενεργών υλικών, του ιοντικού φορτίου των βαρέων μετάλλων και των θειικών όπως επίσης των ιοντικών μετώπων αντίδρασης και προσδιορίστηκε η μείωση του πορώδους με χρήση του υπολογιστικού κώδικα προσδιορισμού χημικών μορφών/μεταφοράς μάζας PHREEQC-2 και της βάσης δεδομένων WATEQ4F.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές σε στήλες επιβεβαιώνουν ότι η αναγωγή του οργανικού άνθρακα και η διαλυτοποίηση της περιεχόμενης αλκαλικότητας αποτελούν τους δύο κύριους μηχανισμούς που ελέγχουν της ποιότητα των εκροών. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργό πληρωτικό μίγμα που περιέχει οργανικό άνθρακα βοηθά την ανάπτυξη των απαραίτητων θειοαναγωγικών βακτηρίων για την οξείδωση του οργανικού περιεχομένου και την επακόλουθη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Fe, Zn, Mn έως και 99,9%. Ωστόσο, ο οργανικός άνθρακας κρίνεται αναγκαίος για την υποστήριξη της βιολογικής ανάπτυξης και της μείωσης των θειικών ιόντων. Από την άλλη μεριά, τα μέτρια επίπεδα απομάκρυνσης του Cd, Cu, Al και (μέχρι 85%) στο αλκαλικό μίγμα αποδίδονται σε αντιδράσεις προσρόφησης και (συγ)καταβύθισης στην επιφάνεια του ασβεστόλιθου. Επιπλέον, η γεωχημική μοντελοποίηση, η επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων όπως επίσης και η μικροσκοπική ανάλυση των εξαντληθέντων ενεργών υλικών με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM / EDS) και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), επιβεβαίωσαν την εμφάνιση νεο-σχηματισθέντων και καταβυθιζόμενων φάσεων, αρχικά στην βάση του συστήματος των στηλών και στη συνέχεια σε όλο το μέτωπο της ενεργής ζώνης με αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση της δραστικότητας. Τα αποτελέσματα του αναλυτικού χαρακτηρισμού (SEM και FTIR) των εξαντληθέντων δειγμάτων επιβεβαίωσαν την παρουσία των δευτερογενών δυσδιάλυτων σουλφιδίων των μετάλλων, κυρίως Fe-S και Zn-S στα μίγματα που περιέχουν οργανικό άνθρακα. Η προσθήκη ασβεστόλιθου ως στάδιο προεπεξεργασίας σε συνδυασμό με τον οργανικό άνθρακα ενισχύουν σημαντικά την επεξεργασία της ΟΑΜ κατά τη διάρκεια των δοκιμών σε στήλες παρούσας εργασίας. Ωστόσο, μακροπρόθεσμη αξιολόγηση του της προτεινόμενου παθητικού συστήματος (ΕΔΒΦ) απαιτείται για τον βέλτιστο προσδιορισμό της αποδοτικότητας των πληρωτικών μιγμάτων.

#### Abstract

Water quality degradation is the foremost environmental issue faced by the mining industry. Negative impacts on water quality are commonly associated with unmitigated drainage emanating from sulfide-bearing mine waste deposits. These impacts stem from the liberation of acidity, sulfate, metals (e.g. Fe, Ni, Cu, Zn and Pb), and trace elements (e.g. Co, As, Cd and Sb) during the oxidation of sulfide minerals. Drainage at operational mines is commonly treated using techniques such as chemical oxidation and acid neutralization, which can succeed in achieving regulatory discharge guidelines. However, active treatment techniques are commonly burdened by high capital and operating costs. The development of passive technologies for treatment of mine drainage, which promote sulfate reduction, metal-sulfide precipitation and alkalinity production, therefore present a cost-effective alternative for managing mine drainage quality. This thesis describes laboratory evaluations of techniques for passive in situ treatment of acidic mine waters derived from gold mining.

Laboratory column experiments evaluated the treatment of acid mine drainage (AMD) with mixtures of limestone-silica sand and organic carbon (mixture of goat manure, woodchips and silica sand) for use in Permeable Reactive Biobarriers (PRBBs). Column pore water was sampled over a three-month period for concentrations of dissolved metals, major cations and sulfate, along with pH and redox measurements. The main removal mechanisms upon column profiles were also taken into account and discussed. Geochemical modeling of the removal processes, including interactions between alkaline and organic mixtures, heavy metal ions and sulphates, interpretation of the ionic profiles was carried out by using the speciation/mass transfer computer code PHREEQC-2 and the WATEQ4F database.

Results demonstrate that sulfide-mineral oxidation and carbonate dissolution are the primary influences on pore-water composition. More specifically, the reactive mixtures containing organic carbon supported growth of sulfatereducing bacteria (SRB) and facilitated removal of Fe, Zn, and Mn up to 99,9%. However, organic carbon was necessary to support SRB growth and sulfate reduction. Modest removal of Cd, Cu, and Al (up to 85%) in the alkaline mixture is attributed to sorption and (co)precipitation reactions at the limestone surface. Column profile measurements and modeling runs as well as microscopic analyses of the exhausted reactive materials with the use of Scanning electron microscopy (SEM/EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), also confirmed that new mineral phase formation and surface precipitation, initially occurred near the base of each column system and at later stages throughout the entire reactive mass. SEM and FTIR results confirmed the presence of secondary metal-sulfides, mainly Fe-S and Zn-S in mixtures containing organic carbon. The addition of limestone as pre-treatment stage to organic carbon enhanced AMD treatment over the duration of this experiment; however, long-term evaluation is required to identify optimal reactive mixtures.

# Πίνακας Περιεχομένων

| Πρόλογος-Ευχαριστίες  | i  |
|---|--|
| Περίληψη  | iii  |
| Abstract  | <b>v</b>   |
| Πίνακας περιεχομένων  | <b>vii</b>   |
| Κατάλογος Σχημάτων  | ix   |
| Κατάλογος Πινάκων   | xiii   |
| Ακρωνύμια   | xiv  |
| Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή   | 1  |
| 1.1 Κίνητρο και Υπόβαθρο  | 1  |
| 1.2 Σκοπός Εργασίας   | 3  |
| 1.3 Διάρθρωση και Περιεχόμενο Εργασίας  | 4  |
| Κεφάλαιο 2 Όξινη Απορροή Μεταλλείων   | 6  |
| 2.1 Εισαγωγή  | 6  |
| 2.2 Δημιουργία της ΟΑΜ  | 7  |
| 2.3 Αντιδράσεις εξουδετέρωσης – δημιουργίας οξύτητας  | 8  |
| 2.4 Μετανάστευση της ΟΑΜ – Φυσικοχημική δράση   | 12   |
| 2.5 Ποιοτικά χαρακτηριστικά όξινων νερών μεταλλείων μικτών θειού  | χων .14  |
|   |  |
| Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ   | 17   |
| <b>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</b>  | <b>17</b><br>17  |
| <b>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</b><br>3.1 Εισαγωγή<br>3.2 Προληπτικές μέθοδοι   | <b>17</b><br>17<br>17  |
| <b>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</b><br>3.1 Εισαγωγή<br>3.2 Προληπτικές μέθοδοι<br>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης  | <b>17</b><br>17<br>17<br>19  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> </ul>   | <b>17</b><br>17<br>17<br>19<br>20  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> </ul>   | <b>17</b><br>17<br>17<br>19<br>20<br>23  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> </ul> Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί   | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br><b>28</b>   |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> </ul>  | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> </ul>   | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> </ul>  | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>28<br>28  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> <li>4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ</li> </ul>  | 17<br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>31<br>33   |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> <li>4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.3 Βιο-ενεργά υλικά και εφαρμογές πεδίου</li> </ul>   | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>31<br>33<br>35                                    |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> <li>4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.3 Βιο-ενεργά υλικά και εφαρμογές πεδίου</li> </ul>   | 17<br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>31<br>33<br>35<br>38                                     |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> <li>4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.3 Βιο-ενεργά υλικά και εφαρμογές πεδίου</li> </ul>   | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>31<br>33<br>35<br>38<br>38                        |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> <li>4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.3 Βιο-ενεργά υλικά και εφαρμογές πεδίου</li> <li>Κεφάλαιο 5 Πληρωτικά Υλικά</li> <li>5.1 Εισαγωγή</li> </ul>   | <b>17</b><br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>31<br>33<br>35<br>38<br>38<br>38                  |
| <ul> <li>Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ</li> <li>3.1 Εισαγωγή</li> <li>3.2 Προληπτικές μέθοδοι</li> <li>3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης</li> <li>3.3.1 Ενεργητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>3.3.2 Παθητικά συστήματα</li> <li>Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί</li> <li>4.1 Εισαγωγή</li> <li>4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών</li> <li>4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ</li> <li>4.2.3 Βιο-ενεργά υλικά και εφαρμογές πεδίου</li> <li>Κεφάλαιο 5 Πληρωτικά Υλικά</li> <li>5.1 Εισαγωγή</li> <li>5.2 Χαρακτηρισμός πληρωτικών υλικών – Αναλυτικές Μέθοδοι</li> <li>5.3 Ασβεστόλιθος</li> </ul> | 17<br>17<br>17<br>19<br>20<br>23<br>28<br>28<br>28<br>31<br>33<br>35<br>38<br>38<br>38<br>38<br>38<br>38 |

| 5.3.2 Κοκκομετρική ανάλυση – Φυσικά χαρακτηριστικά                 | 41       |
|--|----------|
| 5.3.3 Ορυκτολογική και μικροσκοπική ανάλυση                        | 42       |
| 5.4 Κοπριά αιγών   | 44       |
| 5.4.1 Χημική ανάλυση   | 44       |
| 5.4.2 Μικροσκοπική ανάλυση   | 45       |
| Κεφάλαιο 6 Πειραματική διάταξη και Μέθοδοι                         |          |
| 6.1 Εισαγωγή   | 46       |
| 6.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης                                |          |
| 6.3 Σύσταση διαλύματος ΟΑΜ   | 51       |
| 6.4 Υδροδυναμικός χαρακτηρισμός πειραματικής διάταξης              |          |
| 6.5 Γεωχημική μοντελοποίηση  |          |
| Κεφάλαιο 7 Αποτελέσματα και Συζήτηση δοκιμών σε Στήλες             |          |
| 7.1 Εισαγωγή   |          |
| 7.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων                                       |          |
| 7.2.1 pH και δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh)                          |          |
| 7.2.2 Θειϊκά ιόντα (SO $_4^{-2}$ ) και αλκαλικότητα                | 64       |
| 7.2.3 Απομάκρυνση μετάλλων   | 67       |
| 7.2.3.1 Σίδηρος (Fe) και Αργίλιο (Al)                              | 67       |
| 7.2.3.2 Μαγγάνιο (Mn) και Ψευδάργυρος (Zn)                         | 73       |
| 7.2.3.3 Χαλκός (Cu) και Κάδμιο (Cd)                                |          |
| Κεφάλαιο 8 Αναλυτικός χαρακτηρισμός εξαντληθέντων δειγμάτυ<br>ΕΛΒΦ | υv<br>85 |
| 8.1 Εισανωνή   |          |
| 8.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM-EDS)                              |          |
| 8.3 Υπέουθοη Φασματοσκοπία (FTIR)                                  |          |
| 8.3.1 Γενικά   |          |
| 8.3.2 Ποιοτικός χαρακτηρισμός υποστρωμάτων                         |          |
| Κεφάλαιο 9 Γενικά Συμπεράσματα – Θέματα προς                       |          |
| περαιτέρω μελέτη   | 101      |
| Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία  | 106      |
| Ξενόγλωσση βιβλιογραφία  | 107      |

# Κατάλογος Σχημάτων

| <b>Σχήμα 3.1:</b> Αβιοτικές και βιολογικές τεχνικές περιορισμού και επεξεργασίας<br>των όξινων νερών20  |
|---|
| <b>Σχήμα 3.2:</b> Γραφική απεικόνιση συστήματος ταυτόχρονης αναγωγής και<br>παραγωγής αλκαλικότητας (RAPS)26  |
| <b>Σχήμα 4.1:</b> Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας ενός τυπικού Ενεργού<br>Διαπερατού Βιο-Φραγμού30   |
| <b>Σχήμα 4.2:</b> Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας συστημάτων α) συνεχούς<br>τάφρους και β) χοάνης-και-πύλης31  |
| <b>Σχήμα 5.1:</b> Κοκκομετρική ανάλυση ασβεστόλιθου41   |
| <b>Σχήμα 5.2:</b> Ακτινοδιάγραμμα ασβεστόλιθου42  |
| <b>Σχήμα 5.3:</b> α) Εικόνα μορφολογίας (τομή) ασβεστόλιθου από ηλεκτρονικό<br>μικροσκόπιο (SEM) (×70) και διαγράμματα σημειακών αναλύσεων σε αντίστοιχα<br>τεμαχίδια β) ασβεστίτη/CaCO <sub>3</sub> (θέση Α) και γ) δολομίτη/CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>(Θέση Β) |
| <b>Σχήμα 5.4:</b> Μορφολογία κοπριάς αιγών από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε<br>ελεύθερη επιφάνεια (SEM) (×1000)45   |
| <b>Σχήμα 6.1:</b> α) Γραφική απεικόνιση και β) Γενική άποψη πειραματικής<br>διάταξης)47   |
| <b>Σχήμα 7.1:</b> Πειραματικές τιμές pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh<br>στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του<br>αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει<br>των όγκων πόρων  |
| <b>Σχήμα 7.2:</b> Πειραματικές τιμές pH κατά μήκος των δύο εν σειρά<br>τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2)<br>υποστρώματος μετά από 1, 7, 14 και 21 όγκους πόρων   |
| <b>Σχήμα 7.3:</b> Πειραματικές τιμές pH κατά μήκος των δύο εν σειρά<br>τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2)<br>υποστρώματος μετά από 29 και 33 όγκους πόρων   |

| <b>Σχήμα 7.4:</b> Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης θειικών ιόντων (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) και εν<br>διαλύσει Ca στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών<br>του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος<br>συναρτήσει των όγκων πόρων |
|---|
| Σχήμα 7.5: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει σιδήρου (Fe)<br>στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του<br>αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει<br>των όγκων πόρων  |
| Σχήμα 7.6: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει σιδήρου (Fe)<br>κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού<br>(Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29<br>και 33 όγκους πόρων                                |
| Σχήμα 7.7: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει αργιλίου (AI)       στις         θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του       αλκαλικού         (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει       των όγκων         πόρων                |
| Σχήμα 7.8: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει αργιλίου (AI)<br>κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού<br>(Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29<br>και 33 όγκους πόρων                               |
| Σχήμα 7.9: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει μαγγανίου (Mn)<br>στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του<br>αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει<br>των όγκων πόρων  |
| <b>Σχήμα 7.10:</b> Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει μαγγανίου (Mn)<br>κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού<br>(Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29<br>και 33 όγκους πόρων                      |
| Σχήμα 7.11: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει ψευδαργύρου (Zn)<br>στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του<br>αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει<br>των όγκων πόρων   |

| <b>Σχήμα 7.12:</b> Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει ψευδαργύρου (Zn)<br>κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού<br>(Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29<br>και 33 όγκους πόρων  |
|---|
| Σχήμα 7.13: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει χαλκού (Cu)<br>στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του<br>αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει<br>των όγκων πόρων  |
| Σχήμα 7.14: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει χαλκού (Cu)<br>κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού<br>(Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29<br>και 33 όγκους πόρων80  |
| <b>Σχήμα 7.15:</b> Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει καδμίου (Cd)<br>στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του<br>αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει<br>των όγκων πόρων  |
| <b>Σχήμα 7.16:</b> Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει καδμίου (Cd)<br>κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού<br>(Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29<br>και 33 όγκους πόρων  |
| Σχήμα 8.1: Εικόνες μορφολογίας (τομές) τεμαχιδίων αλκαλικού<br>υποστρώματος (ασβεστόλιθου) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×2000)<br>και διαγράμματα σημειακών αναλύσεων EDS σε αντίστοιχα σημεία που<br>επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό πρισματικών κρυστάλλων γύψου α) κάθετα<br>και β) οριζόντια |
| Σχήμα 8.2: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης και σημειακές αναλύσεις των εξαντληθέντων δειγμάτων του αλκαλικού υποστρώματος της  |

| Σχήμα 8.3: Εικόνα μορφολογίας (τομή) τεμαχιδίων οργανικού υποστρώματος<br>από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×850) και διάγραμμα σημειακής<br>ανάλυσης EDS που επιβεβαιώνει τον σχηματισμό της φάσης                              |
|---|
| <b>Σχήμα 8.4:</b> Εικόνα μορφολογίας (τομή) τεμαχιδίων οργανικού υποστρώματος<br>από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×1500) και διάγραμμα σημειακής<br>ανάλυσης EDS που επιβεβαιώνει τον σχηματισμό της σφαιροειδούς φάσης<br>Zn-S |
| <b>Σχήμα 8.5:</b> Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι<br>περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή   |
| <b>Σχήμα 8.6:</b> Απεικόνιση συνηθέστερων λειτουργικών ομάδων ανά εύρος<br>περιοχών απορρόφησης στα φάσματα FTIR93  |
| Σχήμα 8.7: Φάσματα απορρόφησης αλκαλικού υποστρώματος (Στήλη 1)<br>που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος  |
| Σχήμα 8.8: Χαρακτηριστικό ίχνος απορρόφησης ασβεστίτη (CaCO <sub>3</sub> )<br>στα δείγματα του αλκαλικού υποστρώματος που ελήφθησαν πριν και<br>μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος  |
| <b>Σχήμα 8.9:</b> Φάσματα απορρόφησης οργανικού υποστρώματος (Στήλη 2)<br>που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος97   |
| <b>Σχήμα 8.10:</b> Χαρακτηριστικά ίχνη απορρόφησης στα δείγματα του οργανικού υποστρώματος (Στήλη 2) που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος για τις λειτουργικές ομάδες α) S=O και β) S-O              |
| <b>Σχήμα 9.1:</b> Γραφική απεικόνιση μηχανισμών απομάκρυνσης ρύπων στην παρούσα εργασία με χρήση αλκαλικού υποστρώματος   |
| <b>Σχήμα 9.2:</b> Γραφική απεικόνιση μηχανισμών απομάκρυνσης ρύπων στην παρούσα εργασία με χρήση οργανικού υποστρώματος   |

# Κατάλογος Πινάκων

| Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά όξινων νερών μεταλλείων μικτών θειούχων και<br>ανθρακωρυχείων  | 15 |
|--|----|
| Πίνακας 4.1: Σύνοψη κυριότερων εφαρμογών συστημάτων ΕΔΒΦ στο<br>εργαστήριο και στο πεδίο για την επεξεργασία της όξινης απορροής από |    |
| μεταλλεία μικτών θειούχων  | 37 |
| <b>Πίνακας 5.1:</b> Χημική σύσταση ασβεστόλιθου (κ.β)  | 40 |
| Πίνακας 5.2: Χημική ανάλυση ασβεστόλιθου ως προς τα περιεχόμενα  |    |
| ιχνοστοιχεία   | 41 |
| Πίνακας 5.3: Φυσικά χαρακτηριστικά ασβεστόλιθου  | 42 |
| <b>Πίνακας 5.4:</b> Χημική σύσταση κοπριάς αιγών (κ.β)   | 44 |
| <b>Πίνακας 5.5:</b> Χημική ανάλυση κοπριάς αιγών ως προς τα περιεχόμενα  |    |
| ιχνοστοιχεία   | 45 |
| Πίνακας 6.1: Σύσταση πληρωτικών μιγμάτων στις δύο στήλες   | 49 |
| Πίνακας 6.2: Σύσταση συνθετικών διαλυμάτων ΟΑΜ χρυσού και  |    |
| περιβαλλοντικά όρια διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων  | 52 |
| Πίνακας 6.3: Συγκριτική αξιολόγηση τυπικών συστάσεων όξινων νερών  |    |
| μεταλλείων χρυσού από διάφορα μικτά θειούχα ορυκτά   | 53 |
| Πίνακας 6.4: Υδροδυναμικά και φυσικά χαρακτηριστικά των δύο  |    |
| εργαστηριακών στηλών και της συνολικής πειραματικής διάταξης   | 55 |
| Πίνακας 8.1: Αποτελέσματα ταυτοποίησης των κυριότερων δεσμών   |    |
| (λειτουργικές ομάδες) στα φάσματα απορρόφησης του οργανικού  |    |
| υποστρώματος πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος   | 98 |

#### Ακρωνύμια

ΟΑΜ: Όξινη Απορροή Μεταλλείων

ΕΔΒΦ: Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί

ΕΔΦ: Ενεργοί Διαπερατοί Φραγμοί

**RAPS:** Reducing and Alkalinity Producing System (Σύστημα αναγωγής και παραγωγής αλκαλικότητας

PRB: Permeable Reactive Barrier (Ενεργοί Διαπερατοί Φραγμοί)

SRB: Sulphate Reducing Bacteria

**AAS:** Atomic Absorption Spectroscopy

EDS: Energy Dispersive System

FTIR: Fourier Transformer Infrared Spectroscopy

# Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

## 1.1 Κίνητρο και Υπόβαθρο

Αφετηρία των αναζητήσεων της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η εκτεταμένη και διαρκής ρύπανση εδαφών, επιφανειακών και υπογείων υδάτων από την ανεξέλεγκτη διάθεση στερεών και υγρών αποβλήτων από μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες. Τα μείζονα περιβαλλοντικά ζητήματα που πηγάζουν από το συγκεκριμένο είδος υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτινων πόρων, της ελλιπούς ή ακόμα και ανορθόδοξης αντιμετώπισης τους από την πολιτεία αλλά και της έντονης οικονομικής ύφεσης στην παρούσα χρονική περίοδο είναι θέματα αλληλένδετα που απαιτούν, περισσότερο από κάθε άλλη στιγμή, συστηματική ερευνητική προσέγγιση με σκοπό την σωστή λήψη μέτρων και μελλοντικών αποφάσεων.

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων προκαλείται από τις απορροές που παράγονται λόγω της οξείδωσης των υπολειπόμενων θειούχων φάσεων παρουσία νερού, οξυγόνου και βακτηρίων. Μέχρι σήμερα, αποτελεί το σημαντικότερο και πιο επίμονο περιβαλλοντικό πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει διεθνώς η μεταλλευτική βιομηχανία, φαινόμενο ευρέως γνωστό με τον όρο «Όξινη Απορροή Μεταλλείων (OAM)». Οι εκροές αυτές χαρακτηρίζονται σε πολλές περιπτώσεις από χαμηλό pH και περιέχουν ένα σημαντικό αριθμό ιόντων βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών συστατικών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως π.χ. θειικών ενώσεων κ.λπ. Σύμφωνα με πρόσφατη ερευνητική εργασία εκτιμάται ότι πάνω από 4500 km ποταμών και αρδευτικών καναλιών έχουν ρυπανθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση από τους ρύπους που παράγονται εξαιτίας της όξινης απορροής μεταλλείων (Younger, 2002). Σε χώρες που παράγουν χρυσό και επεξεργάζονται εν γένει μικτά

θειούχα μεταλλεύματα, το φαινόμενο της ΟΑΜ είναι γνωστό τα τελευταία 300 χρόνια. Αν και οι άμεσες επιπτώσεις της όξινης απορροής μεταλλείων στον άνθρωπο είναι συνήθως περιορισμένες, ωστόσο η διασπορά βαρέων μετάλλων και άλλων επικίνδυνων χημικών ουσιών αποτελεί μια διαρκή απειλή για το υδατικό περιβάλλον και το έδαφος. Παραδείγματα έντονης ρύπανσης από μεταλλευτικές δραστηριότητες εκμετάλλευσης θειούχων κοιτασμάτων και χρυσού έχουν καταγραφεί σε ολόκληρο τον πλανήτη με πιο χαρακτηριστικά αυτά των περιοχών Aznalcóllar στην Ισπανία (1998) και Baia Mare στην Ρουμανία (2000). Και στις δύο περιπτώσεις, εκτεταμένη ρύπανση παραποτάμιων συστημάτων και καλλιεργήσιμων εκτάσεων με τεράστιες οικονομικές επιπτώσεις παρουσιάστηκαν από αστοχία των φραγμάτων τελμάτων.

Οι κοινές συμβατικές μέθοδοι για την πρόληψη και καθαρισμό της όξινης απορροής μεταλλείων περιλαμβάνουν την παρεμπόδιση της επαφής του νερού σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων και την αποτροπή οξείδωσης των θειούχων ορυκτών ή/και την επεξεργασία (καθαρισμό) των όξινων εκχυλισμάτων (Benner et al., 1997). Η πιο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων νερών είναι της άντλησης και επεξεργασίας (pump-and-treat) σύμφωνα με την οποία τα υπόγεια νερά αντλούνται με σύστημα γεωτρήσεων, στην συνέχεια οδηγούνται σε μονάδα επεξεργασίας για την απορρύπανσή τους και τέλος επανατροφοδοτούνται στον υδροφόρο ορίζοντα από άλλες γεωτρήσεις (Richardson and Nicklow, 2002). Αν και η παραπάνω μέθοδος θεωρείται υψηλής απόδοσης, χαρακτηρίζεται από υψηλό λειτουργικό κόστος και την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων μεταλλοφόρου ιλύος η οποία εφόσον δεν υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία ή δεν αποτεθεί σε ειδικούς χώρους ταφής συνεχίζει να αποτελεί ρυπαντικό φορτίο λόγω της υψηλής εκχυλισιμότητας των περιεχομένων σε αυτές τοξικών στοιχείων.

Μια σύγχρονη, πολλά υποσχόμενη και σχετικά χαμηλού κόστους εναλλακτική τεχνολογία, περιλαμβάνει την κατασκευή, εγκατάσταση και λειτουργία των Ενεργών Διαπερατών Βιο-Φραγμών (ΕΔΒΦ). Οι φραγμοί πληρούνται με κατάλληλα οργανικά υλικά, τα οποία ρυθμίζουν το pH του συστήματος και προκαλούν την απομάκρυνση των ρύπων μέσω της

οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος, η οποία στην συνέχεια οδηγεί στην καταβύθιση αδιάλυτων θειούχων ενώσεων. Μεταξύ των κυριοτέρων πλεονεκτημάτων εφαρμογής των ΕΔΒΦ συγκαταλέγονται το χαμηλό λειτουργικό κόστος, η αυξημένη ευελιξία απορρύπανσης μεγάλου εύρους ρύπων κατά τη λειτουργία και ο εύκολος τρόπος κατασκευής. Ο σχεδιασμός λειτουργίας των ΕΔΒΦ που στοχεύουν σε απομάκρυνση ρύπων από διάφορα υγρά απόβλητα στο πεδίο στηρίζεται κυρίως στην βελτιστοποίηση της αποδοτικότητάς τους στο εργαστήριο.

## 1.2 Σκοπός Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δυνατότητας χρήσης των Ενεργών Διαπερατών ΒιοΦραγμών ως εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας των όξινων νερών από μεταλλεία μεικτών θειούχων. Στόχος της προτεινόμενης μεθόδου είναι η εξουδετέρωση των όξινων νερών μεταλλείων και η απομάκρυνση των διαλελυμένων μετάλλων, Fe, Zn, Mn, Cu, κ.α. σε μορφή αδιάλυτων ενώσεων, που κατακρατούνται στο οργανικό υπόστρωμα.

Η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην χρήση μηδενικού κόστους οργανικών υλικών όπως είναι απορρίμματα κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων (κοπριά αιγών) και απορρίμματα επεξεργασίας ξύλου (θρύμματα ξύλου) με κοινό χαρακτηριστικό τους την παραγωγή τους σε μεγάλες ποσότητες, την εύκολη διαθεσιμότητα, την απόθεση στο έδαφος και επομένως την εν δυνάμει επιβάρυνση που μπορούν να αποφέρουν στο ευρύτερο περιβάλλον. Για την βέλτιστη απόδοση του ΕΔΒΦ στο εργαστήριο και με βάση την πρότερη εμπειρία του Εργ. Μεταλλουργίας σε ανάλογα θέματα (Μπάρτζας, 2007), επιλέχθηκε η χρήση ασβεστόλιθου λατομείου στο σύστημα που μελετήθηκε, με σκοπό την προ-επεξεργασία του εισερχόμενου όξινου ρυπαντικού φορτίου. Η νέα αυτή τεχνική, βρίσκεται ακόμη στα στάδια ανάπτυξής της γεγονός που καθιστά την περαιτέρω διερεύνησή της, ιδιαίτερα ελκυστική.

Η εφαρμογή της τεχνολογίας των ΕΔΒΦ στο πεδίο προϋποθέτει πλήρη κατανόηση της ενεργής δράσης των πληρωτικών υλικών σε όσο το δυνατόν πραγματικές συνθήκες. Ο βέλτιστος προσδιορισμός της γεωχημικής και

υδραυλικής συμπεριφοράς των φραγμών αυτών καθορίζει σημαντικά την διάρκεια ζωής/λειτουργίας τους. Η εκτέλεση εργαστηριακών πειραμάτων σε καθορισμένη χρονική και χωρική σειρά, η ταυτόχρονη χρήση ειδικών λογισμικών και η προσομοίωση των πειραματικών δοκιμών αποτελούν την βάση για την προεπιλογή της τεχνολογίας των ΕΔΒΦ από τον μηχανικό και την περαιτέρω μελέτη τους σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Με βάση τα παραπάνω, η παρούσα Διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη των παρακάτω κρίσιμων ζητημάτων:

- Συγκριτική μελέτη/αξιολόγηση της αποδοτικότητας χρήσης των δύο υποστρωμάτων (αλκαλικού και οργανικού) που εφαρμόσθηκαν εν σειρά σε πειράματα σε στήλες. Προσδιορισμός των σημαντικότερων φυσικοχημικών παραμέτρων (μέτωπο αντίδρασης) που καθορίζουν γεωχημική συμπεριφορά ενός ΕΔΒΦ και πως αυτές επηρεάζουν την διάρκεια ζωής του.
- Πλήρης αναλυτικός χαρακτηρισμός των «εξαντληθέντων» υλικών με χρήση αντίστοιχων τεχνικών (SEM-EDS, FTIR) και χρήση γεωχημικής προσομοίωσης (PHREEQC-2) για τον προσδιορισμό των νέοσχηματιζόμενων φάσεων και την σε βάθος μελέτη των μηχανισμών απομάκρυνσης των ρύπων.
- Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των ΕΔΒΦ να απορρυπάνουν όξινα νερά από μεταλλεία μικτών θειούχων υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, ΟΑΜ και ρυπασμένων υπόγειων νερών.

## 1.3 Διάρθρωση και Περιεχόμενο Εργασίας

Το υπόλοιπο μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας χωρίζεται σε δύο βασικές ενότητες που καταλαμβάνουν τα Κεφάλαια (2-4) και (5-9), αντίστοιχα. Συγκεκριμένα:

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά στις γενικές αρχές της Όξινης Απορροής Μεταλλείων, με σκοπό να δώσει στον αναγνώστη την γενική εικόνα του περιβαλλοντικού προβλήματος. Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται οι υπάρχουσες συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας όξινων εκχυλισμάτων ενώ στο Κεφάλαιο 4 πραγματοποιείται λεπτομερής περιγραφή της τεχνολογίας των Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών και παρουσιάζονται οι κυριότερες εφαρμογές τους στο εργαστήριο και στο πεδίο.

Στο κεφάλαιο 5 γίνεται πλήρης φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ενεργών μιγμάτων (αλκαλικό και οργανικό υπόστρωμα) που πληρώνουν το σύστημα ΕΔΒΦ που μελετήθηκε με βάση την κοκκομετρία, την χημική, μικροσκοπική και ορυκτολογική ανάλυση.

Το σύνολο των εργασιών της πειραματικής διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε στη εργασία αυτή, αλλά και η εκτίμηση άλλων παραμέτρων για τον βέλτιστο σχεδιασμό παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα κυριότερα αποτελέσματα της απομάκρυνσης όξινων νερών από μεταλλεία μικτών θειούχων σε δοκιμές σε στήλες υπό την επίδραση του ρυθμού ροής των ρυπασμένων διαλυμάτων. Στα πλαίσια των πειραματικών αυτών έγινε αναλυτική μελέτη του μετώπου αντίδρασης και της ποιότητας των εκροών σε όλο το μήκος της πειραματικής διάταξης. Γεωχημική μοντελοποίηση των αντιδράσεων (διεργασιών) που έλαβαν χώρα στο σύστημα ΕΔΒΦ έγινε με χρήση του γεωχημικού κώδικα PHREEQC-2.

Στο Κεφάλαιο 8 πραγματοποιείται λεπτομερής ορυκτολογική ανάλυση (SEM-EDS, FTIR) των εξαντληθέντων υλικών μετά το πέρας των δοκιμών σε στήλες για τον προσδιορισμό των νέο-σχηματιζόμενων φάσεων και την σε βάθος μελέτη των μηχανισμών απομάκρυνσης των ρύπων.

Τέλος, σύνοψη των κυριοτέρων συμπερασμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας και κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 9.

# Κεφάλαιο 2 Όξινη Απορροή Μεταλλείων

## 2.1 Εισαγωγή

Η ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών από μεταλλευτικά υγρά απόβλητα αποτελεί το σημαντικότερο και πιο επίμονο περιβαλλοντικό πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει διεθνώς η μεταλλευτική βιομηχανία, φαινόμενο ευρέως γνωστό με τον όρο «Όξινη Απορροή Μεταλλείων (OAM)» (Κούρτης, 2007; Μπάρτζας, 2007). Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από την εκμετάλλευση μεταλλείων μικτών θειούχων ορυκτών χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH (1,5-3,5) και υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ιόντων, με αποτέλεσμα να προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση, σε περίπτωση που έλθει σε επαφή με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή με εδάφη.

Το φαινόμενο της ΟΑΜ αποτελεί μία από τις πιο ολέθριες μορφές ρύπανσης στον κόσμο και είναι ευρέως αποδεκτή ως υπεύθυνη για πλήθος σοβαρών και υψηλού κόστους περιβαλλοντικών και κοινωνικο-οικονομικών επιπτώσεων (Halberg, 2010). Μολονότι είναι δύσκολο να εκτιμηθεί ο παγκόσμιος περιβαλλοντικό αποτύπωμα της ΟΑΜ, υπολογίζεται ότι μόνο στο Ηνωμένο Βασίλειο, περισσότερα από 12.000 χιλιόμετρα των υδάτων της έχουν υποστεί περιβαλλοντική επιβάρυνση από το φαινόμενο της ΟΑΜ. Μια κριτική εξέταση του περιβαλλοντικού αυτού φαινομένου, δείχνει σαφώς την μακροπρόθεσμη απειλή της ρύπανσης που μπορεί να προκαλέσει στο περιβάλλον που ασκείται, με την παραγωγή της ΟΑΜ να συνεχίζει για πολλά χρόνια, δεκαετίες ή ακόμη και αιώνες, μετά το πέρας λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων, εξόρυξης. Οι αντιδράσεις δημιουργίας της ΟΑΜ είναι αυτοκαταλυόμενες και συνεπώς, όταν αρχίσουν, είναι πολύ δύσκολο να ανασταλούν. Τα όξινα νερά των μεταλλείων περιλαμβάνουν απορροές από: α) Υπόγειες στοές μεταλλείων, β) Επιφανειακές εκσκαφές μεταλλείων, γ) Χώρους απόθεσης μεταλλευτικών απορριμμάτων, όπως σωροί στείρων και χώροι απόθεσης τελμάτων εμπλουτισμού και δ) Χώρους προσωρινής ή μόνιμης απόθεσης συμπυκνωμάτων εμπλουτισμού. Η ποιότητα της απορροής που προκύπτει από υπόγεια μεταλλεία μικτών θειούχων, εξαρτάται από το ισοζύγιο των περιεχόμενων ορυκτών που παράγουν οξύτητα (θειούχα) σε σχέση με τα αλκαλικά (ανθρακικά) τα οποία την καταναλώνουν. Γενικά σχηματισμοί πλούσιοι σε θειούχα ορυκτά και φτωχοί σε αλκαλικά αναμένεται να παράγουν όξινες απορροές.

Το στοιχείο όμως που καθιστά σημαντικό το φαινόμενο της ΟΑΜ είναι το γεγονός ότι το ποσοστό των θειούχων ορυκτών που συμμετέχει στη δημιουργία, εξάπλωση και διατήρησή του είναι συνήθως πολύ μικρό σε σχέση με τον συνολικό όγκο του μεταλλεύματος ή του μεταλλευτικού απορρίμματος. Έτσι προκειμένου να εκτιμηθεί το είδος αλλά και η ποσότητα του παραγόμενου ρυπαντικού φορτίου με την πάροδο του χρόνου, θα πρέπει να διερευνηθούν αρχικά ποια είναι εκείνα τα ορυκτά που συνεισφέρουν στη δημιουργία της ΟΑΜ.

## 2.2 Δημιουργία της ΟΑΜ

Η όξινη απορροή μεταλλείων (OAM) είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων και αποβλήτων, όταν αυτά εκτίθενται στη συνδυασμένη δράση του νερού και του οξυγόνου μετά την μεταλλευτική και μεταλλουργική κατεργασία τους (Κομνίτσας και Ξενίδης, 2001; Μπάρτζας, 2007).

Η δημιουργία της ΟΑΜ είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν:

 Παραγωγή θειικού οξέος, εξαιτίας της οξείδωσης των θειούχων ορυκτών που περιέχονται στα μεταλλεύματα και στα στερεά απόβλητα από τη συνδυασμένη δράση οξυγόνου και νερού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες και η ταχύτητά τους επιταχύνεται από τη δράση τυχόν υπαρχόντων βακτηρίων. Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξυ-υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού (δυναμικό εξουδετέρωσης) να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα (δυναμικό εξουδετέρωσης) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Πάντως θεωρείται πιθανόν, ακόμη και στην περίπτωση αυτή, να παράγεται τοπικά όξινη απορροή από κάποια τμήματα ενός αποβλήτου ή στείρου εκμετάλλευσης, στα οποία υπερτερούν οι θειούχες ενώσεις (hot spots).

## 2.3 Αντιδράσεις εξουδετέρωσης-δημιουργίας οξύτητας

Η οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων [σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>), πυροτίτης (FeS) και χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>)] λαμβάνει χώρα δια μέσου μιας πολύπλοκης σειράς αντιδράσεων που περιλαμβάνουν άμεσους, έμμεσους και βακτηριακά ελεγχόμενους μηχανισμούς. Μερικές αντιδράσεις οξείδωσης έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας, ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων.

Οι αντιδράσεις αυτές περιγράφονται καλύτερα από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (FeS<sub>2</sub>) και του αρσενοπυρίτη (FeAsS) τα οποία αποτελούν τα βασικά ορυκτά που έχουν τη δυνατότητα να παράγουν OAM. Και τα δύο ορυκτά θεωρούνται συνήθως ως σταθερά και αδιάλυτα, όταν δεν έρχονται σε επαφή με τον αέρα και το νερό. Εξαιτίας όμως της μεταλλευτικής δραστηριότητας εκτίθενται στους ανωτέρω παράγοντες και διαλυτοποιούνται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (άμεση χημική οξείδωση – πρώτο στάδιο):

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$
 (2.1)

$$2FeAsS + \frac{13}{2}O_2 + \frac{3H_2O}{2} \rightarrow 2Fe^{2+} + \frac{2SO_4^{2-}}{4} + \frac{2H_3AsO_4}{4}$$
(2.2)

Οι παραπάνω αντιδράσεις παράγουν οξύτητα με αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του pH ενώ είναι δυνατόν να λάβουν χώρα και σε μη

Κεφάλαιο 2° : Όξινη Απορροή Μεταλλείων

διαταραγμένους γεωλογικούς σχηματισμούς αλλά με πολύ χαμηλό ρυθμό, έτσι ώστε η οξύτητα που παράγεται να εξουδετερώνεται τελικά από τη φυσική ρυθμιστική δράση του νερού. Η παρουσία όμως των θειούχων ορυκτών στην επιφάνεια πολλαπλασιάζει την παραγωγή οξύτητας σε επίπεδα που δεν είναι δυνατόν να εξουδετερωθούν, και ως εκ τούτου παράγονται όξινα νερά.

Αν το περιβάλλον είναι ιδιαίτερα οξειδωτικό, ο δισθενής σίδηρος (Fe<sup>2+</sup>) οξειδώνεται περαιτέρω σε τρισθενή (Fe<sup>3+</sup>) με κατανάλωση μέρους των παραχθέντων υδρογονοκατιόντων σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$Fe^{2+} + 1/4 O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2 H_2 O$$
 (2.3)

Η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε αβιοτικές συνθήκες λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια ανάλογα με την τιμή του pH:

Για τιμές pH μεγαλύτερες του 4.5, η αντίδραση οξείδωσης (αντίδραση 2.3) είναι δευτέρας τάξεως ως προς τη ενεργότητα των υδροξυλιόντων (OH<sup>-</sup>), όπως δίδεται από την εξίσωση:

$$-\frac{d[Fe^{2^{+}}]}{dt} = k \cdot [Fe^{2^{+}}] \cdot [OH^{-}]^{2} \cdot [O_{2}]$$
(2.4)

όπου  $k=8\times 10^{13} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  σε 25°C.

Όταν οι τιμές του pH στα διαλύματα είναι μεταξύ 2.3 και 3.5, ο τρισθενής σίδηρος υδρολύεται και καταβυθίζεται ως υδροξείδιο με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας (απελευθέρωση υδρογονοκατιόντων).

$$Fe^{3+} + 3H_20 \rightarrow Fe(0H)_3(s) + 3H^+$$
 (2.5)

Επιπλέον, ο Fe<sup>3+</sup> που παράγεται από την αντίδραση οξείδωσης (αντίδραση 2.3) μπορεί να οξειδώσει έμμεσα τον σιδηροπυρίτη και τον αρσενοπυρίτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$
 (2.6)

$$2FeAsS + 6O_2 + 2Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow 4Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H_3AsO_4 + 2H^+ (2.7)$$

Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν το δεύτερο στάδιο της έμμεσης οξείδωσης του τρισθενούς σιδήρου που έχει προκύψει από τα προηγούμενα στάδια. Μάλιστα, ο παραγόμενος δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή σύμφωνα με την αντίδραση οξείδωσης (αντίδραση 2.3), με αποτέλεσμα να συνεχίζεται περαιτέρω η οξείδωση του σιδηροπυρίτη (αυτοκαταλυόμενη αντίδραση).

Στην αντίδραση 2.2, το As ως πεντασθενές βρίσκεται στη δυσδιάλυτη μορφή του H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> το οποίο στην πράξη είναι μερικώς ιονισμένο H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Η έμμεση ή άμεση οξείδωση του αρσενοπυρίτη προκαλεί την παραγωγή τρισθενούς αρσενικού, ως HAsO<sub>2</sub> ή AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Σε pH>3 καταβυθίζεται αρσενικικός σίδηρος, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, ή βασικός θειικός σίδηρος:

$$2H_3AsO_4 + 2Fe^{3+} \rightarrow 2FeAsO_4 + 6H^+$$
 (2.8)

$$Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Fe(OH)(SO_4)(s) + 2H_2O$$
 (2.9)

$$6Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2H[Fe(SO_4)_2 \cdot Fe(OH)_3](s) + 10H^+$$
 (2.10)

Σε περιοχές χαμηλού pH, η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να επιταχυνθεί κατά μερικές τάξεις μεγέθους (10 έως 100 φορές) από τη δράση βακτηρίων (Evangelou and Zhang, 1995). Η βακτηριακή οξείδωση του αρσενοπυρίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική σε τιμές pH μικρότερες του 4. Τα βακτήρια με τη σημαντικότερη δράση ανήκουν στα γένη *Thiobacillus* ή *Leptospirilium*. Το γένος *Thiobacillus περιλαμβάνει το είδος Thiobacillus Ferrooxidans*, που είναι ο συνηθέστερος μικροοργανισμός που συμμετέχει στην οξείδωση των θειούχων ενώσεων και είναι ικανός να οξειδώσει Fe<sup>2+</sup>, *S* και θειούχες ενώσεις, καθώς και άλλες ανόργανες ενώσεις του θείου σε θειϊκές. Το είδος *Thiobacillus Thiooxidans* απαντάται επίσης συχνά. Μπορεί να οξειδώσει το στοιχειακό θείο σε θειϊκά ιόντα, αλλά, σε αντίθεση με το είδος *Thiobacillus Ferrooxidans*, δεν μπορεί να οξειδώσει Fe<sup>2+</sup>. Το γένος *Leptospirillium* περιλαμβάνει το είδος *Leptospirillium Ferrooxidans*, *το* οποίο συμμετέχει συνήθως σε κοινές καλλιέργειες με το *Thiobacillus Ferrooxidans*. Τα παραπάνω γένη βακτηρίων είναι συνήθως ενεργά σε pH 1.4-4 και θερμοκρασίες 5-35°C, με βέλτιστες συνθήκες pH=2 και θερμοκρασία 30-35°C (Kleinman and Erickson, 1983; Ledin and Pedersen, 1996).

Τέλος, για τιμές pH μικρότερες από 3.5, η αντίδραση οξείδωσης (αντίδραση 2.3) είναι ανεξάρτητη από το pH όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k \cdot [Fe^{2+}] \cdot [O_2]$$
 (2.11)

όπου k=1×10<sup>-7</sup> atm<sup>-1</sup>⋅min<sup>-1</sup> σε 25°C.

Ο σιδηροπυρίτης είναι συνήθως το κυριότερο θειούχο ορυκτό, το οποίο με την οξείδωσή του προκαλεί την παραγωγή των μεγαλύτερων ποσοτήτων όξινης απορροής. Τα άλλα θειούχα ορυκτά, τα οποία συνεισφέρουν στη δημιουργία OAM, είναι τα θειούχα ορυκτά δισθενών μετάλλων (MeS, όπου Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni), τα οποία οξειδώνονται έμμεσα ή άμεσα με τη δράση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου προς τα αντίστοιχα θειϊκά ιόντα:

$$MeS(s) + O_2(aq) \to Me^{2+} + SO_4^{2-}$$
 (2.12)

$$MeS(s) + 2Fe^{3+} + 3/2O_2(aq) + H_2O \rightarrow Me^{2+} + 2Fe^{2+} + 2H^+ + SO_4^{2-}$$
 (2.13)

Οι παραπάνω αντιδράσεις δεν δημιουργούν οξύτητα (τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται από την αντίδραση (2.13) καταναλώνονται σύμφωνα με την αντίδραση (2.3) και παράγουν Fe<sup>3+</sup>, εκτός και αν υδρολυθούν τα ιόντα Me<sup>2+</sup>:

$$Me^{2+} + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_2(s) + 2H^+$$
 (2.14)

Η διαλυτότητα των ιόντων Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> και Ni<sup>2+</sup> είναι υψηλή στην περιοχή pH 4.5-7, συνεπώς τα ιόντα αυτά δεν αναμένεται να υδρολυθούν σε μεγάλο βαθμό για να παράγουν οξύτητα. Συνεισφέρουν όμως σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης της προκύπτουσας απορροής σε βαρέα μέταλλα. Ο Cu<sup>2+</sup>

καταβυθίζεται ως Cu(OH)<sub>2</sub> σε pH 5-6 παράγοντας οξύτητα, ενώ ο Pb θα σχηματίσει την αδιάλυτη ένωση PbSO<sub>4</sub>.

## 2.4 Μετανάστευση της ΟΑΜ – Φυσικοχημική δράση

Τα όξινα διαλύματα, τα οποία παράγονται στο μικροπεριβάλλον των κόκκων των θειούχων ορυκτών, σύντομα αρχίζουν να μεταναστεύουν. Ουσιαστικά, η έννοια της ΟΑΜ αναφέρεται σε διαλύματα (όξινα νερά), τα οποία μεταναστεύουν από την πηγή παραγωγής τους και στην πορεία τους συμμετέχουν σε ένα σημαντικό αριθμό χημικών και *φυσικοχημικών αντιδράσεων* με το περιβάλλον οικοσύστημα. Για την καλύτερη κατανόηση αυτή της συμπεριφοράς των όξινων νερών κατά την κίνησή τους εντός των υδροφόρων στρωμάτων και εδαφών είναι επίσης απαραίτητη η γνώση των *υδραυλικών αρχών* και των σχετικών μηχανισμών μεταφοράς τους.

Μολονότι, το μέγεθος της επίδρασης της ΟΑΜ στην ποιότητα των εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων νερών δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα (Herbert, 1994), ωστόσο οι συνέπειες είναι ιδιαίτερα ορατές όταν προκληθεί ρύπανση. Η σημαντικότερη συνέπεια της μετανάστευσης της ΟΑΜ είναι οι χημικές αντιδράσεις που προκαλούνται εξαιτίας της αύξησης του pH λόγω της αραίωσης της ΟΑΜ, η οποία οφείλεται στην ανάμιξη με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης, που λαμβάνουν χώρα, όταν η όξινη απορροή έλθει σε επαφή με αλκαλικά πετρώματα. Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης προκαλούν καταβύθιση μιας σειράς ενώσεων, όπως γύψου (αντίδραση 2.15), υδροξειδίων των μετάλλων, όπως Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> και Cd(OH)<sub>2</sub>, καθώς και οξυ-υδροξειδίων, FeOOH, βασικών θειϊκών ενώσεων όπως ζαροσίτες (εξίσωση 2.16) και αρσενικικών αλάτων (εξίσωση 2.17).

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$$
 (2.15)

$$3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 7H_2O \to (H_3O)Fe_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6(s) + 5H^+$$
 (2.16)

$$2H_3AsO_4(aq) + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow 2FeAsO_4 \cdot 2H_2O(s) + 6H^+(aq)$$
 (2.17)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα εξουδετέρωσης αποτελεί ο ασβεστίτης που αντιδρά σύμφωνα με την παρακάτω τυπική αντίδραση:

$$CaCO_{3}(s) + 2H^{+} \rightarrow Ca^{2+} + H_{2}CO_{3}(aq)$$
 (2.18)

Το ασθενές και ασταθές ανθρακικό οξύ, που παράγεται από την αντίδραση (2.18), διασπάται σε CO<sub>2</sub>(aq) και ιόντα HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Η κατανομή των ιόντων αυτών είναι συνάρτηση του pH. Σε τιμές pH 7-10 συνήθως παράγεται HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ενώ σε pH μικρότερο του 6 παράγεται CO<sub>2</sub>. Συνεπώς, οι αντιδράσεις διάσπασης μπορούν να διατυπωθούν όπως στη συνέχεια:

$$H_2CO_3(aq) \to H^+ + HCO_3^- \quad (pH > 6.4)$$
 (2.19)

$$H_2CO_3(aq) \to H_2O + CO_2 \quad (pH < 6.4)$$
 (2.20)

Εάν συνδυασθούν οι αντιδράσεις (2.18), (2.19) και (2.20), τότε θα προκύψουν οι καθαρές αντιδράσεις εξουδετέρωσης παρουσία CaCO<sub>3</sub>:

$$CaCO_{3}(s) + 2H^{+} \rightarrow Ca^{2+} + H_{2}O + CO_{2} \quad (pH < 6.4)$$
 (2.21)

$$CaCO_{3}(s) + H^{+} \rightarrow Ca^{2+} + HCO_{3}^{-} \quad (pH > 6.4)$$
 (2.22)

Από τις αντιδράσεις αυτές αποδεικνύεται ότι απαιτείται διπλάσια ποσότητα ασβεστίτη για να εξουδετερωθεί ένα όξινο διάλυμα μέχρι τελικό pH>6.4, σε σχέση με την εξουδετέρωσή του έως την ελαφρώς όξινη περιοχή (pH<6.4). Κατά τον ίδιο τρόπο, τα αλουμινοπυριτικά ορυκτά, όπως για παράδειγμα οι καλιούχοι άστριοι, υπόκεινται στις παρακάτω αντιδράσεις:

$$4H^{+} + KAlSiO_{3}O_{8}(s) + 4H_{2}O \rightarrow K^{+} + Al^{3+} + 3H_{4}SiO_{4} \quad (pH < 4.5)$$
 (2.23)

$$H^{+} + KAlSiO_{3}O_{8}(s) + 7H_{2}O \rightarrow K^{+} + Al(OH)_{3} + 3H_{4}SiO_{4} \quad (pH > 6)$$
 (2.24)

Άλλα φαινόμενα, τα οποία παρατηρούνται κατά μήκος των οδών μεταφοράς των διαλυμάτων της ΟΑΜ, είναι:

- Προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια των κόκκων διαφόρων αργιλικών ορυκτών των εδαφών και υδροξειδίων του σιδήρου ή ζαροσιτών, που παράγονται επί τόπου κατά την εξουδετέρωση των διαλυμάτων της OAM.
- Αντιδράσεις ιοντο-εναλλαγής.
- Συμπλοκοποίηση των μετάλλων με οργανικές ενώσεις των εδαφών.
- Καταβύθιση αδιάλυτων θειούχων ενώσεων, όταν τα ελεύθερα ιόντα των διαλυμάτων έλθουν σε επαφή με ιόντα S<sup>2-</sup>, τα οποία παράγονται από τη δράση θειϊκοαναγωγικών βακτηρίων στις ρίζες SO4<sup>2-</sup> σε αναγωγικές συνθήκες.

Επιπλέον, τα όξινα διαλύματα, τα οποία παράγονται στους πόρους των αποβλήτων, μπορούν να μεταναστεύσουν προς την επιφάνεια των περιοχών διάθεσής τους εξαιτίας τριχοειδών φαινομένων. Στην περίπτωση εξάτμισης του νερού λαμβάνει χώρα καταβύθιση των περιεχομένων αλάτων στην επιφάνεια των αποβλήτων (υδροξείδια σιδήρου, ζαροσίτης, αλουνίτης, γύψος κ.λπ.).

# 2.5 Ποιοτικά χαρακτηριστικά όξινων νερών μεταλλείων μικτών θειούχων

Η χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικών όξινων νερών από διάφορα μεταλλεία μικτών θειούχων και ανθρακωρυχείων στη Ευρώπη αλλά και την Αμερική παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 (Wolkersdorfer and Bowel, 2004; 2005a,b; Κούρτης 2007). Στον ίδιο Πίνακα δίδονται προς σύγκριση τα ισχύοντα περιβαλλοντικά όρια στην Ευρωπαϊκή Ένωση για το πόσιμο νερό και το νερό που προορίζεται για αρδευτικούς σκοπούς.

| ۸/۸                             | Τοποθεσία                                    | ~ <b>L</b>  | SO4 <sup>2-</sup>   | Fe   | Fe <sup>2+</sup> | Zn   | Mn   | AI   | Pb          | Cu   |
|---------------------------------|--|-------------|---------------------|------|------------------|------|------|------|-------------|------|
| AA                              | 1011002010                                   | рп          | Συγκέντρωση σε mg/L |      |                  |      |      |      |             |      |
| 1                               | Otravaara,<br>Φινλανδία                      | 2,7         | -                   | 3,4  | -                | 42   | 386  | 2480 | -           | 7,6  |
| 2                               | Sverdrupdyen,<br>Σουηδία                     | 2,7         | 1077                | 179  | -                | 1,3  | 3,2  | 27,5 | -           | 0,17 |
| 1                               | Westmore county,<br>Pensylvania,<br>Н.П.А    | 3,02        | 2075                | 227  | 146              | -    | 36   | 49   | -           | -    |
| 2                               | Big Five Tunnel,<br>Springs Idaho,<br>H.Π.A. | 2,98        | 1700                | 43,3 | -                | 9,2  | 30,3 | 4,36 | 0,02        | 0,60 |
| 4                               | Cwm Rheidol,<br>Wales<br>Μ. Βρετανία         | 2,8         | 640                 | -    | -                | 54   | -    | 17,1 | -           | 0,1  |
| 6                               | Kjoli<br>Νορβηγία                            | 2,72        | 1564                | 248  | -                | 1,1  | -    | -    | -           | 25,5 |
| 7                               | Lokken<br>Νορβηγία                           | 2,71        | 1671                | 210  | -                | 131  | -    | 20,1 | -           | 35,6 |
| 9                               | Killikgdal<br>Νορβηγία                       | 2,7         | 26500               | 3680 | -                | 5640 | -    | 885  | -           | 574  |
| 10                              | Wheal Jane<br>Μ. Βρετανία                    | 3,4         | 400                 | 290  | 250              | 132  | 8,0  | 27,0 | -           | 1,2  |
| 11                              | King's mine<br>Νορβηγία                      | 2,75        | 668                 | 172  | -                | 25,4 | 0,78 | 22,5 | -           | 15,8 |
| 12                              | Pary's mine, Wales<br>Μ. Βρετανία            | 2,5         | 1550                | 650  | 650              | 60   | 10   | 70   | -           | 40   |
| 20                              | Μεταλλεία<br>Στρατωνίου,<br>Ελλάδα           | 2,6         | 1900                | 200  | -                | 90   | 70   | -    | 4,3         | 2,08 |
| Όριο πόσιμου νερού* 6,5-<br>8,5 |  | 250         | 0,2                 | 0,2  | 5,0              | 0,05 | 0,2  | 0,05 | 0,1-<br>3,0 |      |
| Όριο επιφανειακών<br>νερών**    |  | 5,5-<br>9,0 | -                   | 1,0  | 1,0              | 5,0  | 1,0  | -    | 0,05        | 1,0  |
| Ĩ                               | Οριο νερού για<br>άρδευση***                 | 6,8-<br>8,0 | -                   | 5,0  | 5,0              | 2,0  | 0,2  | 5,0  | 5,0         | 0,2  |

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά όξινων νερών μεταλλείων μικτών θειούχων και ανθρακωρυχείων

\* К.Ү.А. А5/288/86 ФЕК 53, тоµ. В 20/2/86

\*\* Κατηγορίας Α3, Προοριζόμενα για πόση, Κ.Υ.Α. 46399/1352, ΦΕΚ 438Β/86, DIR 75/440/EOK \*\*\* κατά Ayers και Westcot (FAO, 1985)

Από τα παραπάνω στοιχεία γίνεται φανερό το σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που σχετίζεται με την εκμετάλλευση μεταλλείων μικτών θειούχων. Οι συγκεντρώσεις σε βαρέα και τοξικά μέταλλα που καταγράφονται σε αντίστοιχες απορροές μικτών θειούχων μεταλλείων είναι σε ακραίες περιπτώσεις μέχρι και 2000 φορές υψηλότερες από τα περιβαλλοντικά όρια για το πόσιμο νερό ή το νερό άρδευσης. Με δεδομένο το γεγονός ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι αποδέκτες αυτών των νερών είναι υπόγειοι υδροφορείς και επιφανειακά ρέματα που είναι δυνατό να αποτελούν πηγή παροχής πόσιμου ύδατος για χρήση από τον άνθρωπο, η επεξεργασία τους καθίσταται μονόδρομος με γνώμονα τόσο τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας όσο και την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος.

# Κεφάλαιο 3 Μέθοδοι επεξεργασίας ΟΑΜ

## 3.1 Εισαγωγή

Κύριο μέλημα, όσον αφορά την αντιμετώπιση της ΟΑΜ, είναι πρωτίστως η αποφυγή μετανάστευσής της σε περιοχές που δεν έχουν ρυπανθεί και δευτερευόντως ο περιορισμός της σε περιοχές όσο το δυνατόν πλησιέστερα της πηγής ρύπανσης. Λαμβάνοντας υπόψη τις μεγάλες ποσότητες των μεταλλευτικών αποβλήτων που παράγουν οξύτητα αλλά και το γεγονός ότι αυτά παραμένουν συνεχώς ενεργά για μεγάλα χρονικά διαστήματα, η αντιμετώπισή της ΟΑΜ είναι εξαιρετικά δύσκολη και δαπανηρή. Ο πιο βέλτιστος τρόπος αντιμετώπισής της ΟΑΜ θεωρείται ότι είναι ο συνδυασμός τριών διαφορετικών τύπων μεθόδων ελέγχου της: Προληπτικές μέθοδοι, μέθοδοι περιορισμού επέκτασής της και διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης (Hutchison and Ellison, 1992; Evangelou, 1995).

#### 3.2 Προληπτικές μέθοδοι

Με βάση το αξίωμα ότι "η πρόληψη είναι καλύτερη από την θεραπεία", η χρήση προληπτικών τεχνικών είναι προτιμητέα. Οι τεχνικές αυτές καλούνται προληπτικές ή πρωτογενείς και κυρίως στοχεύουν στην αναστολή των αντιδράσεων οξείδωσης ή/και στον έλεγχο παραμέτρων όπως pH, θερμοκρασία, δράση βακτηρίων και στη μείωση της ενεργής επιφάνειας των θειούχων ορυκτών που επηρεάζουν την κινητική των αντιδράσεων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ελεγχόμενη απομόνωση των αποβλήτων σε κατάλληλες περιοχές ώστε να αποκλεισθεί η επαφή τους με το οξυγόνο ή/και το νερό, παράγοντες οι οποίοι συντελούν στη διαλυτοποίηση των τοξικών συστατικών και στη μεταφορά τους στο περιβάλλον. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν κυρίως εφαρμογή υδατικών και ξηρών καλυμμάτων, προσθήκη αλκαλικών υλικών, μικροεγκλωβισμό, χρήση βακτηριοκτόνων και θα περιγραφούν παρακάτω εν συντομία.

Α) Υδατικά καλύμματα. Η χρήση υδατικών καλυμμάτων βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε απορρίμματα εκμετάλλευσης και εμπλουτισμού, καθώς και σε επιφανειακά και υπόγεια μεταλλευτικά έργα (Li et al., 1997). Με τη τεχνική αυτή διατηρείται πάντοτε ένα στρώμα νερού υπεράνω του στρώματος των στερεών αποβλήτων με απώτερο σκοπό την εμπόδιση της μεταφοράς οξυγόνου καθώς και την προστασία τους από την δράση του αέρα. Τα τελευταία χρόνια βελτιώθηκε η λειτουργία των υδατικών καλυμμάτων με την τοποθέτηση ενός οργανικού στρώματος ή ιζήματος στη διεπιφάνεια αποβλήτων ως φυσική φραγή για το οξυγόνο και το νερό. Τα καλύμματα αυτά κατασκευάζονται συνήθως από συμπιεσμένη άργιλο ή από συνδυασμό συνθετικών υλικών και αργίλου παρά το γεγονός η αποδοτικότητά τους μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά (ρηγματώσεις, κατακρήμνιση) ιδιαίτερα σε περιοχές με έντονη υγρασία και ξηρασία.

**Β) Προσθήκη αλκαλικών υλικών.** Η προσθήκη αλκαλικών υλικών αποτελεί μια ιδιαίτερα αποδοτική μέθοδο για την αδρανοποίηση αποβλήτων εμπλουτισμού ή στείρων εκμετάλλευσης. Η μέθοδος αυτή στοχεύει στη διατήρηση του pH του νερού των πόρων σε υψηλές τιμές, έτσι ώστε να ανασταλεί η περαιτέρω οξείδωση των αποβλήτων. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αλκαλικά πρόσθετο είναι ο ασβεστόλιθος (CaCO<sub>3</sub>), λόγω της διαθεσιμότητάς του σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος. Άλλα πρόσθετα είναι η άσβεστος (CaO) και η σβησμένη άσβεστος Ca(OH)<sub>2</sub>, που είναι πιο αποτελεσματικά αλλά έχουν υψηλότερο κόστος. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί βιομηχανικά απορρίμματα που περιέχουν αλκαλικότητα, όπως ιπτάμενη τέφρα από σταθμούς καύσης λιθάνθρακα ή λιγνίτη, καθώς και αλκαλικά μεταλλευτικά απορρίμματα ή στείρα και διάφορες σκωρίες μεταλλουργικών εργοστασίων (steel slag, kiln dust).

<u>Γ) Μικροεγκλωβισμός.</u> Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη εφαρμογή βρίσκει ο μικροεγκλωβισμός (micro encapsulation) των θειούχων ορυκτών με ταυτόχρονη χρήση φωσφορικών αλάτων και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στην περίπτωση αυτή, όπως περιγράφει ο Evangelou (2001), το υπεροξείδιο
οξειδώνει τον σιδηροπυρίτη σχηματίζοντας Fe(OH)<sub>3</sub>. Στην συνέχεια ο παραγόμενος τρισθενής σίδηρος αντιδρά με τα φωσφορικά άλατα σχηματίζοντας τελικά ένα αδιαπέραστο κάλυμμα φωσφορικού σιδήρου "εγκλωβίζοντας" έτσι τους μεμονωμένους κόκκους του σιδηροπυρίτη μέσα στην μάζα του αποβλήτου.

Δ) Βακτηριοκτόνα. Τέλος, μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί πολλές εργαστηριακές και πιλοτικές δοκιμές με χρήση βακτηριοκτόνων, σκοπεύοντας στην δημιουργία ενός τοξικού για τα βακτήρια περιβάλλοντος ώστε να ανασταλεί η δράση τους. Τα βακτηριοκτόνα χρησιμοποιούνται σε μορφή σκόνης η οποία αναμιγνύεται με νερό και ακολούθως ψεκάζονται πάνω στα απορρίμματα. Ως βακτηριοκτόνα έχουν χρησιμοποιηθεί αντιβιοτικά, ανιονικά τασιενεργά και συντηρητικά τροφίμων.

### 3.3 Μέθοδοι περιορισμού – Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης

Η εφαρμογή (δευτερογενών) μεθόδων περιορισμού αποτελεί τη μόνη εναλλακτική λύση αντιμετώπισης της OAM, όταν δεν είναι πλήρως εφικτή η αποφυγή γένεσής της (Κοντόπουλος, 1998). Οι μέθοδοι αυτές στοχεύουν στην αποφυγή ή περιορισμό της μετανάστευσης της OAM από την πηγή προς το περιβάλλον. Σε μερικές περιπτώσεις, στοχεύουν μόνο στην κατακράτηση των τοξικών συστατικών της OAM (κυρίως βαρέων μετάλλων), ενώ το απορρυπασμένο διάλυμα αφήνεται να μετακινηθεί ελεύθερα. Με βάση τη λογική αυτή, ο όρος ¨περιορισμός¨ αναφέρεται στη μείωση του τοξικού φορτίου των βαρέων μετάλλων των υγρών αποβλήτων και όχι στη μείωση του όγκου τους.

Όταν και η χρήση των μεθόδων περιορισμού δεν είναι αποτελεσματική, τότε η εφαρμογή τριτογενών διορθωτικών μεθόδων επέμβασης αποτελεί το τελευταίο στάδιο αντιμετώπισης των επιπτώσεων της OAM. Οι κατασταλτικές αυτές μέθοδοι στοχεύουν στην συλλογή και επεξεργασία των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Σύμφωνα με τους Johnson and Hallberg, (2005), ο περιορισμός και η επεξεργασία των παραγόμενων υγρών αποβλήτων της OAM μπορεί να πραγματοποιηθεί *αβιοτικά* ή *βιολογικά*, είτε με χρήση ενεργητικών συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συνεχή χημική επεξεργασία, είτε με χρήση παθητικών συστημάτων, τα οποία, αν σχεδιαστούν σωστά, λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να απαιτείται ουσιαστικός έλεγχος (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Αβιοτικές και βιολογικές τεχνικές περιορισμού και επεξεργασίας των όξινων νερών

#### 3.3.1 Ενεργητικά συστήματα

Η εφαρμογή ενεργητικών μεθόδων στοχεύει στην απομάκρυνση των τοξικών συστατικών της ΟΑΜ, ώστε να προκύψει ένα υγρό απόβλητο που ικανοποιεί τις προδιαγραφές απόρριψης στο περιβάλλον. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνότερα, στοχεύει στην εξουδετέρωση της ΟΑΜ με προσθήκη βάσεων, προκαλώντας έτσι αύξηση του pH και τελικά καταβύθιση των βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροξειδίων. Εάν στο διάλυμα υπάρχει δισθενής σίδηρος, τότε απαιτείται αερισμός του πολφού, ώστε να οξειδωθεί ο δισθενής σίδηρος προς τρισθενή (εξίσωση 2.3), επειδή, όπως είναι γνωστό τα

τις αντίστοιχες ενώσεις του δισθενούς σιδήρου. Τα πιο κοινά αντιδραστήρια εξουδετέρωσης είναι CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> και CaCO<sub>3</sub>, με το τελευταίο να παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη ικανότητα εξουδετέρωσης. Συνήθως ο λειοτριβημένος ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται στο στάδιο προεπεξεργασίας, κυρίως σε χαμηλές τιμές του pH (<4), ενώ η δράση του με την πάροδο του χρόνου μπορεί να επιβραδυνθεί από την καταβύθιση γύψου και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, ενώσεις οι οποίες επικαλύπτουν την επιφάνειά του και προκαλούν μερική παθητικοποίηση. Η τεχνολογία αυτή, η οποία εφαρμόζεται ευρύτατα στα περισσότερα μεταλλεία και σε άλλες βιομηχανικές μονάδες, οδηγεί στην παραγωγή «ζελατινώδους» πολφού με μεγάλο όγκο και χαμηλή πυκνότητα, ο οποίος περιέχει 2-4 % στερεά. Τροποποιήσεις της βασικής μεθόδου περιλαμβάνουν ανακύκλωση της ιλύος σε ειδικούς αντιδραστήρες με ασβέστη. Το παραγόμενο υλικό περιέχει περίπου 20 % στερεά, ενώ συνήθως πραγματοποιείται περαιτέρω συμπύκνωση του σε 50 % με χρήση φιλτρόπρεσσας (Coulton et al., 2003). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της «παραγωγής ιλύος με υψηλή πυκνότητα» (high density sludge process) σε εργοστασιακές μονάδες είναι το σημαντικά χαμηλότερο κόστος διάθεσης και αποθήκευσης του τελικού προϊόντος (Orava et al., 1995).

Η καταβύθιση θειούχων ενώσεων των μετάλλων από όξινα διαλύματα θεωρείται ως μια εναλλακτική μέθοδος καθαρισμού τους, σε σχέση με την καταβύθιση των μεταλλικών ιόντων υπό μορφή υδροξειδίων. Οι θειούχες ενώσεις χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλότερες διαλυτότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα υδροξείδια. Συνεπώς, η διεργασία αυτή μπορεί να μειώσει τις συγκεντρώσεις των διαλελυμένων μετάλλων στα διαλύματα σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα. Η καταβύθιση ιόντων των δισθενών μετάλλων (όπως Fe, Zn ή Cu) με χρήση υδροθείου περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:

$$Me^{2+} + H_2S \leftrightarrow MeS(s) + 2H^+$$
 (3.1)

Η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων σε ισορροπία εξαρτάται από τη διαλυτότητα (k<sub>sp</sub>) των προκυπτουσών θειούχων ενώσεων, MeS:

$$k_{sp} = [Me^{2+}] \times [S^{2-}]$$
(3.2)

Τα στοιχεία, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από όξινα διαλύματα υπό μορφή θειούχων ενώσεων είναι Cu, Zn, Cd, As, Ni, Fe, Pb και Sb, ενώ το Al μπορεί να απομακρυνθεί μόνο ως υδροξείδιο. Σε αρκετές περιπτώσεις εξετάζεται και η πιθανότητα ανάκτησης μεταλλικών αξιών από την παραγόμενη ιλύ. Η καταβύθιση των θειούχων ενώσεων λαμβάνει χώρα συνήθως παρουσία H<sub>2</sub>S αλλά και παρουσία Na<sub>2</sub>S και CaS. Το H<sub>2</sub>S μπορεί να παραχθεί με χημικά μέσα ενώ σε διαλύματα που περιέχουν θειικά ιόντα μπορεί να παραχθεί και βιοχημικά. Αυτό μπορεί να γίνει με αναγωγή των θειικών ιόντων υπό αναερόβιες συνθήκες με τα θειοαναγωγικά βακτήρια (*Sulphate Reducing Bacteria (SRB*)) παρουσία οργανικής ύλης ως θρεπτικού μέσου. Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2H_2CO_3$$
 (3.3)

Η ένωση CH<sub>2</sub>O χρησιμοποιείται για την περιγραφή οργανικού υλικού (π.χ. γλυκόζη C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) όπως αυτή προκύπτει με χρήση φωτοσυνθετικών μικροοργανισμών:

$$6HCO_{3}^{-}(aq) + 6H_{2}O \to C_{6}H_{12}O_{6} + 6O_{2} + 6OH^{-}$$
(3.4)

Οι αντιδράσεις αυτές παράγουν αλκαλικότητα, ενώ το παραγόμενο υδρόθειο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καταβύθιση των θειούχων ενώσεων (εξίσωση 3.1).

Τα πιο συνήθη θειοαναγωγικά βακτήρια είναι τα είδη Desulfovibrio vulgaris, Desulfomonas pigra, Desulfotomaculum και Desulfobacter postgatei. Ως θρεπτικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα οργανικά υλικά, όπως ιλύς βιολογικού καθαρισμού, οργανικά αντιδραστήρια, όπως μεθανόλη, αιθανόλη, ζάχαρη και άλλα, καθώς και ανόργανα αέρια, όπως διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Οι ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη των βακτηρίων αυτών είναι η ύπαρξη χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής σε ουδέτερη περιοχή pH.

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η θειοαναγωγική μέθοδος με SRB έχει εφαρμοστεί με μεγάλη απόδοση (>99 %) σε εκχυλίσματα ΟΑΜ με ιδιαίτερα

χαμηλό pH (2.6) σε πιλοτική μονάδα μεταλλείων χαλκού στην πολιτεία Utah των Η.Π.Α (Boonstra et al., 1999).

#### 3.3.2 Παθητικά συστήματα

Η παθητική επεξεργασία της ΟΑΜ σε τεχνητούς υγρότοπους (constructed wetlands) αποτελεί μια εναλλακτική και αποτελεσματική μέθοδο. Συγκρινόμενη με τις ενεργητικές μεθόδους σε εργοστασιακές μονάδες, η επεξεργασία συνήθως παθητική απαιτεί μεγάλες εκτάσεις αλλά χαρακτηρίζεται κυρίως από μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και αντιδραστηρίων και από εξαιρετικά χαμηλό κόστος συντήρησης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο κατά τη διάρκεια λειτουργίας όσο και μετά το πέρας της λειτουργίας ενός μεταλλείου, εφόσον συνεχίζεται η παραγωγή όξινης απορροής.

Οι σύγχρονοι υγρότοποι σχεδιάζονται ως ξεχωριστές μονάδες που τοποθετούνται σε σειρά, με καθεμιά να υπηρετεί μια συγκεκριμένη λειτουργία. Αυτές οι μονάδες ταξινομούνται σε ανοξικές ασβεστολιθικές τάφρους (Anoxic Limestone Drains), αερόβιους και αναερόβιους υγρότοπους.

**Ανοξικές ασβεστολιθικές τάφροι (anoxic limestone drains)**: Όπως είναι γνωστό, η ροή όξινων υδάτων (pH<6) πάνω από ένα στρώμα ασβεστολίθου προσφέρει στο διάλυμα αλκαλικότητα και οδηγεί σε αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 7, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CaCO_{3}(s) + H^{+} \rightarrow Ca^{2+} + HCO_{3}^{-}$$
 (3.5)

Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά για την επεξεργασία όξινων νερών από τους Turner και McCoy, (1990). Περιλαμβάνουν την κατασκευή ενός αγωγού με ασβεστολιθικό υπόστρωμα, ο οποίος συνήθως απομονώνεται από το περιβάλλον με την κατασκευή ενός αργιλικού καλύμματος σημαντικού πάχους. Σε αρκετές περιπτώσεις, μεταξύ του αγωγού με το ασβεστολιθικό υπόστρωμα και του αργιλικού καλύμματος τοποθετείται πλαστική μεμβράνη με σκοπό την απομόνωση του αγωγού και την πλήρη αποφυγή εισροής ατμοσφαιρικού οξυγόνου και νερού. Οι τυπικές διαστάσεις ενός τέτοιου αγωγού είναι περίπου 1.5 m ύψος και 30 m μήκος.

Τα ανοξικά ασβεστολιθικά συστήματα χρησιμοποιούνται ως στάδιο προεπεξεργασίας της ΟΑΜ πριν αυτά οδηγηθούν σε αερόβιους και αναερόβιους υγρότοπους. Η ΟΑΜ πριν από την έκθεσή της στην ατμόσφαιρα, χαρακτηρίζεται συνήθως από χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου και υψηλή συγκέντρωση ιόντων δισθενούς σιδήρου. Η ροή των αποβλήτων αυτών δια ανοξικών ασβεστολιθικών τάφρων μέσου τους παρέχει σημαντική αλκαλικότητα, η οποία συχνά ανέρχεται σε 250 mg/L (Kleinmann et al., 1998). Η αποτελεσματικότητα των στεγανών ασβεστολιθικών συστημάτων μειώνεται, στις περιπτώσεις κατά τις οποίες τα υγρά απόβλητα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις τρισθενών ιόντων σιδήρου, αλουμινίου και διαλελυμένου οξυγόνου. Η παρουσία των μεταλλικών αυτών ιόντων προκαλεί καταβύθιση υδροξειδίων των αντιστοίχων μετάλλων λόγω της επαφής των διαλυμάτων με τον ασβεστόλιθο, με αποτέλεσμα αυτός να επικαλύπτεται από τα παραγόμενα ιζήματα (armouring) και να αναστέλλεται σημαντικά η δράση του. Για τους λόγους αυτούς είναι προτιμότερο η όξινη απορροή, η οποία προέρχεται από υπόγεια μεταλλευτικά έργα, να διοχετεύεται σε στεγανά ασβεστολιθικά συστήματα, πριν έλθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

**Αερόβιοι υγρότοποι (aerobic wetlands)**: Οι αερόβιοι υγρότοποι αποτελούν συστήματα, τα οποία επεξεργάζονται επιφανειακές ροές υγρών αποβλήτων, που χαρακτηρίζονται από καθαρή αλκαλικότητα. Μοιάζουν με τους φυσικούς υγρότοπους και αποτελούνται από διάφορα τμήματα, τα οποία ονομάζονται "λεκάνες". Ο πυθμένας τους αποτελείται από υλικά (φυσικά ή συνθετικά), τα οποία χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή διαπερατότητα, ώστε να αποφεύγονται διαρροές εκχυλισμάτων προς τα υπόγεια νερά. Το υπόστρωμά τους είναι συνήθως εδαφικό υλικό, το οποίο υποστηρίζει την ανάπτυξη βλάστησης. Το νερό, το οποίο ρέει σε κάθε λεκάνη χαρακτηρίζεται από μικρό βάθος (10-50 cm).

Σε ένα αερόβιο υγρότοπο, ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή (εξίσωση 2.2) είτε σε υψηλές περιοχές pH με ταχείς ρυθμούς είτε σε χαμηλές περιοχές pH με βραδύτερους ρυθμούς, οι οποίοι όμως μπορούν να επιταχυνθούν λόγω της βακτηριακής δράσης. Η υδρόλυση (εξίσωση 2.4), που ακολουθεί, προκαλεί την καταβύθιση υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου υπό μορφή οργανικής ιλύος, η οποία καλύπτει το υπόστρωμα. Η συνολική αντίδραση καταβύθισης μπορεί να γραφεί ως:

$$Fe^{2+} + 5/2H_2O + 1/2O_2(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 2H^+$$
 (3.6)

Η παραγόμενη οξύτητα από την υδρόλυση του σιδήρου εξουδετερώνεται, στην περίπτωση που το διάλυμα περιέχει αλκαλικότητα και το pH διατηρείται στην περιοχή 5.5-6.5, επιταχύνοντας έτσι την καταβύθιση του σιδήρου και άλλων στοιχείων, όπως το μαγγάνιο. Το αρσενικό, το οποίο βρίσκεται κυρίως με την πεντασθενή μορφή του (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) στα όξινα νερά, απομακρύνεται προσροφούμενο στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου ή καταβυθίζεται ως σκοροδίτης (FeAsO<sub>4</sub>).

Τροποποιήσεις της βασικής μεθόδου αποτελούν οι αντιδραστήρες οξείδωσης-υδρόλυσης σιδήρου με χρήση βακτηρίων (Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, Sulfobacillus L-15). Στην βιβλιογραφία έχουν παρατηρηθεί πολύ υψηλοί ρυθμοί οξείδωσης του σιδήρου (μέχρι 3.3 g/L/h) σε αντιδραστήρες οξείδωσης-υδρόλυσης σιδήρου με χρήση βακτηρίων Novel Mesophilic Gram-Positive και Acidithiobacillus ferrooxidans (Yahya and Johnson, 2002; Long et al., 2003).

Αναερόβιοι υγρότοποι (Anaerobic wetlands): Οι αναερόβιοι υγρότοποι κατασκευάζονται όπως και οι αερόβιοι, με τη διαφορά ότι στον πυθμένα των λεκανών αποτίθεται ένα παχύ στρώμα οργανικού υλικού (30-45 cm). Το στρώμα αυτό συνήθως δημιουργείται με χρήση φθηνών φυσικών οργανικών υλικών, όπως παραπροϊόντα επεξεργασίας μανιταριών, κόπρανα αλόγων και αγελάδων, δέματα σανού, τύρφη, πριονίδια και φλοίδες ξύλου. Το οργανικό στρώμα χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών και την επιτάχυνση της χημικής και βακτηριακής παραγωγής αλκαλικότητας (με τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων), με σκοπό να εξουδετερωθεί η περιεχόμενη οξύτητα των υγρών αποβλήτων. Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες δεν παράγεται επαρκής αλκαλικότητα απαιτείται προσθήκη ασβεστόλιθου. Oı αναερόβιοι υγρότοποι χρησιμοποιούνται για τηv επεξεργασία υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένου οξυγόνου, τρισθενούς σιδήρου και αλουμινίου και οξύτητα που

υπερβαίνει τα 300 mg/L CaCO<sub>3</sub>. Η ροή των υγρών αποβλήτων διοχετεύεται δια μέσου του οργανικού υλικού ώστε η όλη διεργασία να λαμβάνει χώρα σε αναερόβιες συνθήκες.

Τροποποιήσεις της βασικής μεθόδου περιλαμβάνουν συστήματα αναγωγής και παραγωγής αλκαλικότητας (Reducing and Alkalinity Producing System) (Younger et al., 2003). Στο σύστημα αυτό (RAPS), η ροή των υγρών αποβλήτων και κυρίως της όξινης απορροής μεταλλείων πραγματοποιείται δια μέσου δύο διαφορετικών στρωμάτων (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Γραφική απεικόνιση συστήματος ταυτόχρονης αναγωγής και παραγωγής αλκαλικότητας (RAPS)

Το πρώτο στρώμα αποτελείται από οργανική ύλη (όπου απομακρύνεται το διαλελυμένο οξυγόνο και πραγματοποιείται η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου) ενώ ο πυθμένας αποτελείται από συσσωματώματα ασβεστόλιθου (όπου παράγεται επαρκής αλκαλικότητα). Συνήθως, μετά από ένα σύστημα RAPS ακολουθεί μια δεξαμενή καταβύθισης ή/και ένας αερόβιος υγρότοπος για την καταβύθιση και κατακράτηση των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου.

Ενεργοί διαπερατοί φραγμοί (Permeamble Reactive Barriers): Η κίνηση των όξινων διαλυμάτων με υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων προς τον υδροφόρο ορίζοντα είναι δυνατόν να αναχαιτισθεί αλλά και να απορρυπανθεί μερικώς ή ολικώς, με την χρήση ενεργών διαπερατών φραγμών (ΕΔΦ, Permeable Reactive Barriers). Η κατασκευή των συστημάτων αυτών περιλαμβάνει την διάνοιξη μιας τάφρου κάθετα στην ροή του υπογείου νερού όπου τοποθετείται το «ενεργό» διαπερατό-πληρωτικό υλικό (συνήθως μίγμα οργανικών υλικών ή συσσωματωμένου ασβεστόλιθου). Η βιολογική επεξεργασία της όξινης απορροής στα ΕΔΦ, με την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων, επιτυγχάνεται κυρίως δια μέσου των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο περιεχόμενο ενεργό υλικό. Οι αναγωγικές αυτές αντιδράσεις παράγουν αλκαλικότητα στην μάζα του ΕΔΦ και απομακρύνουν (καταβυθίζουν) τις διαλυμένες μορφές των μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων, ανθρακικών και θειούχων αλάτων, αλλά και με τη μορφή μικτών υδροξειδίων των αλάτων τους.

Μέχρι σήμερα, η μεγαλύτερη εφαρμογή ΕΔΦ (μήκους 150 m) για την αντιμετώπιση ΟΑΜ έχει γίνει στην πόλη Shillbottle της Βόρειας Αγγλίας για τον καθαρισμό ιδιαίτερα όξινου υπόγειου νερού ως αποτέλεσμα της μετανάστευσης εκχυλισμάτων από ένα μεγάλο τοπικό χώρο απόθεσης πυριτικών απορριμμάτων με σχιστολιθικό υπόστρωμα (Younger et al., 2003). Το ενεργό υλικό του ΕΔΦ αποτελείται από ένα μίγμα με κόπρανα αλόγων και αγελάδων (25 %), πριονίδια και φλοίδες ξύλου (25 %) και ασβεστόλιθο (50 %). Η μέθοδος των Ενεργών Διαπερατών Βιολογικών Φραγμών (ΕΔΒΦ) θα παρουσιαστεί λεπτομερέστερα στο Κεφάλαιο 4.

## Κεφάλαιο 4 Ενεργοί Διαπερατοί Βιο-Φραγμοί

## 4.1 Εισαγωγή

Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας όξινων νερών μεταλλείων, τα οποία παράγονται σε περιοχές διάθεσης εξορυκτικών, μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων, περιλαμβάνουν κυρίως τη χρήση ενεργών συστημάτων όπως αυτά περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις από υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργικό κόστος. Σε περίπτωση ρύπανσης των υπογείων υδάτων η επικρατούσα τεχνολογία περιλαμβάνει άντληση και επιφανειακή επεξεργασία τους. Μια εναλλακτική τεχνική χαμηλού κόστους περιλαμβάνει την χρήση των Ενεργών Διαπερατών Βιο-Φραγμών (ΕΔΒΦ).

## 4.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας των ΕΔΒΦ

Η κυριότερη τεχνική που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των υπογείων υδάτων στο πεδίο, όταν αυτά ρυπανθούν από υγρά απόβλητα μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων είναι η άντληση και η επιφανειακή επεξεργασία τους (pump and treat techniques) με διάφορες μεθόδους (χρήση αέρα, ενεργού άνθρακα, βιολογικών και χημικών μεθόδων). Οι μέθοδοι αυτοί έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στις περισσότερες ρυπασμένες περιοχές του προγράμματος Superfund στις ΗΠΑ για την εξυγίανση ρυπασμένων υπόγειων νερών (NRC, 1994; U.S.EPA, 1996). Ωστόσο, οι παραδοσιακές αυτές τεχνολογίες παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα κατά την κατασκευή και λειτουργία τους. Χαρακτηριστικά

κόστος και το κόστος κεφαλαίου κίνησης τους είναι υψηλό και δεν είναι αποτελεσματικές στην περίπτωση που οι ρύποι καταβυθίζονται ή προσροφούνται στους εδαφικούς κόκκους. Για αυτό το λόγο οι Ενεργοί Διαπερατοί ΒιοΦραγμοί (Permeable Reactive Bio-barriers or Bio-walls) θεωρούνται όλο και συχνότερα τα τελευταία χρόνια ως μια οικονομικά αποδοτικότερη εναλλακτική λύση.

Συνήθως ως πληρωτικά των βιοφραγμών χρησιμοποιούνται χαμηλού κόστους βιοενεργά υλικά (φυσικής και ζωικής προελεύσεως). Τα παθητικά συστήματα των ενεργών διαπερατών βιοφραγμών έχουν σχεδιαστεί ειδικά ώστε να μπορούν να τοποθετούνται με εκσκαφή και να αντικαθίστανται εύκολα. Αποτελούν μόνιμες, ημι-μόνιμες ή αντικαταστάσιμες κατασκευές και ως παθητικά συστήματα επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μείωση της επικινδυνότητας για πολλές δεκαετίες ακόμη και σε ακραίες καταστάσεις ρύπανσης και περιβάλλοντος (Morrison et al., 2001; Snape et al., 2001; Woinarski et al., 2003).

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται σχηματικά η λειτουργία ενός ενεργού διαπερατού φράγματος. Ως «κηλίδα» ή «πλούμιο» (plume) καλείται το γεωμετρικό σχήμα του ρυπασμένου εκχυλίσματος εντός του υπεδάφους.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας ενός τυπικού Ενεργού Διαπερατού Βιο-Φραγμού

Η εφαρμογή της τεχνολογίας των ΕΔΒΦ για τον καθαρισμό επικίνδυνων εκχυλισμάτων και υπόγειων νερών είναι σχετικά καινούρια. Αν και η χρήση της τεχνολογίας των Ενεργών Διαπερατών Φραγμών (κυρίως Fe<sup>0</sup>) ξεκίνησε ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 να εφαρμόζεται στο πεδίο από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Gillham στην πόλη Waterloo (Borden) (πολιτεία Ontario) του Καναδά, η πρώτη εμπορική τοποθέτηση ΕΔΒΦ στο πεδίο για ανόργανους ρύπους (βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή, θειικά, σίδηρο κ.α.) έγινε στην μεταλλευτική περιοχή του Nickel Rim (Sudbury) μετά από πέντε χρόνια. Σήμερα η τεχνολογία των ΕΔΒΦ αποτελεί βασικό ερευνητικό αντικείμενο πολλών πανεπιστημίων, ερευνητικών ιδρυμάτων, περιβαλλοντικών υπηρεσιών και επιχειρήσεων από όλο τον κόσμο. Επί του παρόντος, επί-τόπου ΕΔΦ έχουν εφαρμοσθεί σε συνολικά 200 περίπου ρυπασμένες περιοχές κυρίως στις ΗΠΑ αλλά και σε άλλες χώρες όπως είναι η Γερμανία, η Δανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, ο Καναδάς, η Γαλλία, η Σουηδία, η Ισπανία, η Ιταλία, η Ιαπωνία, η Αυστραλία και η Ν. Ζηλανδία (Prokop et al., 2002; U.S.EPA, 2002; Köhler, 2004). Ωστόσο, το σύνολο των συστημάτων

αυτών βασίζονται στην χρήση του μηδενικού σθένους σιδήρου (Fe<sup>0</sup>) ενώ μόνο το 5-10% αφορά παθητικά συστήματα ΕΔΒΦ (Henderson and Demond, 2007; Pagnanelli et al., 2009; ITRC, 2011).

Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη (Phillips, 2010), η χρήση της τεχνολογίας των ΕΔΒΦ προβλέπεται ότι τα επόμενα χρόνια θα αυξηθεί σημαντικά ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες, κυρίως λόγω του χαμηλού ή μηδενικού κόστους των βιολογικής δράσης διαθέσιμων ενεργών υλικών αλλά και της αυξανόμενης ανάγκης χρήσης καθαρού υπόγειου νερού για άρδευση και καλλιέργεια. Παρόλα αυτά, σημαντικό εμπόδιο στην προσπάθεια αυτή αποτελεί η έλλειψη δεδομένων όσον αφορά την μακροχρόνια λειτουργία των ΕΔΒΦ στο πεδίο για την απορρύπανση ανόργανων τοξικών ρύπων.

#### 4.2.1 Τύποι Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών

Τα διαφορετικά συστήματα των ΕΔΒΦ αναφέρονται στον τρόπο με τον οποίο το ρυπασμένο «πλούμιο» κατευθύνεται δια μέσου της μάζας του βιοενεργού υλικού. Οι κυριότεροι είναι η *συνεχής τάφρος* (continuous trench) και το σύστημα χοάνης-και-πύλης (funnel-and-gate) (Starr and Cherry, 1994; U.S.EPA, 1998a,b; Gavaskar, 1999; Gavaskar et al., 2000). Τα δύο αυτά συστήματα απεικονίζονται γραφικά στα σχήματα 4.2α,β αντίστοιχα και περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω.





- Η συνεχής τάφρος αποτελεί την πιο απλή και οικονομική μορφή ΕΔΒΦ. Αποτελείται από μια ιδιαίτερα διαπερατή κατασκευή που περιέχει το κατάλληλο ενεργό υλικό μέσα από την οποία διοχετεύεται η κηλίδα ρύπανσης. Αυτό κινείται λόγω της φυσικής κλίσης σε όλο το εύρος της τάφρου όπου και απορρυπαίνεται. Το σύστημα της συνεχούς τάφρου είναι ιδανικό για περιορισμένου πλάτους κηλίδες διασποράς και/ή χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων ενώ θεωρείται ιδιαίτερα φιλικό ως προς το υπόγειο υδατικό περιβάλλον (δεν αλλάζει την φυσική ροή) (O'Hannesin, 1999).
- Τα συστήματα χοάνης-και-πύλης αποτελούνται από δύο αλληλένδετες κατασκευές, την χοάνη και την πύλη. Η χοάνη χρησιμοποιεί μικρής διαπερατότητας τοιχία για την τροποποίηση της κατεύθυνσης ροής του υπογείου νερού, έτσι ώστε αυτό να ρέει κυρίως διαμέσου της υψηλής διαπερατότητας ενεργής πύλης όπου γίνεται ο καθαρισμός των ρύπων. Το σύστημα χοάνης και πύλης είναι ιδανικό για καθαρισμό κηλίδων διασποράς ρύπων μεγάλου πλάτους και για μεγάλο πλήθος διαφορετικών ρύπων (χρήση πολλαπλών πυλών multiple gates). Μέχρι σήμερα, η μεγαλύτερη κατασκευή συστήματος χοάνης-και-πύλης έχει πραγματοποιηθεί στην πόλη Edenkoben της Γερμανίας με συνολικό μήκος 450 m το οποίο αποτελείται από 6 πύλες τοποθετημένες παράλληλα κατά μήκος του φράγματος.

Η επιλογή μεταξύ των δύο συστημάτων εξαρτάται από τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του πεδίου εφαρμογής και το κόστος των πληρωτικών υλικών. Το σύστημα χοάνης και πύλης εφαρμόζεται κυρίως κατά την χρήση ενός ενεργού υλικού με υψηλό κόστος καθώς απαιτείται λιγότερο υλικό. Ωστόσο, το κόστος κατασκευής μιας συνεχούς τάφρου είναι πολύ μικρότερο από ότι του αντίστοιχου συστήματος χοάνης και πύλης. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ του επιμέρους κόστους των ενεργών υλικών και το κόστους κατασκευής, σύμφωνα με το είδος του ρύπου αλλά και το επίπεδο μείωσης του που απαιτείται (Thiruvenkatachari et al., 2008).

Άλλοι τύποι επί-τόπου συστημάτων ΕΔΒΦ που χρησιμοποιούνται στο πεδίο περιλαμβάνουν συνδυασμό των παραπάνω δύο τύπων όπως είναι το σύστημα τάφρου και πύλης (trench and gate) (Bowles, 1997) καθώς και συστήματα κρεμάμενων φραγμάτων πάνω από το αδιαπέραστο υπόστρωμα (hanging barriers) και διαδοχικές ζώνες επεξεργασίας (sequential treatment zones) (ITRC, 2011).

### 4.2.2 Πλεονεκτήματα – Περιορισμοί λειτουργίας ΕΔΒΦ

Όπως κάθε μέθοδος επεξεργασίας, έτσι και η τεχνολογία των ΕΔΦ παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς τόσο κατά την κατασκευή όσο και κατά την διάρκεια λειτουργίας της. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά της παρουσιάζονται παρακάτω (U.S.EPA, 1998a,b; Carey et al., 2002; Μπάρτζας, 2007).

Πλεονεκτήματα:

- Η επί-τόπου βιοεξυγίανση του ρυπασμένου πλουμίου γίνεται παθητικά με τη βοήθεια των φυσικών ιδιοτήτων ροής της περιοχής. Σε αντίθεση με τα συστήματα άντλησης και επεξεργασίας δεν απαιτείται εξωτερική ενέργεια και προσωπικό παρακολούθησης.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα μεγάλο πλήθος διαφορετικών ρύπων. Επιτυγχάνονται σημαντικά χαμηλές τελικές συγκεντρώσεις των ρύπων ακόμα και κάτω από τα όρια ανίχνευσης.
- Δεν απαιτούνται ιδιαίτερες κατασκευές στην επιφάνεια του εδάφους εκτός από τα πηγάδια παρακολούθησης. Έτσι είναι ελεύθερη η παραγωγική χρήση της επιφάνειας για άλλες δραστηριότητες.
- > Δεν απαιτείται ακριβής προσδιορισμός της πηγής ρύπανσης.
- Το κόστος επεξεργασίας του ρυπασμένου πλουμίου είναι περίπου 20-30 % χαμηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο κόστος της τεχνικής άντλησης και επεξεργασίας. Αν και το αρχικό κόστος μπορεί να είναι υψηλό λόγω της κατασκευής σε σχέση με ένα σύστημα άντλησης και επεξεργασίας, κατά τη συνολική διάρκεια του έργου προκύπτει

σημαντική εξοικονόμηση χρημάτων λόγω μειωμένων λειτουργικών εξόδων, εξόδων συντήρησης και εξόδων παρακολούθησης. Πρόσφατα στοιχεία διάφορων μελετών (USEPA, 2008; ITRC, 2011) έδειξαν ότι το συνολικό μέσο κόστος ενός συστήματος άντλησης και επεξεργασίας για 10ετή λειτουργία απορρύπανσης ανόργανου φορτίου κυμαίνεται μεταξύ 3-4 εκ. € σε αντίθεση με ένα τυπικό ΕΔΒΦ όπου φθάνει μόλις το 0,4-0,5 εκ. €.

- Σχεδιάζονται για μακροχρόνια λειτουργία (δεκαετίες) χωρίς έξοδα συντήρησης και λειτουργικά έξοδα.
- Μπορούν να τροποποιηθούν ανάλογα με το είδος του ρυπαντή και το επιθυμητό επίπεδο επεξεργασίας.

Μειονεκτήματα/Περιορισμοί:

- Αυξημένο κόστος κατασκευής και εγκατάστασης. Απαραίτητη η παρακολούθηση του βιοφραγμού εφ'όρου ζωής.
- Με την πάροδο του χρόνου μπορεί να μειωθεί η ενεργή δράση και η διαπερατότητά τους εξαιτίας βιολογικής καταβύθισης, δημιουργίας αερίων προϊόντων και να χρειαστεί "αναγέννηση" ή και αντικατάσταση του αντιδρώντος βιολογικού υλικού.
- Με βάση τη σημερινή τεχνολογία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βάθη μέχρι 30 m. Το πλάτος τους θα πρέπει να υπερβαίνει σημαντικά το πλάτος της κηλίδας ρύπανσης για την επίτευξη πλήρους εγκιβωτισμού της. Για αυτό το λόγο η χρήση τους είναι αντιοικονομική σε περιπτώσεις κηλίδων ρύπανσης μεγάλου πλάτους (πάνω από 300 m).
- Απαιτείται λεπτομερής χαρακτηρισμός και έλεγχος του pH της κηλίδας ρύπανσης.
- Δεν είναι αποδοτική η εφαρμογή τους για ακραίες ταχύτητες ροής υπόγειου νερού/εκχυλισμάτων (πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές).
- Είναι δύσκολο να κατασκευαστούν όταν υπάρχουν κατασκευές στην επιφάνεια του εδάφους και να χρησιμοποιηθούν όταν η υπόγεια γεωλογική δομή παρουσιάζει έντονη σαθρότητα.

#### 4.2.3 Βιο-ενεργά υλικά και εφαρμογές πεδίου

Η προσεκτική επιλογή των κατάλληλων πηγών οργανικού άνθρακα για την βιο-εξυγίανση OAM είναι ύψιστης σημασίας ως προς την απόδοση και την διατήρηση της μακροχρόνιας λειτουργίας ενός ΕΔΒΦ. Η OAM περιέχει συνήθως σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένου οργανικού άνθρακα (<10 mg / L) (Kolmert και Johnson, 2001). Ως εκ τούτου, η πιο σημαντική παράμετρος για την ανάπτυξη βιολογικής/βακτηριακής δραστηριότητας είναι η διαθεσιμότητα της απαραίτητης ποσότητας οργανικού άνθρακα από μια άλλη πρόσθετη οργανική πηγή (Gibert et al, 2004; Zagury et al, 2006; Neculita et al, 2007).

Η χρήση του οργανικού υποστρώματος σε ένα τυπικό σύστημα ΕΔΒΦ συνήθως έχει διττό σκοπό:

- την παροχή της απαραίτητης πηγής οργανικού άνθρακα και
- την διατήρηση της υδραυλικής ροής μέσω του συστήματος.

Όπως αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία, αρκετά βιο-ενεργά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως άμεσες ή έμμεσες πηγές οργανικού άνθρακα στο πεδίο. Τα περισσότερα πληρωτικά υλικά είναι βιοενεργά από την φύση τους δηλαδή έχουν την φυσική ικανότητα να συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις και να συμβάλλουν στην ανάπτυξη βιολογικής δράσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών υλικών που έχουν εφαρμοστεί σε ΕΔΒΦ για την προώθηση της βιολογικής δράσης περιλαμβάνουν τα ακόλουθα οργανικά υποστρώματα (Doshi, 2006):

- στερεές πηγές άνθρακα, όπως σάπια φύλλα (mulch), βιολογικό κόμποστ (compost), τύρφη (peat), πριονίδι (sawdust) ή θρύμματα ξύλου (woodchips), άχυρο σίτου (white straw) και άλλα εμπορικής χρήσεως παρόμοια υλικά ειδικά επεξεργασμένα για περιβαλλοντικές δράσεις.
- διαλελυμένες και αιωρούμενες πηγές άνθρακα, όπως ο ορρός γάλακτος (cheese whey), γαλακτικό νάτριο (sodium lactate), μελάσα (molasses), γαλακτωματοποιημένα φυτικά έλαια (EVOs), και διάφοροι άλλοι υδατάνθρακες και αλκοόλες.

 στερεές ή παχύρρευστες ενώσεις που απελευθερώνουν αέριο υδρογόνο όπως ζωική κοπριά (animal manure), κ.α.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται συνεχής τάση για έρευνα και χρήση φυσικών οργανικών υλικών. Τα υλικά αυτά έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι χαμηλού ή ακόμα και μηδενικού κόστους καθώς αποτελούν απόβλητα διαφόρων παραγωγικών διαδικασιών (γεωργία, χημική βιομηχανία κ.α) και συχνά είναι άμεσα διαθέσιμα στο πεδίο. Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται οι κυριότερες εφαρμογές συστημάτων ΕΔΒΦ που έχουν εφαρμοσθεί μέχρι σήμερα στο εργαστήριο και στο πεδίο, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα δίδονται τα κυριότερα υδραυλικά χαρακτηριστικά και οι χημικές συστάσεις εισόδων και εξόδων των συστημάτων αυτών. Οι εφαρμογές αυτές αναφέρονται στην επεξεργασία της όξινης απορροής από μεταλλεία μικτών θειούχων. Πίνακας 4.1: Σύνοψη κυριότερων εφαρμογών συστημάτων ΕΔΒΦ στο εργαστήριο και στο πεδίο για την επεξεργασία της όξινης απορροής από μεταλλεία μικτών θειούχων.

| ΕΔΒΦ πεδίου<br>Βιβλιογραφικές<br>αναφορές                                   | Υπόστρωμα (κ.ο %)  | Υδραυλική<br>αγωγιμότητα<br>R <sub>t</sub> (d)   | ρΗ εισ. | ρΗ εξ.  | Απομάκρυνση<br>ρύπων   |
|---|--|--|---------|---------|--|
| Nickel Rim, ON,<br>Canada<br>Benner et al., 1999,<br>2002                   | 20% κόμποστ<br>αστικών αποβλήτων<br>20% σάπια φύλλα<br>9% θρύμματα ξύλου<br>1% CaCO <sub>3</sub><br>50% χαλίκι   | K <sub>prb</sub> > K <sub>aq</sub><br>10 <sup>-5</sup> 10 <sup>-6</sup><br>R <sub>t</sub> 60-164 | ~5      | 6,3     | H <sup>+</sup> (minor)<br>Fe, Ni, Zn, Al, (major)<br>SO₄ <sup>2-</sup> (major)                                     |
| Vancouver, BC,<br>Canada<br>Ludwig et al., 2002                             | 15% leaf compost<br>1% CaCO <sub>3</sub><br>84% pea gravel   | K <sub>prb</sub> > K <sub>aq</sub><br>10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-3</sup><br>R <sub>t</sub> ~6     | 6,39    | 6,86    | H <sup>⁺</sup> (minor)<br>Cu, Cd, Co, Ni, Zn<br>(major)<br>SO₄ <sup>2-</sup>                                       |
| Aznalcóllar, Sevilla,<br>Spain<br>Modules 2 and 3,<br>Bolzicco et al., 2004 | 2) 50% CaCO <sub>3</sub><br>50% κόμποστ<br>αστικών αποβλήτων<br>3) 66% CaCO <sub>3</sub><br>33 % κόμποστ<br>αστικών αποβλήτων,<br>ίχνη Fe <sup>0</sup> | K <sub>prb</sub> < K <sub>aq</sub><br>10 <sup>-5</sup> 10 <sup>-3</sup><br>R <sub>t</sub> ~ 2    | ~4      | ~5      | H+, Al (50-90%)<br>Zn, Cu, (60-90%)<br>SO₄ <sup>2-</sup> (minor)   |
| Δοκιμές σε στήλες<br>Βιβλιογραφικές<br>αναφορές                             | Υπόστρωμα  | Poń<br>Rt (d)  | ρΗ εισ. | ρΗ εξ.  | Απομάκρυνση<br>ρύπων   |
| Waybrant et al.,<br>2002  | (διάφορες πηγές<br>οργανικού άνθρακα,<br>CaCO₃,άμμος)  | 10 <sup>-7</sup><br>(ως ροή)<br>~46 d  | 5.5-6.5 | 6.5-7.5 | H <sup>+</sup> (minor)<br>Fe, Zn, Ni (major)<br>SO₄ <sup>2-</sup> (major)  |
| Gibert et al., 2003<br>(column 1)   | 50% CaCO <sub>3</sub><br>45% κόμποστ<br>αστικών αποβλήτων<br>5% παραποτάμια<br>ιζήματα   | 10 <sup>-6</sup><br>(ως ροή)<br>R <sub>t</sub> 11 hr   | 3       | ~6.5    | H <sup>⁺</sup> (major)<br>Fe, Al, Zn, Cu, As<br>(major)<br>SO₄ <sup>2-</sup> (minor)                               |
| Rötting et al., 2008<br>(high flow column)                                  | 25% CaCO <sub>3</sub><br>75% θρύμματα ξύλου  | μεταβάλλεται:<br>10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-4</sup><br>R <sub>t</sub> 1-7 d                      | 2.8     | ~6      | H <sup>+</sup> (major)<br>Fe, Al, Pb, Cu<br>(major)<br>SO₄ <sup>2-</sup> (minor)<br>Other Me <sup>2+</sup> (minor) |

# Κεφάλαιο 5 Πληρωτικά Υλικά

### 5.1 Εισαγωγή

Οι δύο ενεργές ζώνες που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία όξινης απορροής μεταλλείων με χρήση Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών πληρώθηκαν κατά σειρά εφαρμογής από:

α) Αλκαλικό υπόστρωμα ασβεστόλιθου ποιότητας λατομείου (quarry-quality limestone) και

β) Οργανικό υπόστρωμα χωνεμένης κοπριάς αιγών (goat manure) και
 θρυμμάτων ξύλου (wood chips)

## 5.2 Χαρακτηρισμός πληρωτικών υλικών – Αναλυτικές Μέθοδοι

Προκειμένου να μελετηθεί η χρήση των Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών για τον καθορισμό ΟΑΜ, πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός των πληρωτικών υλικών πριν από την έναρξη των εργαστηριακών δοκιμών.

Για τον σκοπό αυτό, σε αντιπροσωπευτικά δείγματα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν μετά την απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού με φυσική εξάτμιση, πραγματοποιήθηκαν χημικές, κοκκομετρικές, ορυκτολογικές αναλύσεις, καθώς επίσης και μετρήσεις ειδικής πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας.

Για τις διαλυτοποιήσεις των περιεχομένων στερεών χρησιμοποιήθηκαν μίγματα πυκνών ισχυρών οξέων (βασιλικό νερό (aqua regia) HCI/HNO<sub>3</sub>:3/1) και προσδιορισμός της περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε ανόργανα

συστατικά με τη συσκευή Perkin Elmer 2100<sup>®</sup> (Η.Π.Α) ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy- AAS).

Η οργανική ουσία προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της υγρής καύσης (Nelson and Sommers, 1982), ενώ οι τιμές των ολικών Ν και Ρ προσδιορίστηκαν βάσει των μεθόδων Micro Kjeldahl (Bremner and Malvaney, 1982) και Lunt (1931), αντίστοιχα.

Η ανάλυση της κοκκομετρίας πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Laser Particle Analyser τύπου Mastersizer S της Malvern Instruments<sup>®</sup> (H.B).

Η ορυκτολογική σύσταση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction analysis). Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο περιθλασίμετρο τύπου D5000 Siemens<sup>®</sup>, με τη χρήση ακτινοβολίας CuKa ( $\lambda = 1.54178$  Å) σε συνθήκες λειτουργίας 40 KV και 30 mA. Το εύρος των τιμών για τις γωνίες (παράγοντας 2θ) κυμαίνονταν από 2° μέχρι 80°.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electon Microscopy-SEM) χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των υλικών πριν και μετά το τέλος των πειραμάτων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL<sup>®</sup> 6380LV (Ιαπωνία), με διακριτική ικανότητα Å και δυνατότητα μεγέθυνσης με δυνατότητα ονομαστικής μεγέθυνσης μέχρι 3•10<sup>5</sup> φορές συνδυασμένη με μέθοδο στοιχειακής μικροανάλυσης με φασματόμετρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (Energy Dispersive System, EDS).

Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας έγιναν με τη μέθοδο BET (ρόφηση αζώτου) και με βάση την ανάλυση 5 σημείων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα NOVA 1200 της εταιρείας QUANTACHROME<sup>®</sup> (Η.Π.Α).

Τέλος, οι ειδικές πυκνότητες των πληρωτικών υλικών μετρήθηκαν με την μέθοδο της ληκύθου (ASTM D 854-92).

## 5.3 Ασβεστόλιθος

Εκτιμάται ότι περίπου 4,5•10<sup>9</sup> τόνοι ασβεστόλιθου χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σε ετήσια βάση ενώ περισσότερα από 300 λατομεία (μικρής έως μεσαίας τάξεως) παράγουν ετησίως στον ελληνικό χώρο περίπου 100•10<sup>6</sup> τόνους λειοτριβημένων/κονιορτοποιημένων συσσωμάτων ασβεστόλιθου (Galetakis et al, 2012). Περίπου 70-80% της ποσότητας αυτής χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τσιμέντου κατασκευή και στην οδοστρωμάτων ως υπόστρωμα βάσης ενώ η υπόλοιπα ποσότητα αποτίθεται σε σωρούς σε υπαίθριους χώρους πλησίον της περιοχής εξόρυξης. Το μέσο κόστος του κονιορτοποιημένου ασβεστόλιθου από λατομεία είναι μόλις 10 € ανά τόνο ξηρού υλικού έναντι της καυστικής σόδας όπου είναι πολύ υψηλότερο 319€/t (Kogel et al., 2006).

#### 5.3.1 Χημική ανάλυση

Η χημική σύσταση του ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία δίνεται στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί:

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση ασβεστόλιθου (κ.β)

| Ασβεστόλιθος | CaO   | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SrO  | SO <sub>3</sub> | CO2   | А.П.* |
|--------------|-------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------|-------|
| %            | 54.88 | 0.26 | 0.06                           | 0.13             | 0.07                           | 0.01 | n.d             | 43.12 | 1.47  |

\*Απώλεια πύρωσης, n.d=δεν ανιχνεύθηκε

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης προκύπτει υψηλή καθαρότητα του ασβεστόλιθου ως αποτέλεσμα της υψηλής περιεκτικότητας του σε ασβεστίτη CaCO<sub>3</sub>. (>98%) Το σύνολο των προσμίξεων, δηλαδή όλα τα οξείδια εκτός των CaO και CO<sub>2</sub>, κυμαίνονται από 0,01% έως 0,26%, από τις οποίες οι σημαντικότερες είναι το SiO<sub>2</sub> (0,13%) κυρίως με τη μορφή χαλαζία και το MgO (0,26%), το ποσοστό του οποίου οφείλεται στην παρουσία δολομίτη.

Στον παρακάτω πίνακα (5.2) παρουσιάζεται η χημική ανάλυση ασβεστόλιθου ως προς τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 5.2: Χημική ανάλυση ασβεστόλιθου ως προς τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία

| Ιχνοστοιχεία | Pb | Zn | Cd  | Mn | Fe |
|--------------|----|----|-----|----|----|
| (mg/kg)      | <8 | 56 | <16 | 49 | 89 |

Είναι φανερό ότι ο ασβεστόλιθος δεν παρουσιάζει αξιόλογες συγκεντρώσεις ως προς τα μετρηθέντα ιχνοστοιχεία. Οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις είναι τυπικές της παγκόσμιας μέσης σύστασης θαλάσσιων ανθρακικών ιζημάτων (Turekian and Wedepohl, 1961; Boynton, 1980).

#### 5.3.2 Κοκκομετρική ανάλυση – Φυσικά χαρακτηριστικά

Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης διαπιστώθηκε ότι ο ασβεστόλιθος είναι ιδιαίτερα χονδρόκοκκος με το 50 % περίπου των κόκκων να είναι μεγαλύτερο από 2.1 mm (d<sub>50</sub>=2.1 mm, σχήμα 5.1). Η υγρασία του ήταν ~1.5 % και το χρώμα έντονο λευκό.



Σχήμα 5.1: Κοκκομετρική ανάλυση ασβεστόλιθου

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ειδικής επιφάνειας και πυκνότητας του ασβεστόλιθου.

Πίνακας 5.3: Φυσικά χαρακτηριστικά ασβεστόλιθου

| Δείγμα       | Ειδική πυκνότητα (g/cm³) | Ειδική επιφάνεια (m²/g) |
|--------------|--------------------------|-------------------------|
| Ασβεστόλιθος | 2.7                      | 3.1                     |

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.3, οι τιμές της ειδικής πυκνότητας και της ειδικής επιφάνειας του ασβεστόλιθου που μετρήθηκαν στο εργαστήριο ανταποκρίνονται στο εύρος τιμών της ειδικής πυκνότητας (2.4-2.9 g/cm<sup>3</sup>) και της ειδικής επιφάνειας (1.2-5.6 m<sup>2</sup>/g) υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθου που προέρχεται από αντίστοιχα λατομεία και αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία (Kogel et al., 2006; Menadi 2009).

#### 5.3.3 Ορυκτολογική και μικροσκοπική ανάλυση

Στο σχήμα 5.2 παρατίθεται το ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του ασβεστόλιθου.



Σχήμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα ασβεστόλιθου

Η ορυκτολογική ανάλυση του ασβεστόλιθου έδειξε ότι το κύριο ορυκτό που περιέχει είναι ασβεστίτης [CaCO<sub>3</sub>] ενώ επίσης εμφανίζονται ίχνη δολομίτη [CaMg(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. Οι δύο αυτές ασβεστούχες ανθρακικές ορυκτές ενώσεις είναι χαρακτηριστικές των ελληνικών ασβεστόλιθων από λατομεία εξόρυξης μαρμάρων και αδρανών υλικών (Duliu et al., 2009, Galetakis et al., 2012) . Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 5.3) έδειξε ότι ο ασβεστόλιθος αποτελείται από διάσπαρτα ποικίλου σχήματος και μεγέθους τεμαχίδια (fine και coarse).

α)





Σχήμα 5.3: α) Εικόνα μορφολογίας (τομή) ασβεστόλιθου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×70) και διαγράμματα σημειακών αναλύσεων σε αντίστοιχα τεμαχίδια β) ασβεστίτη/CaCO<sub>3</sub> (θέση Α) και γ) δολομίτη/CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Θέση Β).

Συγκεκριμένα παρατηρείται πλήθος τεμαχιδίων ασβεστίτη/CaCO<sub>3</sub> (θέση Α) και ελάχιστων τεμαχιδίων δολομίτη/CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Θέση Β). Οι σημειακές αναλύσεις επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD).

## 5.4 Κοπριά αιγών

Η ετήσια παραγωγή κοπριάς αιγοπροβάτων στον ελλαδικό χώρο εκτιμάται ότι ανήλθε, για το έτος 2003, σε 1.687.9345 τόνους (European bioenergy networks, 2003). Η ποσότητα αυτή αποτελεί το 45% της συνολικής εγχώριας παραγωγής ζωικής κοπριάς και περίπου 17% της Ε.Ε (25). Στο σύνολο της, η κοπριά αιγών συσσωρεύεται εποχιακά σε μεγάλες ποσότητες πλησίον των κτηνοτροφικών μονάδων όπου χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό. Τα τελευταία χρόνια μικρό ποσοστό της κοπριάς αιγών αξιοποιείται για την παραγωγή ενέργειας, κυρίως μέσω της καύσης, ενώ η έρευνα επεκτείνεται και σε τομείς όπως η σύνθετη καύση με άνθρακα, η αναερόβια ζύμωση και κομποστοποίηση.

#### 5.4.1 Χημική ανάλυση

Η χημική σύσταση της χωνεμένης κοπριάς αιγών παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4 που ακολουθεί:

| Κοπριά<br>αιγών | Ολικός<br>οργανικός<br>άνθρακας | Ολικό άζωτο | Ολικός<br>Φώσφορος | C/N  |
|-----------------|---------------------------------|-------------|--------------------|------|
| %               | 69.4                            | 5.1         | 1.3                | 13.6 |

Πίνακας 5.4: Χημική σύσταση κοπριάς αιγών (κ.β)

Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η κοπριά αιγών είναι πλούσια σε οργανική ουσία ενώ περιέχει σημαντικά ποσοστά ολικού αζώτου και φωσφόρου. Στον παρακάτω πίνακα (5.5) παρουσιάζεται η χημική ανάλυση της κοπριάς αιγών ως προς τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 5.5: Χημική ανάλυση κοπριάς αιγών ως προς τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία

| Ιχνοστοιχεία | Fe   | Mn  | Zn  | К    | Mg   | Ca    |
|--------------|------|-----|-----|------|------|-------|
| (mg/kg)      | 11.2 | 0.2 | 0.1 | 13.6 | 28.5 | 17.97 |

Από την χημική ανάλυση προκύπτει ότι η κοπριά αιγών δεν παρουσιάζει αξιόλογες συγκεντρώσεις ως προς τα ιχνοστοιχεία, με μόνη εξαίρεση τα Κ, Mg και Ca. Η υψηλή συγκέντρωση των στοιχείων αυτών πιθανόν να οφείλεται στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τοπικού ύδατος (Λουτρακίου) που χρησιμοποιείται για την εκτροφή των αιγών.

#### 5.4.2 Μικροσκοπική ανάλυση

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι η κοπριά αιγών αποτελείται από διάσπαρτα ημισφαιρικά και με μορφή νιφάδας τεμαχίδια που σχηματίζουν ένα εξωτερικό δίκτυο περιμετρικά της οργανικής μήτρας (Σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4: Μορφολογία κοπριάς αιγών από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε ελεύθερη επιφάνεια (SEM) (×1000)

## Κεφάλαιο 6 Πειραματική διάταξη και Μέθοδοι

## 6.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν να πραγματοποιηθούν εργαστηριακά πειράματα σε στήλες (column tests). Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι η προσομοίωση της μακροχρόνιας λειτουργίας ενός Ενεργού Διαπερατού Βιοφραγμού σε εργαστηριακή κλίμακα σε μικρό σχετικά χρόνο και η βελτιστοποίηση της λειτουργίας του.

Οι πειραματικές δοκιμές σε στήλες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα εν συγκρίσει με τα πειράματα ενός σταδίου (batch tests) και τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την μελέτη των ΕΔΒΦ (USEPA, 1998a,b; Komnitsas et al., 2004; Phillips 2010). Οι δοκιμές ενός σταδίου χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό των υποψήφιων ενεργών υλικών, ενώ οι δοκιμές σε στήλες παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες αναφορικά με τη ροή, τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και την μεταφορά των ρύπων από το διάλυμα στο ενεργό μέσο. Αποτελούν την πιο ρεαλιστική προσομοίωση των συνθηκών πεδίου συμβάλλοντας καθοριστικά στον εντοπισμό προβλημάτων που μπορούν να δημιουργηθούν σε εφαρμογές πεδίου λόγω δημιουργίας προτιμητέων ροών και μείωσης της διαπερατότητας εξαιτίας των φάσεων που καταβυθίζονται.

## 6.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Για την εργαστηριακή μελέτη ενός τυπικού συστήματος ΕΔΒΦ σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1α,β.

α)



B)



Σχήμα 6.1: α) Γραφική απεικόνιση και β) Γενική άποψη πειραματικής διάταξης

Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη (δύο στήλες στη σειρά) επιλέχθηκε αφενός μεν διότι επιτρέπει την ευρεία δειγματοληψιών σε μεγαλύτερο μήκος στήλης (μέτωπο αντίδρασης), αφετέρου δε προσομοιώνει καλύτερα το σύστημα των πολλαπλών ΕΔΦ (multiple-barriers) συνδυασμού Χημικής/Βιολογικής Επεξεργασίας όπως αυτό περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4. Το πρώτο στάδιο (Στήλη 1) της πειραματικής διάταξης προσομοιώνει την χημική/προ-επεπεξεργασία της ΟΑΜ ενώ στο δεύτερο στάδιο (Στήλη 2) λαμβάνει χώρα η βιολογική της επεξεργασία.

Ως μοναδιαία εργαστηριακή διάταξη για την παρούσα εργασία επιλέχθηκε στήλη μήκους 45 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm από διαφανές ακρυλικό υλικό (Plexiglas<sup>TM</sup>). Κατά μήκος της στήλης τοποθετήθηκαν 5 στεγανές θύρες δειγματοληψίας (rubber o-rings) και μια θύρα εξόδου όπως φαίνεται στο σχήμα 8.1. Οι θύρες αυτές τοποθετήθηκαν σε απόσταση 8 cm (A), 14 cm (B), 20 cm (Γ), 26 cm (Δ), 32 cm (E) και 38 cm (ΣΤ) από την σταθερή βάση της στήλης. Ο συνολικός σχεδιασμός και η κατασκευή της στήλης περιόρισαν σημαντικά την επίδραση του φαινομένου της διασποράς  $[(\gamma \rho \alpha \mu \mu \kappa \eta \tau \alpha \chi \dot{\eta} \tau \alpha (cm \cdot s^{-1}) ≥ 0.0016 (cm^2 \cdot s^{-1}))/ \dot{\eta} \dot{\eta} \dot{\eta} \dot{\eta} \dot{\eta} \dot{\eta}$ (cm)] ενώ επίσης βελτίωσαν σε σημαντικό βαθμό την ομοιομορφία και διατήρηση του πορώδους σε σχέση με το χρόνο (ύψος στήλης ≥ 4 x διάμετρο στήλης).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται η σύσταση των πληρωτικών μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη ανά στάδιο επεξεργασίας της ΟΑΜ.

| Σύσταση               | ΣΤΗΛΗ 1           | ΣΤΗΛΗ 2           |  |
|-----------------------|-------------------|-------------------|--|
|                       | κ.β (%)/Βάρος (g) | κ.β (%)/Βάρος (g) |  |
| Άνω στρώμα (4 cm)     |                   |                   |  |
| Χαλαζιακή άμμος       | 100 (110)         | 100 (110)         |  |
| Μεσαίο Στρώμα (37 cm) |                   |                   |  |
| Ασβεστόλιθος          | 50                | -                 |  |
| Κοπριά αιγών          | -                 | 75                |  |
| Θρύμματα ξύλου        | -                 | 15                |  |
| Χαλαζιακή άμμος       | 50                | 10                |  |
|                       | 100 (1020)        | 100 (220)         |  |
| Κάτω στρώμα (4 cm)    |                   |                   |  |
| Χαλαζιακή άμμος       | 100               | 100               |  |

Πίνακας 6.1: Σύσταση πληρωτικών μιγμάτων στις δύο στήλες

Κάθε μια στήλη πληρώθηκε σταδιακά με μικρές επάλληλες στρώσεις των πληρωτικών μιγμάτων έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία και η ομοιογένεια του συνολικού πορώδους. Τα δύο πληρωτικά μίγματα αποτελούνται από πυριτική άμμο και ενεργό υλικό υπό συγκεκριμένη αναλογία με σκοπό την αύξηση της υδραυλικής αγωγιμότητας της στήλης. Επιπλέον, η χρήση πυριτικής άμμου επιτρέπει την ευκολότερη τοποθέτηση του πληρωτικού μίγματος στο πεδίο και περιορίζει σημαντικά την μείωση του πορώδους από τις καταβυθιζόμενες φάσεις. Προηγούμενες εργασίες (Meyer-Reil, 1994; Jong and Parry, 2003) έδειξαν ότι η χρήση πυριτικής άμμου αυξάνει την θειοαναγωγική δραστηριότητα παρέχοντας την απαραίτητη στερεή επιφάνεια για την ανάπτυξη των θειοαναγωγικών βακτηρίων, καθώς αυτά συνήθως τείνουν να συναθροίζονται σε περιοχές που προσφέρουν κάποια φυσική προστασία.

Η άμμος πριν τοποθετηθεί στην στήλη τοποθετήθηκε σε δοχείο με διάλυμα HCl οξέως (1N) ώστε να καθαριστεί και στη συνέχεια αφού πλύθηκε πολύ καλά με απιονισμένο νερό τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα 105 °C για 24 h μέχρι να ξηρανθεί πλήρως. Μετά από κάθε στρώση πληρωτικού μίγματος έλαβε χώρα ικανοποιητική πάκτωση της στήλης. Το κάθε πληρωτικό μίγμα συγκρατείται από δύο λεπτά στρώματα άμμου (5 και 3 cm) τοποθετημένα στον πυθμένα και στην έξοδο της στήλης, αντίστοιχα, τα οποία λειτουργούν και ως φίλτρα. Η χρήση των στρωμάτων αυτών κρίθηκε αναγκαία για την βελτίωση της ομοιομορφίας της ροής και την υποστήριξη των πληρωτικών μιγμάτων. Επικουρικό ρόλο στην βελτίωση αυτή συντέλεσε και η ειδική κατασκευή της εισόδου της στήλης με την μορφή χωνιού όπως ακριβώς στην περίπτωση του συστήματος ΕΔΒΦ χοάνης και πύλης (funnel and gate).

Στην βάση της στήλης υπάρχει θύρα εισόδου όπου γίνεται η τροφοδοσία του διαλύματος με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας τύπου GALA/L (Prominent<sup>®</sup>, Germany). Για την αποφυγή εγκλεισμάτων (θυλάκων) αέρα και την επίτευξη συνθηκών ισορροπίας στο εσωτερικό της πειραματικής διάταξης τροφοδοτείται αρχικά κατάλληλη ποσότητα αέριου CO2 για 6 h και στην συνέχεια διαλύματος απιονισμένου νερού (20 όγκοι πόρων) πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο ρυθμό ροής στην στήλη, ένας μόνο χρόνος εργαστηριακής λειτουργίας, αντιστοιχεί σε 5 έως 20 έτη λειτουργίας στο πεδίο αν και εφόσον ο ρυθμός ροής στο εργαστήριο είναι 5 έως 20 φορές μεγαλύτερος από τον επί τόπου ρυθμό ροής του ρυπασμένου υπογείου ύδατος (Blowes et al., 1997; Mackenzie et al., 1999; Liang et al., 2000). Για την παρούσα εργασία επιλέχθηκαν δύο διαφορετικοί ρυθμοί ροής (αργός και γρήγορος): α) Ο αργός ρυθμός ροής (30.48 cm/day) που αντιστοιχεί στον μέσο επί τόπου ρυθμό ροής υπογείου ύδατος που επικρατεί στις περισσότερες περιοχές με βάση την βιβλιογραφία (Gavaskar et al., 2000; Kamolpornwijit et al., 2003) και β) ο γρήγορος ρυθμός ροής (91,44 cm/day) που επιτρέπει την μελέτη της κινητικότητας του συστήματος σε πιο σύντομο χρονικό διάστημα (Bartzas et al., 2006). Επιπλέον, προηγούμενες μελέτες (Kamolpornwijit et al., 2003; Liang et al., 2005; Jeen et al., 2007) έδειξαν ότι η χρήση επιταχυνόμενης ροής (accelerated flow) λαμβάνει υπόψη διάφορες σημαντικές παραμέτρους κατά την σχεδίαση και λειτουργία ενός συστήματος ΕΔΒΦ όπως κλιματολογικών συνθηκών, απότομη αλλαγή υδροχημικών χαρακτηριστικών του υδροφόρου ορίζοντα δημιουργία ανομοιόμορφης και και προτιμητέας ροής («heterogeneity and preferential flow development»).

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (δύο φορές ανά εβδομάδα) συλλέγονται υδατικά δείγματα από τις πλευρικές θύρες και την απορροή με χρήση πλαστικών αποστειρωμένων συριγγών μιας χρήσεως και στην συνέχεια μετράται η τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh με την χρήση του pH-μέτρου Metrohm<sup>®</sup> 691. Σε όλα τα δείγματα (με ή χωρίς προσθήκη HCI οξέος, pH<1, ανάλογα με το αν αναλυθούν κατιόντα ή ανιόντα) προσδιορίζονται οι παραμένουσες συγκεντρώσεις για τους διάφορους ανόργανους ρύπους με χρήση συσκευής ατομικής απορρόφησης (AAS). Η μέτρηση των θειικών ιόντων πραγματοποιήθηκε βαρυτομετρικά με προσθήκη διαλύματος BaCl<sub>2</sub> προς καταβύθιση BaSO<sub>4</sub>. Ο όγκος των δειγμάτων που λαμβάνεται για την μέτρηση του Eh και του pH είναι περίπου 5 mL, ενώ για την ανάλυση των μετάλλων είναι 10 mL. Η πειραματική λειτουργία των στηλών πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και ολοκληρώνεται όταν στην έξοδο της στήλης η συγκέντρωση των ρύπων, φθάσει ή ξεπεράσει την αρχική συγκέντρωσή τους. Μετά το πέρας των εργαστηριακών πειραμάτων ακολούθησε πλήρης αναλυτικός χαρακτηρισμός των «εξαντλημένων» πληρωτικών μιγμάτων.

## 6.3 Σύσταση διαλύματος ΟΑΜ

Η επιλογή της τελικής σύστασης του συνθετικού διαλύματος ΟΑΜ που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές σε στήλες της παρούσας εργασίας έγινε βάσει των στοιχείων ποιότητας που διέθεσε η Ανώνυμη Εταιρία Μεταλλείων και Βιομηχανίας Χρυσού «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε». Συγκεκριμένα, για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν τα διαθέσιμα συστηματικά στοιχεία πέντε συνεχών ετών παρακολούθησης των ποιοτικών χαρακτηριστικών (2005-2010) της τροφοδοσίας της μονάδας κατεργασίας των νερών μεταλλείων (Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου) που βρίσκεται στο εργοστάσιο εμπλουτισμού Στρατωνίου. Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζεται η σύσταση των όξινων συνθετικών διαλυμάτων που παρασκευάσθηκαν στο εργαστήριο στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ενώ επίσης δίδονται τα αντίστοιχα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων βάσει υφιστάμενης της Περιβαλλοντικής Νομοθεσίας.

|                   | Συγκ                  |   |   |
|-------------------|-----------------------|---|---|
| Ρύποι             | Μ.Ο τιμών<br>μέτρησης | Περιβαλλοντικά όρια<br>διάθεσης βιομηχανικών<br>αποβλήτων | Χημικά<br>αντιδραστήρια   |
| Mn <sup>2+</sup>  | 71.77                 | 2   | $MnSO_4 \cdot H_2O$   |
| Zn <sup>2+</sup>  | 63.78                 | 2   | ZnSO₄·7H₂O  |
| Cd <sup>2+</sup>  | 0.19                  | 0.2   | $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$   |
| Cu <sup>2+</sup>  | 1.30                  | 0.5   | CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O                                |
| Al <sup>3+</sup>  | 28.17                 |   | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O |
| ТотFe             | 305.56                | 15  | FeSO₄·7H₂O  |
| SO4 <sup>2-</sup> | 1270*                 |   |   |
| pН                | 3.58**                | 6.0-8.5   |   |

Πίνακας 6.2: Σύσταση συνθετικών διαλυμάτων ΟΑΜ χρυσού και περιβαλλοντικά όρια διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων

\* Η μέση συγκέντρωση των θειϊκών ιόντων προέκυψε πειραματικά από βαρυτομετρική μέτρηση με την μέθοδο της καταβύθισης. \*\* Η τιμή του pH όπως μετρήθηκε στο εργαστήριο με χρήση pH-μέτρου Metrohm® 691.

Επιπροσθέτως, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία θεωρούνται αντιπροσωπευτικές της απορροής που προκύπτει σε αντίστοιχες περιοχές διάθεσης και επεξεργασίας υγρών/στερών αποβλήτων από μικτά θειούχα χρυσοφόρα μεταλλεύματα (Πίνακας 6.3).

|                   |                                  | Μέση συγκέντρωση (mg/L)                              |  |  |  |  |  |  |
|-------------------|----------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| Ρύποι             | Au-Cu<br>Μεταλλεία<br>Κασσάνδρας | Certej/Deva<br>Au-Ag Mine<br>(Ρουμανία) <sup>1</sup> | Witwatersrand<br>Au- U Mine<br>(Νότια Αφρική) <sup>2</sup> | Mount Morgan<br>Au-Cu Mine<br>(Αυστραλία) <sup>3</sup> |  |  |  |  |
| Mn <sup>2+</sup>  | 71.77                            | 110  | 72   | 71.28  |  |  |  |  |
| Zn <sup>2+</sup>  | 63.78                            | 130  | 7  | 21.97  |  |  |  |  |
| $Cd^{2+}$         | 0.19                             | 0.66   |  | 0.59   |  |  |  |  |
| Cu <sup>2+</sup>  | 1.30                             | 2.3  | 5  | 3.1  |  |  |  |  |
| Al <sup>3+</sup>  | 28.17                            |  |  | 209  |  |  |  |  |
| ТотFe             | 305.56                           | 370  | 379  | 253  |  |  |  |  |
| SO4 <sup>2-</sup> | 1270*                            | 2700   | 1400   |  |  |  |  |  |
| рН                | 3.58**                           | 2.9  | 3.78   | 3.1  |  |  |  |  |

Πίνακας 6.3: Συγκριτική αξιολόγηση τυπικών συστάσεων όξινων νερών μεταλλείων χρυσού από διάφορα μικτά θειούχα ορυκτά

<sup>1</sup> Zobrist et al., 2009 <sup>2</sup> Naicker et al., 2003 <sup>3</sup> Edraki et al., 2005

\* Η μέση συγκέντρωση των θειϊκών ιόντων προέκυψε πειραματικά από βαρυτομετρική μέτρηση με την μέθοδο της καταβύθισης. \*\* Η τιμή του pH όπως μετρήθηκε στο εργαστήριο με χρήση pH-μέτρου Metrohm® 691.

## 6.4 Υδροδυναμικός χαρακτηρισμός πειραματικής διάταξης

Το συνολικό πορώδες κάθε μοναδιαίας στήλης της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη προσομοίωσης της λειτουργίας ενός τυπικού ΕΔΒΦ προσδιορίστηκε εν ξηρώ. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, η πυκνότητα του πληρωτικού μίγματος (ενεργά υλικά/χαλαζιακή άμμος) προσδιορίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$n = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \tag{6.1}$$

όπου: n=πορώδες,  $\rho_b$ =φαινόμενη πυκνότητα μίγματος (g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_s$ =ειδικό βάρος μίγματος (g/cm<sup>3</sup>). Αρχικά το ξηρό βάρος της στήλης προσδιορίστηκε χωρίς το πληρωτικό μίγμα (W) και στην συνέχεια με την στήλη πληρωμένη (W<sub>s</sub>).

Η πυκνότητα του υγρού μίγματος προσδιορίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\rho_b = \frac{W_s - W}{V_t} \tag{6.2}$$

όπου:  $\rho_b$ = φαινόμενη πυκνότητα μίγματος (g/cm<sup>3</sup>), W<sub>s</sub>=ξηρό βάρος της πληρωμένης στήλης (g), W=ξηρό βάρος της στήλης χωρίς το πληρωτικό μίγμα (g) και V<sub>t</sub>= ωφέλιμος εσωτερικός όγκος στήλης (cm<sup>3</sup>).

Με βάση την πυκνότητα του κάθε υγρού μίγματος και την εξίσωση (6.1) προσδιορίστηκε το πορώδες της στήλης. Ο όγκος των πόρων για κάθε στήλη προσδιορίστηκε εν ξηρώ από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{pv} = n \cdot V_t \tag{6.3}$$

όπου: V<sub>PV</sub>=όγκος πόρων (cm<sup>3</sup>), n=πορώδες στήλης και V<sub>t</sub>=ωφέλιμος εσωτερικός όγκος στήλης (cm<sup>3</sup>).

Τέλος, μια άλλη παράμετρος που κύρια χρησιμοποιείται στον σχεδιασμό των χημικών αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας (εργαστηριακές στήλες) είναι ο χρόνος παραμονής (residence time) ή χώρος χρόνου (space time). Η τιμή της χρονικής αυτής παραμέτρου προσδιορίστηκε από τον λόγο των όγκο των πόρων προς τον ρυθμό ροής του διαλύματος στην είσοδο της στήλης.

$$\tau = \frac{V_{pv}}{Q} \tag{6.4}$$

όπου V<sub>PV</sub>=όγκος πόρων (cm<sup>3</sup>) και  $Q = A \cdot v \cdot n$  (cm<sup>3</sup>/h) ο ρυθμός ροής του διαλύματος.

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά των εργαστηριακών στηλών για κάθε πληρωτικό μίγμα και της συνολικής πειραματικής διάταξης (Στήλη 1+ Στήλη 2) όπως αυτά προέκυψαν με χρήση των παραπάνω μαθηματικών τύπων.
| Παράμετροι   | ΣΤΗΛΗ 1             | ΣΤΗΛΗ 2  |
|--|---------------------|----------|
| Ύψος στήλης (L, cm)                                    | 45.0                | 45.0     |
| Εσωτερική διάμετρος (I.D, cm)                          | 5.0                 | 5.0      |
| Εμβαδόν διατομής (A, cm²)                              | 19.625              | 19.625   |
| Ωφέλιμος όγκος (V <sub>t</sub> , cm³)                  | 825                 | 825      |
| Πορώδες (n)  | 0.36                | 0.52     |
| Όγκος πόρων (cm³)                                      | 303.8               | 438.8    |
| Γραμμική ταχύτητα Darcy (v,cm/d)                       | α) 30.48            | α) 30.48 |
|  | β) 91.44            | β) 91.44 |
| Χρόνος παραμονής (h)                                   | α) 11.9             | α) 17.2  |
|  | β) 4.0              | β) 5.7   |
| Παράμετροι   | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ |          |
| Συνολικό πορώδες (n)                                   | 0.44                |          |
| Συνολικό όγκος πόρων (cm³)                             | 742.6               |          |
| Συνολικός χρόνος παραμονής (h)                         | α) 29,1             |          |
|  | β) 9.7              |          |
| Συνολικός ρυθμός ροής [Q, (cm <sup>3</sup> /h)/(pv/d)] | α) 10.47 (0.34)     |          |
|  | β) 31.4 (1.01)      |          |

Πίνακας 6.4: Υδροδυναμικά και φυσικά χαρακτηριστικά των δύο εργαστηριακών στηλών και της συνολικής πειραματικής διάταξης

## 6.5 Γεωχημική μοντελοποίηση

Στην παρούσα εργασία το λογισμικό/ανοικτός κώδικας PHREEQC-2 χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση των διαφόρων γεωχημικών μηχανισμών που συμβάλλουν στον καθαρισμό των όξινων νερών από μεταλλεία μικτών θειούχων σε εργαστηριακά πειράματα με χρήση ΕΔΒΦ.

Ο γεωχημικός κώδικας PHREEQC-2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση-προσομοίωση προβλημάτων χημικής ισορροπίας σε κλειστά υδατικά-στερεά συστήματα (διαλυτοποίηση-καταβύθιση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση ή/και οξειδοαναγωγή) και τον προσδιορισμό του είδους των

χημικών ενώσεων που παράγονται. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του PHREEQC-2 είναι η πληθώρα των διαθέσιμων θερμοδυναμικών βάσεων δεδομένων (Minteq, Phreeqc, Wateq4f) και η επιλογή τους ανάλογα με την ιδιαίτερη φύση κάθε προβλήματος. Επιπλέον οι βάσεις δεδομένων έχουν την δυνατότητα να τροποποιηθούν από τον χρήστη αν και εφόσον αυτό είναι απαραίτητο.

Н γεωχημική μοντελοποίηση πραγματοποιήθηκε για тην λεπτομερέστερη κατανόηση της χημικής σύστασης των εκροών των εργαστηριακών ΕΔΒΦ. Η μεταφορά των ρύπων των υδατικών διαλυμάτων που τροφοδοτούνται διαμέσου της μάζας των ενεργών υλικών στις στήλες γίνεται με την μέθοδο της ανάμιξής τους σε σειρά κελιών (mixing cell) και τον προσδιορισμό του δείκτη κορεσμού S.I (Saturation Index). Ο δείκτης κορεσμού (Saturation Index, S.I.) αποτελεί μέτρο της απόκλισης από την κατάσταση ισορροπίας και συνεπώς μέτρο της ωθούσας δύναμης μεταξύ των φαινομένων διάλυσης και καταβύθισης ενός στερεού συστατικού σε ένα δεδομένο σημείο στο χρόνο και στο χώρο. Στην περίπτωση διάλυσης του ασβεστίτη CaCO<sub>3</sub>(s) περιγράφεται από την εξίσωση:

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}, \quad \log K_{eq} = -8.42$$
 (6.5)

Η παραπάνω αντίδραση θα οδηγηθεί προς τα δεξιά (διάλυση στερεού συστατικού) ή προς τα αριστερά (καταβύθιση στερεού συστατικού) μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα.

$$S.I. = \log\left(\frac{IAP}{K_{eq}}\right) \tag{6.6}$$

όπου IAP (Ion Activity Product) είναι το γινόμενο της ιοντικής ενεργότητας των προϊόντων Ca<sup>2+</sup> ή CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και k<sub>eq</sub> η θερμοδυναμική σταθερά της εξίσωσης (1) σε ισορροπία, όπως αυτές προέκυψαν από τις

Κεφάλαιο 6° : Πειραματική διάταξη και Μέθοδοι

θερμοδυναμικές βάσεις δεδομένων του προγράμματος. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η ενεργότητα του στερεού ασβεστίτη ισούται με 1.0. Αν S.I.> 0, η αντίδραση (1) οδηγείται προς τα δεξιά (καταβύθιση ασβεστίτη) και το υδατικό διάλυμα είναι υπερ-κορεσμένο ως προς τον ασβεστίτη ενώ αν S.I.< 0 οδηγείται προς τα αριστερά (διάλυση ασβεστίτη) και το υδατικό διάλυμα δε θεωρείται κορεσμένο ως προς τον ασβεστίτη. Στην περίπτωση όπου S.I.= 0, τότε το υδατικό βρίσκεται σε ισορροπία με την στερεή φάση του ασβεστίτη.

Από τα αποτελέσματα του κώδικα ως προς τους δείκτες κορεσμού των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις δοκιμές σε στήλες, δίδεται η δυνατότητα στον χρήστη να προσδιορίζει τις καταβυθιζόμενες/νέοσχηματιζόμενες φάσεις και επομένως την μεταβολή της συγκέντρωσης των ρυπων, την επίδραση της ροής αλλά και την μείωση του πορώδους ενός ενεργού υλικού με βάση μετρήσεις διαφόρων παραμέτρων του μετώπου αντίδρασης (pH, Eh, εν διαλύσει συγκέντρωση ρύπων, κ.α). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η βοήθεια του μοντέλου κατά το σχεδιασμό ενός ΕΔΒΦ (πρόβλεψη μηχανισμών, υδραυλικών παραμέτρων κ.α) κατά την μακροχρόνια λειτουργία στο πεδίο.

## Κεφάλαιο 7 Αποτελέσματα και Συζήτηση δοκιμών σε Στήλες

## 7.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη απορρύπανσης όξινων συνθετικών νερών μεταλλείων χρυσού με χρήση εργαστηριακών ΕΔΒΦ σε δοκιμές σε στήλες. Με τον τρόπο αυτό επιδιώκεται η βέλτιστη προσομοίωση της λειτουργίας των ΕΔΒΦ σε συνθήκες ανάλογες με αυτές που επικρατούν στο πεδίο.

Για τον σκοπό αυτό:

- Α) πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση της αποδοτικότητας χρήσης
  των δύο υποστρωμάτων (αλκαλικού και οργανικού) που εφαρμόσθηκαν
  εν σειρά σε πειράματα σε στήλες
- Β) μελετήθηκε η πρόοδος του μετώπου αντίδρασης κατά το μήκος της πειραματικής διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.
- Γ) μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ροής τροφοδοσίας των συνθετικών όξινων διαλυμάτων στην αποδοτικότητα των εργαστηριακών ΕΔΒΦ και τέλος
- Δ) πραγματοποιήθηκε αναλυτικός χαρακτηρισμός των «εξαντληθέντων» υλικών με χρήση αντίστοιχων τεχνικών (SEM-EDS, FTIR) για τον προσδιορισμό των νέο-σχηματιζόμενων φάσεων και την σε βάθος μελέτη των μηχανισμών απομάκρυνσης των ρύπων.

## 7.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών δοκιμών σε στήλες εφαρμόσθηκαν οι μέθοδοι και οι πειραματικές διατάξεις που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η μελέτη των ενεργών συστημάτων κατά μήκος των στηλών παρουσιάζεται με χρήση των πειραμάτων γρήγορης ροής σύμφωνα με τον τρόπο και τον σκοπό που σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να επισπευσθεί χρονικά το οριακό σημείο λειτουργίας κατά την εξισορρόπηση της εν διαλύσει συγκέντρωσης των ρύπων εισροής με τις αντίστοιχες τιμές της εκροής. Με τη χρήση της γρήγορης ροής είναι δυνατόν να περιοριστούν σε σημαντικό βαθμό, προβλήματα που αφορούν το φράξιμο των πόρων λόγω της συσσώρευσης φάσεων καταβύθισης των μετάλλων και έχουν ως αποτέλεσμα την μείωσης της απόδοσης του ΕΔΒΦ. Στις ακόλουθες ενότητες παρουσιάζονταν καθώς και τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης που πραγματοποιήθηκε στις διάφορες πειραματικές συνθήκες.

## 7.2.1 pH και δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh)

Κατά την διάρκεια 14 εβδομάδων εργαστηριακής επεξεργασίας, πραγματοποιήθηκε συνολικά καθαρισμός 24.75 L συνθετικού νερού μεταλλείων μικτών θειούχων. Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι τιμές του pH και του Eh σε προφίλ συστήματος δύο στηλών σε σειρά, πληρωμένων με αλκαλικό και οργανικό υπόστρωμα αντίστοιχα, συναρτήσει των όγκων πόρων που επεξεργάστηκαν κατά την διάρκεια του εργαστηριακού πειράματος (γρήγορου ρυθμού ροής).

**Α) Μεταβολή pH.** Όπως φαίνεται από το σχήμα 7.1, τρεις διαφορετικές περιοχές αντίδρασης μπορούν να διακριθούν με βάση την αρχική ικανότητα εξουδετέρωσης της στήλης του αλκαλικού υποστρώματος, την κατανάλωση της αλκαλικότητας/οργανικού άνθρακα και την επικάλυψη των τεμαχιδίων ενεργών πληρωτικών μιγμάτων από τις νεοσχηματιζόμενες φάσεις.



Σχήμα 7.1: Πειραματικές τιμές pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι κατά τα αρχικά στάδια του πειράματος, η τιμή του pH στις δύο θύρες δειγματοληψίας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά. Συγκεκριμένα, η τιμή του pH παρουσίασε σταθερή αύξηση στις δύο θύρες εξόδου των δύο τοποθετημένων στηλών εν σειρά μέχρι 11 όγκους πόρους. Στην συνέχεια, η τιμή του pH της εξόδου της αλκαλικής στήλης παρέμεινε σταθερή μέχρι 25 όγκους πόρων σε αντίθεση με την αντίστοιχη τιμή της οργανικής στήλης όπου διατηρήθηκε σταθερή μέχρι το πέρας του πειράματος (33 όγκους πόρων).

Παρά την έντονη ποσότητα οξύτητας που εισήλθε στο σύστημα (pH~3.5), η τιμή του pH παραμένει στην ουδέτερη περιοχή (6-8) στις θύρες εξόδου και των δύο στηλών για μεγάλο χρονικό διάστημα (98 ημέρες). Η έντονη αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στην διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων του ασβεστόλιθου (CaCO<sub>3</sub> και [CaMg(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) από το εισερχόμενο όξινο διάλυμα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$CaCO_3 + 2H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3 , \text{ pH} < 6.3$$
 (7.1)

$$CaCO_3 + H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$
, pH > 6.3 (7.2)

$$CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_2CO_3$$
 (7.3)

Ο ασβεστόλιθος με μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη συνήθως χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση όξινων απορροών μεταλλείων καθώς διαλυτοποιείται με πιο γρήγορο ρυθμό από τον δολομίτη (Busenberg and Plummer, 1982). Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται και στην αντίδραση 7.3, η διαλυτοποίηση του δολομίτη ελευθερώνει μόνο 1 mole Ca για κάθε 4 moles καταναλισκόμενης οξύτητας H<sup>+</sup> με αποτέλεσμα να εξουδετερώνεται διπλάσια ποσότητα οξύτητας H<sup>+</sup> πριν το διάλυμα καταστεί κορεσμένο ως προς την γύψο.

Η αύξηση της τιμής του pH πραγματοποιείται σε μια στενή ζώνη (μέτωπο αντίδρασης). Τα εν διαλύσει/ ανα-διαλυμένα ιόντα των μετάλλων μεταφέρονται κατά στήλης (προς μήκος της тα πάνω) και καταβυθίζονται/προσροφούνται στα ανώτερα τμήματα (έξοδος δεύτερης στήλης) όπου η τιμή του pH παραμένει στην ελαφρά αλκαλική περιοχή μέχρι το τέλος των πειραμάτων. Η απόσταση που διανύουν τα εν διαλύσει ιόντα των μετάλλων πριν καταβυθιστούν εξαρτάται από την τιμή του pH του εισερχόμενου ρυπαντικού φορτίου και την προσθήκη αλκαλικότητας κυρίως από το αλκαλικό υπόστρωμα στην πρώτη στήλη της πειραματικής διάταξης.

Ωστόσο, από την σύγκριση των προφίλ της τιμής του pH κατά μήκος των δύο στηλών για διάφορους χρόνους δειγματοληψίας (μετά από 1, 7, 14 και 21 όγκους πόρων) είναι φανερό ότι στο συνολικό σύστημα του ΕΔΦΒ εκτός από την ποσότητα της αλκαλικότητας του ασβεστόλιθου της πρώτης στήλης, σημαντική ποσότητα αλκαλικότητας (ανθρακικά ιόντα) προστίθεται επίσης από την οξείδωση του οργανικού υποστρώματος (κοπριά αιγών/θρύμματα ξύλου) της δεύτερης στήλης (Σχήμα 7.2α,β).



Σχήμα 7.2: Πειραματικές τιμές pH κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14 και 21 όγκους πόρων.

Υπό την επίδραση αναερόβιων συνθηκών, τα θειοαναγωγικά βακτήρια οξειδώνουν τον οργανικό άνθρακα (δότης ηλεκτρονίων) σε δικαρβονικά και ανάγουν τα θειικά (δέκτης ηλεκτρονίων) σε υδρόθειο.

$$SO_4^{-2} + 2CH_2O \stackrel{SRB}{\iff} H_2S + 2HCO_3^{-1}$$
 (7.4)

Η προκύπτουσα αλκαλικότητα στην δεύτερη στήλη αποτελεί σαφή ένδειξη της ύπαρξης θειοαναγωγικών βακτηρίων ενώ οι συνθήκες που διατηρούνται καθ'όλη την διάρκεια των δοκιμών σε στήλες (pH=5-9) θεωρούνται ιδανικές για την ανάπτυξη και διατήρηση τους.

Μετά από 29 και 34 όγκους πόρων, το μέτωπο της αντίδρασης μετατοπίζεται στα ανώτερα στρώματα των δύο στηλών με αποτέλεσμα την

«εξάντληση» της παραγόμενης αλκαλικότητας στα κατώτερα στρώματα και την ταυτόχρονη μείωση της τιμής του pH (Σχήμα 7.3α,β).



Σχήμα 7.3: Πειραματικές τιμές pH κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 29 και 33 όγκους πόρων.

Η υπό εξέλιξη αυτή διαδικασία υποδεικνύει ότι μολονότι τα κατώτερα τμήματα του ενεργού ΕΔΒΦ συστήματος χάνουν σε μεγάλο βαθμό την ικανότητά τους να ρυθμίζουν την τιμή του pH, τα ανώτερα τμήματα διατηρούν την ικανότητά τους να προσδίδουν την απαιτούμενη αλκαλικότητα στο σύστημα για μεγάλο χρονικό διάστημα (98 ημέρες). Η σταδιακή πτώση της τιμής του pH στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης (αλκαλικό υπόστρωμα) μετά από 25 όγκους πόρων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των ιόντων των ρύπων στο διάλυμα στην πρώτη θύρα δειγματοληψίας (13 cm από την είσοδο του εισερχόμενου διαλύματος).

β) Μεταβολή Eh. Η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (αρχική τιμή 145 mV) στη θύρα εξόδου της πρώτης στήλης, που κυμάνθηκε από 105 έως 25 mV για το συνολικό χρονικό διάστημα των εργαστηριακών δοκιμών, αποτελεί σαφή ένδειξη ότι στα ανώτερα τμήματα του αλκαλικού υποστρώματος δεν επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες. Από την άλλη μεριά, η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη θύρα εξόδου της δεύτερης στήλης, που κυμάνθηκε από - 22 έως -132 mV για το συνολικό χρονικό χρονικό διάστημα των εργαστηριακών δοκιμών, αποτελεί σαφή ένδειξη ότι το συνολικό χρονικό διάστημα των εργαστηριακών δοκιμών, αποτελεί συνθήκες από της δεύτερης στήλης, που κυμάνθηκε από - 22 έως -132 mV για το συνολικό χρονικό διάστημα των εργαστηριακών δοκιμών, αποτελεί σαφή ένδειξη ότι το οργανικό υπόστρωμα της δεύτερης στήλης δημιουργεί και διατηρεί τις απαραίτητες ανοξικές συνθήκες για την βιολογική επεξεργασία του όξινου διαλύματος.

Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες (Gilbert et al., 2002; Neculita et al., 2007), οι ελάχιστες τιμές pH και Eh που απαιτούνται για την διατήρηση των βέλτιστων συνθηκών βιοεξυγίανσης της OAM, είναι pH=5 και 0 mV, αντίστοιχα. Μάλιστα, πρόσφατη εργασία των Ergas et al. (2006) έδειξε ότι είναι δυνατόν να υπάρξει θειοαναγωγική δράση στο πεδίο ακόμα και σε πολύ όξινες συνθήκες (pH=3).

## 7.2.2 Θειϊκά ιόντα (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) και αλκαλικότητα

Τα θειϊκά ιόντα αποτελούν τα κυρίαρχα ανιόντα στα όξινα νερά των μεταλλείων μικτών θειούχων όπως επίσης και στα συνθετικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η επιτυχής μακροχρόνια λειτουργία ενός τυπικού ΕΔΒΦ έγκειται στην ικανότητα διατήρησης των συνθηκών εκείνων που ενισχύουν τη βιολογική θειοαναγωγή.

Στο σχήμα 7.4 παρουσιάζεται η εξέλιξη της απομάκρυνσης των θειικών ιόντων στην έξοδο των δύο στηλών της πειραματικής διάταξης. Η τελική συγκέντρωση των θειικών ιόντων στην πρώτη στήλη μετά από 33 όγκους πόρων ήταν 701 mg/L μειωμένη σε ποσοστό 41,9 % σε σχέση με την αρχική (1207 mg/L). Αντίθετα, η τελική συγκέντρωση των θειικών ιόντων που μετρήθηκε στην δεύτερη στήλη μετά από 33 όγκους πόρων προσέγγισε την τιμή των 125 mg/L, μειωμένη σε ποσοστό 89,6 % σε σχέση με την αρχική (1207 mg/L). Αναλυτικότερα, κατά τα πρώτα σταδία των δοκιμών σε στήλες όπου η τιμή του pH διατηρήθηκε σε ελαφρώς όξινες τιμές (5.2-6.5), η απομάκρυνση των θειικών ιόντων στην πρώτη στήλη από το ιδιαίτερα όξινο συνθετικό διάλυμα (pH=3,58) ενισχύθηκε από την απελευθέρωση των ιόντων ασβεστίου λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου και την επακόλουθη καταβύθιση της γύψου (CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O). Στο συμπέρασμα αυτό συμβάλλουν επίσης η σταδιακή μείωση με την πάροδο του χρόνου της εν διαλύσει συγκέντρωσης του Ca στην πρώτη στήλη και οι αρχικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις του Ca στην δεύτερη στήλη.



Σχήμα 7.4: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης θειικών ιόντων (*SO*<sub>4</sub><sup>-2</sup>) και εν διαλύσει Ca στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εν διαλύσει Ca στην δεύτερη στήλη μετά από 8 όγκους πόρων προέρχονται κυρίως από την εκ νέου διαλυτοποίηση της καταβυθισθένης γύψου στα κατώτερα μέρη του ενεργού συστήματος και από την μερική απελευθέρωση Ca της οργανικής στήλης. Μετά από 24 όγκους πόρων, η συγκέντρωση του Ca στην έξοδο του αλκαλικού υποστρώματος λαμβάνει πολύ χαμηλή τιμή (21,3 mg/L) υποδεικνύοντας έτσι χαμηλότερη απόδοση εξουδετέρωσης του κατώτερου συστήματος που μπορεί να οφείλεται σε α) εξάντληση και β) ενθυλάκωση του αλκαλικού μίγματος από νεοσχηματιζόμενες φάσεις. Οι μειωμένες συγκεντρώσεις Ca μπορούν επίσης να αποδοθούν στην χημική αλληλεπίδραση της νεοκαταβυθισμένης γύψου με τα διανθρακικά ιόντα ή την οργανική ουσία με άμεσο αποτέλεσμα την τελική καταβύθιση της φάσης του ασβεστίτη, όπως φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση:

$$Ca^{2+} + 2SO_4^{-2} + 2CH_2O \Leftrightarrow 2H_2S + CaCO_3 \downarrow + CO_2 + \frac{5}{2}O_2$$
 (7.5)

Επιπλέον, τα θειικά ιόντα μπορούν επίσης να απομακρυνθούν από το διάλυμα μέσω καταβύθισής τους ως σύμπλοκα π.χ θειικών αλάτων/υδροξειδίων. Προηγούμενες εργασίες έδειξαν ότι ο χημικός δεσμός τους με τα ιόντα του σιδήρου και του αργιλίου επηρεάζει σημαντικά την διαλυτότητα, το χημικό είδος, την τοξικότητα και την απομάκρυνση αυτών και άλλων μεταλλικών ιόντων (Satapanajaru et al., 2003).

Παρόλα αυτά, ο μεγάλος πληθυσμός θειοαναγωγικών βακτηρίων δεν υποδεικνύει απαραίτητα την επίτευξη σημαντικής δράσης ως προς την αναγωγή θειικών ιόντων. Χαρακτηριστικά, οι Hines et al. (1999) παρατήρησαν ότι ο σχετικός αριθμός των θειοαναγωγικών βακτηρίων σε παράκτιο άλας δεν διέφερε σημαντικά κατά την ετήσια καταγραφή τους, παρά το γεγονός ότι το ποσοστό μείωσης των θειικών παρουσίασε σημαντική διακύμανση για την αντίστοιχη χρονική περίοδο.

Τα συστήματα των ΕΔΒΦ συνήθως λειτουργούν αποδοτικά για βραχυπρόθεσμους χρόνους (μερικούς μήνες) όταν n βακτηριακή δραστηριότητα έχει αναπτυχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό (Waybrant et al, 2002; Hulshof et al., 2003). Ωστόσο, η μακροχρόνια αποδοτικότητα τους είναι δυνατόν να μειωθεί, τόσο στο πεδίο όσο και σε δοκιμές σε στήλες, πολύ πριν την επίτευξη των θεωρητικών δυνατοτήτων τους ως προς την απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου (Blowes et al., 2000). Οι τιμές των δεικτών κορεσμού στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης όπως προέκυψαν με την χρήση του PHREEQC-2 αποδεικνύουν ότι το εισερχόμενο διάλυμα είναι υπέρκορο ως προς γύψο και ελαφρώς κορεσμένο ως προς τον ασβεστίτη μέχρι 25 όγκους πόρων. Συνεπώς την περίοδο αυτή λαμβάνει χώρα βαθμιαία διάλυση ασβεστίτη-δολομίτη και ταυτόχρονη καταβύθιση γύψου. Κατά την ίδια περίοδο, η τιμή του pH στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης κυμαίνεται στην ελαφρώς αλκαλική περιοχή λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου.

Είναι εμφανές ότι η παρακολούθηση της μείωσης των θειικών ιόντων και η αύξηση της αλκαλικότητας μέσω της μέτρησης της εν διαλύσει συγκέντρωσης του Ca παρέχουν μία καλή εικόνα για την κινητική των διεργασιών του ΕΔΒΦ και την ανάπτυξη του πληθυσμού των θειοαναγωγικών βακτηρίων. Με τον τρόπο αυτό διαπιστώνεται η επιτυχής λειτουργία του ΕΔΒΦ καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

#### 7.2.3 Απομάκρυνση μετάλλων

#### 7.2.3.1 Σίδηρος (Fe) και Αργίλιο (Al)

Η συγκέντρωση του εν διαλύσει σιδήρου στην έξοδο του ΕΔΒΦ παρέμεινε κάτω από τα όρια ανίχνευσης για όλη την διάρκεια του πειράματος (Σχήμα 7.5). Αντίθετα στη θύρα εξόδου της πρώτης στήλης (αλκαλικό υπόστρωμα) εμφάνισε υψηλή τιμή συγκέντρωσης (158.9 mg/L) στα πρώτα στάδια της λειτουργίας, σχεδόν κατά το ήμισυ της αρχικής συγκέντρωσης (305.56 mg/L). Στην συνέχεια, η συγκέντρωση του εν διαλύσει σιδήρου ακολούθησε σταθερή γραμμική αύξηση μέχρι το τέλος της επεξεργασίας. Μετά από 33 όγκους πόρων, η τελική απόδοση απομάκρυνσης του σιδήρου στην πρώτη στήλη μειώθηκε σε ποσοστό 33 % ως αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης των καταβυθιζόμενων φάσεων στην επιφάνεια των τεμαχιδίων του ασβεστόλιθου και της σταδιακής μείωσης του pH με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 7.5: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει σιδήρου (Fe) στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Από την σύγκριση των προφίλ της εν διαλύσει συγκέντρωσης του Fe κατά μήκος των δύο στηλών (Σχήμα 7.6α,β) για διάφορους χρόνους δειγματοληψίας (μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων) επιβεβαιώνεται η ικανότητα του οργανικού υποστρώματος έναντι του αλκαλικού υποστρώματος της πρώτης στήλης να δεσμεύει πλήρως τα εν διαλύσει ιόντα του σιδήρου μέσω κυρίως της καταβυθίσεως αντίστοιχων σουλφιδίων ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα του μίγματος (κοπριάς αιγών και θρυμμάτων ξύλου) υπό την παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων.



Σχήμα 7.6: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει σιδήρου (Fe) κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων.

Από το παραπάνω σχήμα, είναι φανερό ότι μόνο ένα μέρος της ποσότητας του εισερχόμενου Fe δεσμεύεται στο αλκαλικό υπόστρωμα με την πάροδο του χρόνου μέσω αντιδράσεων προσρόφησης-καταβύθισης. Μάλιστα, οι συγκεντρώσεις του εν διαλύσει σιδήρου μεταβάλλονται αντίστοιχα από 261,3 mg/L σε 235.6 mg/L στις θύρες δειγματοληψίας A (13 cm) και ΣT (43 cm) της πρώτης στήλης στο τέλος του πειράματος (μετά από 33 όγκους πόρων), από γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην «εξάντληση» της ενεργής δράσης του αλκαλικού υποστρώματος ή/και στην ανα-διαλυτοποίηση των ήδη σχηματισθέντων φάσεων του σιδήρου.

Γεωχημικοί υπολογισμοί με χρήση του κώδικα PHREEQC-2 στην έξοδο της πρώτης στήλης προβλέπουν επικράτηση συνθηκών κορεσμού ως προς τις φάσεις του φερριυδρίτη [Fe(OH)<sub>3</sub>] και γκαιτίτη (FeOOH). Αντίστοιχα αποτελέσματα καταβύθισης σιδηρούχων φάσεων έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες εργασίες όπου όξινα εκχυλίσματα αντέδρασαν με ασβεστόλιθο ή άσβεστο (Mylona et al., 2000; Rotting et al., 2006). Ωστόσο, ο σίδηρος είναι δυνατόν να καταβυθιστεί ως σβερμανίτης,  $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$ , σε pH<4 ή φερριυδρίτης σε pH> 4 (Yu et al., 1999; Bigham et al., 1996).

Όσο αφορά την δεύτερη στήλη του οργανικού υποστρώματος, παρατηρείται μερική εμφάνιση της συγκέντρωσης του εν διαλύσει σιδήρου μόνο στις πρώτες θύρες δειγματοληψίας (A=13 cm και B=19 cm) από την βάση της στήλης. Το φαινόμενο αυτό δείχνει ότι τα κατώτερα στρώματα της στήλης παρουσιάζουν μερική απόδοση ως προς τον σίδηρο ως αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου που εισέρχονται στο σύστημα από την εκροή της πρώτης στήλης. Παρόλα αυτά, η απόδοση του οργανικού υποστρώματος στα ανώτερα στρώματα της στήλης (25 cm έως την έξοδο) είναι σχεδόν απόλυτη (~99%) επιβεβαιώνοντας την μέγιστη ικανότητα του οργανικού υποστρώματος να δεσμεύει ιόντα σιδήρου μέσω της καταβυθίσεως των αντίστοιχων σουλφιδίων.

Οι τιμές των δεικτών κορεσμού στην έξοδο του ΕΔΒΦ όπως προέκυψαν με την χρήση του PHREEQC-2 αποδεικνύουν ότι το εισερχόμενο διάλυμα είναι υπέρκορο ως προς τον μακιναβίτη (FeS<sub>0.9</sub>) και αδιάλυτου FeS μετά από 7 όγκους πόρων, ενώ μετά από 24 όγκους πόρων γίνεται ελαφρώς κορεσμένο και ως προς τον πυρίτη (FeS<sub>2</sub>). Αρχικά το διάλυμα στην δεύτερη στήλη φαίνεται να είναι ελαφρώς κορεσμένο ως προς την φάση του σιδερίτη (FeCO<sub>3</sub>) αλλά στην συνέχεια γίνεται ακόρεστο με την πάροδο του χρόνου, τείνοντας προς την πλήρη διαλυτοποίησή του. Η εναλλαγή αυτή από υπέρκορο σε ακόρεστο συνέπεσε χρονικά με την στιγμή όπου η εκροή της δεύτερης στήλης έγινε υπέρκορη ως προς τα σουλφίδια του σιδήρου (μετά από 7 όγκους πόρων). Το γεγονός αυτό συνιστά ότι η μείωση των θειικών ιόντων και η ταυτόχρονη καταβύθιση των σουλφιδίων του σιδήρου έλαβαν χώρα λίγο μετά την έναρξη της επεξεργασίας του όξινου διαλύματος.



Σχήμα 7.7: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει αργιλίου (AI) στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Το αργίλιο αρχίζει να εμφανίζεται στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης μόλις μετά από 31 όγκους πόρων, όπου τελικά αυξάνεται σταδιακά μέχρι 4,6 mg/L μετά από 33 όγκους πόρους (Σχήμα 7.7). Η απότομη αυτή αύξηση των ιόντων του αργιλίου στην πρώτη στήλη οφείλεται κυρίως στην εξάντληση της καταβυθιζόμενης ποσότητας του Al(OH)3 από την συνεχή παροχή οξύτητας στο σύστημα του ΕΔΒΦ. Τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών έδειξαν την συνύπαρξη TOU βασαλουμινίτη  $[AI_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5(H_2O)]$ και του  $y_1ββ\sigma(iτη [Al(OH)_3] (Nordstrom, 1982;)$ **Komnitsas** 2004), et al., αποτελούν тα οποία προϊόντα γήρανσης/αποικοδόμησης άλλων μετασταθών φάσεων του αργιλίου (Nordstrom, 1982; Berkowitz et al., 2005, 2006).

Σύμφωνα με το PHREEQC-2, η απομάκρυνση των ιόντων του αργιλίου οφείλεται κυρίως σε την καταβύθιση του αντίστοιχου άμορφου υδροξειδίου Al(OH)<sub>3</sub> και του αδιάλυτου βασικού θειϊκού αργιλίου (AlOHSO<sub>4</sub>). Καταβύθιση των φάσεων αυτών εντός της μάζας του αλκαλικού υποστρώματος συμβάλλει στον καθαρισμό των όξινων εκχυλισμάτων όπως επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις των ιόντων του αργιλίου κάτω από τα όρια ανίχνευσης στις αντίστοιχες θύρες δειγματοληψίας (Σχήμα 7.8α,β).



Σχήμα 7.8: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει αργιλίου (AI) κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων.

Καθώς η συγκέντρωση του εν διαλύσει αργιλίου αυξάνεται κατά μήκος της πρώτης στήλης στα τελευταία στάδια της επεξεργασίας (μετά από 29 και 33 όγκους πόρων), οι αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν σε όλο το προφίλ της δεύτερης στήλης παραμένουν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Μόνη εξαίρεση αποτελεί η εκροή της θύρας δειγματοληψίας (13 cm) όπου εμφανίζεται το Al μετά από 33 όγκους πόρων. Το γεγονός αυτό και σε συνδυασμό τις μετρήσεις του εν διαλύσει Al των εκροών του αλκαλικού υποστρώματος την ίδια χρονική περίοδο, υποδεικνύει σαφώς μερική εξάντληση της δράσης εξουδετέρωσης της εισερχόμενης οξύτητας από τον ασβεστόλιθο και «ίχνη» μείωσης της βιολογικής δράσης προς σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων του αργιλίου μόνο στα κατώτερα στρώματα του οργανικού υποστρώματος. Κατά την ίδια χρονική περίοδο οι εκροές στην δεύτερη στήλη του οργανικού υποστρώματος είναι μη κορεσμένες ως προς τα αντίστοιχα σουλφίδια του AI (S.I = <3.4) καθιστώντας σχεδόν αδύνατο τον σχηματισμό των φάσεων αυτών για τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Al Καθώς то ٧3 διαλύσει δεν είναι σε θέση να σχηματίσει δυσδιάλυτες/σταθερές θειούχες ενώσεις υπό την παρουσία υδατικού διαλύματος, είναι φανερό ότι η υψηλή απόδοση του συνολικού συστήματος ΕΔΒΦ ως προς τον συγκεκριμένο ρύπο οφείλεται ως επί το πλείστον στην ικανότητα του αλκαλικού υποστρώματος να εξουδετερώνει την εισερχόμενη οξύτητα και να καταβυθίζει υψηλές ποσότητες AI ως δυσδιάλυτο AI(OH)<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από προηγούμενες εργασίες καθαρισμού όξινων νερών μεταλλείων με χρήση οργανικού υποστρώματος συνιστούν πιθανό τον μηχανισμό προσρόφησης του ΑΙ στα νεοσχηματιζόμενα σουλφίδια των υπόλοιπων βαρέων μετάλλων (Dvorak et al., 1992; Cristensen et al., 1996).

#### 7.2.3.2 Μαγγάνιο (Mn) και Ψευδάργυρος (Zn)

Τα δύο αυτά χημικά στοιχεία παρουσιάζουν τις υψηλότερες εν διαλύσει αρχικές συγκεντρώσεις (71,7 και 68,3 mg/L, αντίστοιχα) στο εισερχόμενο όξινο διάλυμα έναντι των υπολοίπων μετάλλων.

Αναφορικά με το μαγγάνιο, από το σχήμα 7.9 προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ιόντων του μαγγανίου στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης προσεγγίζει την αρχική συγκέντρωση (71.77 mg/L) ήδη από την έναρξη της πειραματικής δοκιμής και συνεχίζεται καθ'όλη την διάρκεια της επεξεργασίας του εισερχόμενου διαλύματος. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το αλκαλικό υπόστρωμα του ασβεστόλιθου δεν δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες (pH>8, Eh>500 mV) για την δέσμευση του μαγγανίου μέσω αντιδράσεων καταβυθίσεως, οξείδωσης και προσρόφησης (Ghaly et al., 2007). Έτσι, τα αποτελέσματα απομάκρυνσης του μαγγανίου στην παρούσα

εργασία βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενες εργασίες όπου η δέσμευση του μαγγανίου από ΟΑΜ με χρήση ασβεστόλιθου ήταν ελάχιστη για τιμές pH από 3-8 (Ziemkiewicz et al., 1997; Silva et al., 2010a).



Σχήμα 7.9: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει μαγγανίου (Mn) στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Ωστόσο, η συγκέντρωση των εν διαλύσει ιόντων του μαγγανίου στην θύρα εξόδου της δεύτερης στήλης παρέμεινε κάτω από τα όρια ανίχνευσης (0.1 mg/L) μέχρι 30 όγκους πόρων, ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος και της επακόλουθης καταβύθισης του MnS. Πρέπει να τονιστεί ότι η αποδοτικότητα του μελετηθέντος συστήματος ΕΔΒΦ όσο αφορά το μαγγάνιο είναι ιδιαίτερα υψηλή, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι το μαγγάνιο ως χημικό στοιχείο χαρακτηρίζεται από έντονη κινητικότητα με αποτέλεσμα η απομάκρυνσή του να αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη διεργασία. Κάτω από ήπιες οξειδωτικές συνθήκες το μαγγάνιο συνήθως βρίσκεται με σθένος (+4) και σχηματίζει αδιάλυτες φάσεις MnO<sub>2</sub>, ενώ κάτω από αναγωγικές συνθήκες μετατρέπεται στην δισθενή ευδιάλυτη μορφή του (Komnitsas et al., 2004).



Σχήμα 7.10: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει μαγγανίου (Mn) κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων.

Η συγκριτική ανάλυση των προφίλ συγκέντρωσης του μαγγανίου κατά μήκος των δύο στηλών επιβεβαιώνει την ελάχιστη έως αμελητέα απομάκρυνση του Mn στο αλκαλικό υπόστρωμα σε αντίθεση με την μέγιστη απόδοση του οργανικού υποστρώματος (θύρα εξόδου) ακόμα και μετά από 29 όγκους πόρων (Σχήμα 7.10α,β). Οι δείκτες κορεσμού που προέκυψαν για όλες τις διαθέσιμες φάσεις του μαγγανίου από την θερμοδυναμική βάση Minteq ήταν κάτω από την μονάδα. Συγκεκριμένα, με βάση τα αποτελέσματα της γεωχημικής μοντελοποίησης για τις παρούσες πειραματικές συνθήκες μετά από 33 όγκους πόρων, οι εκροές της πρώτης στήλης του ασβεστόλιθου χαρακτηρίζονται ελαφρά μη κορεσμένες (SI λαμβάνει τιμές από -4 έως -0.5) ως προς τον άμορφο ευδιάλυτο πυροχροΐτη (pyrochroite) Mn(OH)<sub>2</sub> και τις

ασταθείς ανθρακικές φάσεις του ροδοχροσίτη (rhodochrosite) MnCO<sub>3</sub> και του κουτναχορίτη (kutnahorite) CaMn(CO<sub>3</sub>). Για το λόγο αυτό, οι ιδιαίτερα υψηλές τελικές συγκεντρώσεις του μαγγανίου στην πρώτη στήλη είναι πιθανόν να οφείλονται και σε φαινόμενα επαναδιάλυσης των ασταθών προαναφερθέντων φάσεών του που σχηματίσθηκαν και καταβυθίσθηκαν κατά τα αρχικά στάδια των πειραμάτων. Παρόλα αυτά, συνεισφορά στην μερική απομάκρυνση του Mn μπορεί να προήλθε από την (συγ)καταβύθιση ή ρόφηση του από όξυ(υδροξείδια) του σιδήρου.

Από την άλλη μεριά, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με χρήση του PHREEQC-2 έδειξαν ότι οι εκροές της δεύτερης στήλης του οργανικού υποστρώματος είναι ελαφρώς μη κορεσμένες ως προς την φάση του ροδοχροσίτη (MnCO<sub>3</sub>). Για το λόγο αυτό, η συγ(καταβύθιση) με σουλφίδια άλλων μετάλλων (κυρίως Fe και Zn), θεωρείται ο πιο πιθανός τρόπος δέσμευσης του Mn από το οργανικό υπόστρωμα για τις πειραματικές συνθήκες της παρούσας εργασίας. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν προκύψει από δοκιμές δέσμευσης Mn με χρήση βιοφίλτρων (Labrenz et al., 2000).

Η συγκέντρωση των ιόντων του ψευδαργύρου στο διάλυμα στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης παρουσίασε σχεδόν γραμμική αύξηση σε όλη την διάρκεια της επεξεργασίας (Σχήμα 7.11). Από την έναρξη ήδη του πειράματος, η συγκέντρωση του Zn εμφάνισε υψηλή συγκέντρωση 29,9 mg/L έναντι της αντίστοιχης αρχικής (63.78 mg/L) και τελικά προσέγγισε μείωση μόλις κατά 21,2 % μετά από 33 όγκους πόρων. Αντίθετα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην θύρα εξόδου της δεύτερης στήλης παρέμεινε κάτω από τα όρια ανίχνευσης (0.04 mg/L) για 33 όγκους πόρων, υποδεικνύοντας την μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης του συγκεκριμένου ρύπου με χρήση του οργανικού υποστρώματος που επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 7.11: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει ψευδαργύρου (Zn) στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Αναλυτικότερα, η συγκέντρωση του εν διαλύσει Ζη παρουσίασε σταθερή γραμμική αύξηση καθ'όλη την διάρκεια λειτουργίας του ΕΔΒΦ (Σχήμα 7.12) υποδεικνύοντας ότι η ικανότητα του αλκαλικού υποστρώματος να απομακρύνει τα ιόντα του δισθενούς ψευδαργύρου υπό την επίδραση δυναμικών πειραματικών συνθηκών μειώνεται σταδιακά κατά μήκος της πρώτης στήλης. Μετά από 33 όγκους, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην θύρα Α (13 cm) της πρώτης στήλης σχεδόν προσέγγισε την αρχική της τιμής στο διάλυμα τροφοδοσίας (63.78 mg/L). Σύμφωνα με το PHREEQC-2, η δέσμευση των ιόντων του ψευδαργύρου στην πρώτη στήλη του αλκαλικού υποστρώματος οφείλεται κυρίως στην καταβύθιση του αντίστοιχου οξειδίου Zn(OH)<sub>2</sub> για τιμές pH της ουδέτερης περιοχής ή σε φαινόμενα προσρόφησης στην επιφάνεια των καταβυθιζόμενων φάσεων σιδήρου [όξυ(υδροξείδια] όταν η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 5.7 και 6.4.



Σχήμα 7.12: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει ψευδαργύρου (Zn) κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων.

Στον αντίποδα, η συγκέντρωση του εν διαλύσει ψευδαργύρου παρέμεινε κάτω από τα όρια ανίχνευσης, στα ανώτερα τουλάχιστον στρώματα της πρώτης στήλης (25-43 cm) σε όλη την διάρκεια των δοκιμών σε στήλες. Την ίδια χρονική περίοδο, τα κατώτερα στρώματα (13-19 cm) του οργανικού υποστρώματος χάνουν σε μεγάλο βαθμό την ικανότητά τους να παρέχουν την απαιτούμενη ποσότητα οργανικού άνθρακα στο σύστημα και να δεσμεύουν τα εν διαλύσει ιόντα του εισερχόμενου ψευδαργύρου. Η δέσμευση του Zn στην δεύτερη στήλη προσομοιώθηκε στο PHREEQC-2 από την καταβύθιση του σφαλερίτη (ZnS), μολονότι είναι πιθανόν να έλαβε επίσης χώρα συγκαταβύθιση με τα σουλφίδια του σιδήρου (FeS<sub>0.9</sub> και αδιάλυτο FeS) ως [(Zn,Fe)S] στις δοκιμές σε στήλες. Ο σφαλερίτης είναι δυσδιάλυτη φάση του

α)

ψευδαργύρου και είναι δυνατό να καταβυθισθεί ακόμα και υπό την παρουσία πολύ μικρής ποσότητας συγκέντρωσης Zn (Hulshof et al., 2006).

#### 7.2.3.3 Χαλκός (Cu) και Κάδμιο (Cd).

Τα δύο αυτά βαρέα μέταλλα αν και κατέχουν μικρές ποσότητες στο συνθετικό διάλυμα του όξινου νερού των μικτών θειούχων, παρόλα αυτά παρουσίασαν σημαντική επίδραση στην γεωχημική δράση του συνολικού συστήματος ΕΔΒΦ. Για το λόγο αυτό, οι τιμές των εν διαλύσει συγκεντρώσεων Cu και Cd μετρήθηκαν με χρήση φασματομέτρου Perkin Elmer 2100 συνοδευόμενο από εξαχνωτή γραφίτη τύπου HGA-700 για τον προσδιορισμό τους ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<1 ppb).

Από την αρχική μεταβολή της συγκέντρωσης (<15 όγκους πόρων) του χαλκού, προκύπτει πλήρης απομάκρυνσή του από το εισερχόμενο διάλυμα τροφοδοσίας με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η ανίχνευσή τους (<0.1 ppm) ακόμα και στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης (Σχήμα 7.13).



Σχήμα 7.13: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει χαλκού (Cu) στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Μετά από 16 όγκους πόρων, η ενεργή δράση του αλκαλικού υποστρώματος ως προς τον χαλκό άρχισε να μειώνεται και τελικά η εν διαλύσει συγκέντρωση του Cu προσέγγισε την τιμή των 0.16 ppm μετά από 33 όγκους πόρων.

Από την άλλη μεριά, η συγκέντρωση του εν διαλύσει χαλκού στην έξοδο του ΕΔΒΦ παρέμεινε κάτω από τα όρια ανίχνευσης για όλη την διάρκεια του πειράματος (33 όγκους πόρων). Από την σύγκριση των προφίλ της εν διαλύσει συγκέντρωσης του Cu κατά μήκος των δύο στηλών για διάφορους χρόνους δειγματοληψίας (μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων) επιβεβαιώνεται η ικανότητα των δύο υποστρωμάτων να δεσμεύουν πλήρως το τοξικό αυτό μέταλλο (7.14α,β).

β)



Σχήμα 7.14: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει χαλκού (Cu) κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων.

Κεφάλαιο 7° : Αποτελέσματα και Συζήτηση δοκιμών σε Στήλες Σελίδα 80

α)

Από το παραπάνω σχήμα, φαίνεται χαρακτηριστικά η πλήρης δέσμευση του Cu (99%) με χρήση του οργανικού υποστρώματος της δεύτερης στήλης μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα (33 όγκους πόρων). Ωστόσο, την ίδια χρονική στιγμή η ακινητοποίηση των εν διαλύσει ιόντων Cu στην πρώτη στήλη του αλκαλικού υποστρώματος λαμβάνει υψηλή τιμή (87,69%), γεγονός που καθιστά το συνολικό σύστημα του ΕΔΒΦ ιδιαίτερα αποδοτικό ως προς τον χαλκό. Σύμφωνα με το PHREEQC-2, η απομάκρυνση των ιόντων του χαλκού οφείλεται κυρίως σε την καταβύθιση του αντίστοιχου οξειδίου στην ελαφρώς ουδέτερη περιοχή του pH (6 έως 7) ή σε φαινόμενα προσρόφησης στην επιφάνεια των καταβυθιζόμενων φάσεων σιδήρου όταν η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 5 και 6.

Μέχρι σήμερα, οι δημοσιευμένες τιμές διαλυτότητας του CuS σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C διαφέρουν μεταξύ τους μέχρι και 10 τάξεις μεγέθους, κυμαίνοντας από  $2 \times 10^{-35}$  έως  $8.5 \times 10^{-45}$  (Licht, 1988; Mullin, 2001). Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η τιμή διαλυτότητας  $7 \times 10^{-37}$ . Με βάσει τα δεδομένα αυτά, η μοντελοποίηση με χρήση του PHREEQC-2 συνιστά την εκροή εξόδου του οργανικού υποστρώματος υπέρκορη ως προς τον κοβελίτη (covellite) CuS υποδεικνύοντας μια σαφή τάση καταβύθισης της φάσης αυτής ακόμα και όταν η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα είναι ελάχιστη. Πιθανή θεωρείται επίσης η αντικατάσταση του Zn από τον Cu στην επιφάνεια των καταβυθιζόμενων τεμαχιδίων του σφαλερίτη, οδηγώντας στον σχηματισμό της φάσης του κοβελίτη CuS (Gerson et al., 1999).

Η συγκέντρωση του εν διαλύσει καδμίου παρέμεινε στις θύρες εξόδου και των δύο στηλών κάτω από τα όρια ανίχνευσης του γραφίτη για 33 όγκους πόρων (σχήμα 7.15). Το γεγονός αυτό καθιστά ιδιαίτερα αποτελεσματικό το σύστημα του ΕΔΒΦ που μελετάται στην παρούσα εργασία ως προς την απομάκρυνση του εν διαλύσει καδμίου.



Σχήμα 7.15: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει καδμίου (Cd) στις θύρες εξόδου των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του αλκαλικού (Στήλη 1) και οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος συναρτήσει των όγκων πόρων.

Αναλυτικότερα, η συγκέντρωση του εν διαλύσει Cd παρουσίασε σταθερή γραμμική αύξηση καθ'όλη την διάρκεια λειτουργίας του ΕΔΒΦ (Σχήμα 7.16 α) υποδεικνύοντας ότι η ικανότητα του αλκαλικού υποστρώματος να απομακρύνει τα ιόντα του δισθενούς καδμίου υπό την επίδραση δυναμικών πειραματικών συνθηκών μειώνεται σταδιακά κατά μήκος της πρώτης στήλης. Αν και μετά από 33 όγκους, η συγκέντρωση του καδμίου στην θύρα A (13 cm) της πρώτης στήλης σχεδόν προσέγγισε την αρχική της τιμής στο διάλυμα τροφοδοσίας (0.19 mg/L), παρόλα αυτά η απόδοση απομάκρυνσης του Cd στην θύρα εξόδου της πρώτης στήλης παρουσίασε υψηλή ποσοστιαία τιμή (94,74 %). Στην στήλη αυτή, οι δείκτες κορεσμού που προέκυψαν για όλες τις διαθέσιμες φάσεις του καδμίου από την θερμοδυναμική βάση Minteq ήταν κάτω από την μονάδα. Για αυτό το λόγο, η διαλυτότητα του καδμίου θεωρείται ότι εξαρτάται κυρίως σε φαινόμενα ρόφησης/συγκαταβύθισης στα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου (Singh et al., 1998; Doye and Duschene, 2003).



Σχήμα 7.16: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εν διαλύσει καδμίου (Cd) κατά μήκος των δύο εν σειρά τοποθετημένων στηλών του α) αλκαλικού (Στήλη 1) και β) οργανικού (Στήλη 2) υποστρώματος μετά από 1, 7, 14, 21, 29 και 33 όγκους πόρων.

Από την άλλη μεριά, η συγκέντρωση του εν διαλύσει καδμίου παρέμεινε κάτω από τα όρια ανίχνευσης του γραφίτη (<0.004 ppb), στα ανώτερα τουλάχιστον στρώματα της δεύτερης στήλης (25-43 cm) σε όλη την διάρκεια των δοκιμών σε στήλες (Σχήμα 7.16β). Την ίδια χρονική περίοδο, τα κατώτερα στρώματα (13-19 cm) του οργανικού υποστρώματος χάνουν σε πολύ μικρό βαθμό την ικανότητά τους να παρέχουν την απαιτούμενη ποσότητα οργανικού άνθρακα στο σύστημα και να δεσμεύουν τα εν διαλύσει ιόντα του εισερχόμενου καδμίου. Σύμφωνα με το PHREEQC-2, η δέσμευση του Cd στην δεύτερη στήλη του οργανικού υποστρώματος έλαβε χώρα από την καταβύθιση του γρινοκίτης (greenockite) CdS. Ο γρινοκίτης είναι δυσδιάλυτη φάση του καδμίου και είναι δυνατό να καταβυθισθεί, όπως και

β)

στην περίπτωση του Zn, ακόμα και υπό την παρουσία πολύ μικρής ποσότητας συγκέντρωσης Cd.

# Κεφάλαιο 8 Αναλυτικός χαρακτηρισμός εξαντληθέντων δειγμάτων ΕΔΒΦ

## 8.1 Εισαγωγή

Μετά την ολοκλήρωση των πειραματικών δοκιμών, στερεά δείγματα ελήφθησαν από τις στήλες προς αναλυτικό χαρακτηρισμό των νεοσχηματιζόμενων φάσεων τους με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τα στερεά δείγματα των «εξαντλημένων» πληρωτικών μιγμάτων των δύο στηλών (περίπου 30 g το καθένα) ελήφθησαν από 3 αντιπροσωπευτικά σημεία δειγματοληψίας της κάθε στήλης (κάτω, μέση και άνω μέρος).

Αναλυτικότερα, για την μελέτη των εξαντληθέντων δειγμάτων με την βοήθεια Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) παρασκευάσθηκαν κάθετες τομές. Για το σκοπό αυτό, στερεά δείγματα εγκιβωτίσθηκαν σε πολυεστερική ρητίνη και στην συνέχεια λειάνθηκαν σε χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου, ονομαστικής πυκνότητας κόκκων από 80 ως 2000. Ακολούθησε, λεπτομερής χαρακτηρισμός της μορφολογίας και σημειακή ανάλυση (EDS) των νεοσχηματιζόμενων φάσεων, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5.

Η αναλυτική μελέτη με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), έγινε με τη χρήση φασματόμετρου Perkin–Elmer/Spectrum 100. Τα δοκίμια (παστίλιες) πάχους 1-1,5 μm, παρασκευάστηκαν από ανάμειξη κονιορτοποιημένου υλικού από τις στήλες (αλκαλικό και οργανικό υπόστρωμα) με KBr (αναλογία 1:30), με πίεση 8 tons/cm<sup>2</sup> και ελήφθη φάσμα, από 450 cm<sup>-1</sup> ως 4000 cm<sup>-1</sup>.

## 8.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM – EDS)

Σημαντικές ποσότητες των καταβυθιζόμενων φάσεων, βαθιά κίτρινου και μαύρου χρώματος παρατηρήθηκαν στο τέλος των πειραμάτων ιδιαίτερα στα χαμηλότερα τμήματα των στηλών του αλκαλικού και οργανικού υποστρώματος, αντίστοιχα.

**Α) Αλκαλικό υπόστρωμα.** Στα σχήματα 8.1α,β και 8.2α,β,γ παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM και αναλύσεις EDS στα εξαντληθέντα δείγματα του αλκαλικού υποστρώματος της πρώτης στήλης. Στο σχήμα 8.1α,β φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζονται οι ιδιόμορφοι πρισματικοί κρύσταλλοι της γύψου CaSO<sub>4</sub> (κάθετα) και (οριζόντια) επικαλύπτωντας τους κόκκους του ασβεστόλιθου. Από τις σημειακές αναλύσεις EDS επιβεβαιώθηκε η χημική σύσταση της φάσης αυτής που σχηματίστηκε από την διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου από την εισερχόμενη οξύτητα του διαλύματος (pH=3.58).





Σχήμα 8.1: Εικόνες μορφολογίας (τομές) τεμαχιδίων αλκαλικού υποστρώματος (ασβεστόλιθου) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×2000) και διαγράμματα σημειακών αναλύσεων EDS σε αντίστοιχα σημεία που επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό πρισματικών κρυστάλλων γύψου α) κάθετα και β) οριζόντια

Οι αναλύσεις των εξαντληθέντων δειγμάτων με το SEM έδειξαν ότι τα εξεταζόμενα τεμαχίδια του αλκαλικού υποστρώματος παρουσιάζουν έντονες περιοχές από συσσωματωμένα βαρέα μέταλλα στην επιφάνεια τους (Σχήμα 8.2α). Ως επί το πλείστον, οι φάσεις αυτές αποτελούνται από μικτά όξυ(υδροξείδια) του σιδήρου με προσοφημένα διάφορα βαρέα μέταλλα όπως Zn, Cd, Cu (Σχήμα 8.2β,γ). Αντίστοιχες φάσεις έχουν ταυτοποιηθεί σε προηγούμενες εργασίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με διαφορετικές ποιότητες ασβεστόλιθου (Santomartino and Webb, 2007; Aziz et al., 2008).

α)



Σχήμα 8.2: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης και σημειακές αναλύσεις των εξαντληθέντων δειγμάτων του αλκαλικού υποστρώματος της πρώτης στήλης που επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό συσσωματωμένων όξυ(υδροξειδίων) του σιδήρου και δεσμευμένων βαρέων μετάλλων στην ασβεστολιθική-πυριτική μήτρα του πληρωτικού μίγματος.

**Β) Οργανικό υπόστρωμα.** Στα σχήματα 8.3 και 8.4 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM και αναλύσεις EDS στα εξαντληθέντα δείγματα του οργανικού υποστρώματος της δεύτερης στήλης. Η απομάκρυνση των θειικών

και των βαρέων μετάλλων στην παρούσα εργασία αποδίδεται στην καταβύθιση των αντίστοιχων σουλφιδίων των μετάλλων. Σε όλο το μήκος του οργανικού υποστρώματος ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν πληθώρα δευτερογενών φάσεων Fe-S και Zn-S. Συγκεκριμένα, φάση του FeS που ανταποκρίνεται με την αντίστοιχη φάση του μακιναβίτη που ανιχνεύθηκε από τους Benner et al., 1999, παρατηρήθηκε στα οργανικά τεμαχίδια.



Σχήμα 8.3: Εικόνα μορφολογίας (τομή) τεμαχιδίων οργανικού υποστρώματος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×850) και διάγραμμα σημειακής ανάλυσης EDS που επιβεβαιώνει τον σχηματισμό της φάσης Fe-S.

Το προϊόν της αντίδρασης αναγωγής των θειικών υπό την παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων που ανιχνεύθηκε στην παρούσα εργασία ήταν ο σφαιροειδής σφαλερίτης Zn-S (Labrenz et al. 2000). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση του μετάλλου αυτού (63.8 mg/L) στο εισερχόμενο όξινο διάλυμα αλλά και στην ικανότητα της φάσης του σφαλερίτη να σχηματίζεται ακόμα και σε όξινες συνθήκες χωρίς να διαλυτοποιείται έντονα με την πάροδο του χρόνου. Η καταβύθιση των δευτερογενών σουλφιδίων του Fe και Zn πιθανόν να συνέφερε στην απομάκρυνση των υπόλοιπων βαρέων μετάλλων μέσω (συγ)καταβύθισης ή αντιδράσεων προσρόφησης.



Σχήμα 8.4: Εικόνα μορφολογίας (τομή) τεμαχιδίων οργανικού υποστρώματος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×1500) και διάγραμμα σημειακής ανάλυσης EDS που επιβεβαιώνει τον σχηματισμό της σφαιροειδούς φάσης Zn-S.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα εξαντλημένα δείγματα του οργανικού υποστρώματος δεν ανιχνεύθηκε εμφανής μικροβιακή δραστηριότητα με χρήση του SEM. Ωστόσο η παρουσία των θειοαναγωγικών βακτηρίων επιβεβαιώθηκε έμμεσα από α) τον σχηματισμό των σουλφιδίων των μετάλλων και β) την έντονη οσμή χαλασμένου αυγού (H<sub>2</sub>S).
### 8.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (FTIR)

### 8.3.1 Γενικά

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία στην περίπτωση των ΕΔΒΦ χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των δραστικών ομάδων (functional groups) των ενεργών πληρωτικών υλικών και την πιστοποίηση των νεοσχηματιζόμενων φάσεων κατά την διάρκεια λειτουργίας τους (Gavaskar et al., 2000; Zolla et al., 2009; Bartzas and Komnitsas, 2010).

Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπερύθρου (Βαλαβανίδης, 2008). Αν σε ένα μόριο προσπέσει υπέρυθρη ακτινοβολία ίσης συχνότητας με την ιδιοσυχνότητα δόνησης, τότε προκαλείται διέγερση του δεσμού. Οι παραπάνω διεγέρσεις έχουν ως αποτέλεσμα δονήσεις τάσης (stretching vibrations) και δονήσεις κάμψης/παραμόρφωσης (bending/deformation vibrations), ανάλογα με το αν μεταβάλλεται το μήκος ή η γωνία του δεσμού. Περαιτέρω, οι δονήσεις τάσης μπορεί να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες (symmetric ή asymmetric), ενώ οι δονήσεις κάμψης διακρίνονται σε ψαλιδωτές (scissoring), κλυδονιζόμενες (rocking),  $\pi\alpha\lambda\lambda\delta\mu\epsilon\nu\epsilon\varsigma$  (wagging) και στρεβλ $\delta\mu\epsilon\nu\epsilon\varsigma$  (twisting) (Σχήμα 8.5).



Σχήμα 8.5. Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή.

Σύμφωνα με τον McMurry, (1998), οι συνηθέστερες περιοχές χαρακτηριστικών απορροφήσεων βρίσκονται μεταξύ 4000 cm<sup>-1</sup> και 400 cm<sup>-1</sup>. και διακρίνονται στις εξής ακόλουθες (Σχήμα 8.6):

α) Στην περιοχή από 4000 έως 2500 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί σε απορροφήσεις που προκαλούνται από δονήσεις επιμήκυνσης (τάσης) των απλών δεσμών N-H, C-H και Ο-H. Οι δεσμοί N-H και Ο-H απορροφούν στην περιοχή 3300-3600 cm<sup>-1</sup> ανάλογα με τη δομή του υπόλοιπου μορίου, ενώ ο δεσμός C-H εμφανίζει μία ταινία απορρόφησης στα 3000 cm<sup>-1</sup>.

β) Στην περιοχή 2500-2000 cm<sup>-1</sup> όπου λαμβάνει χώρα η δόνηση επιμήκυνσης (τάσης) του τριπλού δεσμού. Αποτελεί την χαρακτηριστική περιοχή όπου απορροφούνται οι ομάδες των νιτριλίων (—C≡N) και των αλκινίων (—C≡C—). γ) Στην περιοχή από 2000 έως 1500 cm<sup>-1</sup> όπου απορροφούν όλοι οι διπλοί δεσμοί (—C=O, —C=N και —C=C—). Οι καρβονυλικές ομάδες απορροφούν γενικά στην περιοχή μεταξύ 1650 και 1750 cm<sup>-1</sup>, ενώ η επιμήκυνση του δεσμού των αλκενίων λαμβάνει χώρα συνήθως σε μια περιορισμένη περιοχή μεταξύ 1610 και 1650 cm<sup>-1</sup>.

δ) Στην περιοχή κάτω από 1500 cm<sup>-1</sup> που είναι χαρακτηριστική των δονήσεων του σκελετού οργανικών ενώσεων με συνδυασμούς ατόμων C, H, O, S κλπ. Οι απορροφήσεις αυτές που χαρακτηρίζουν το κάθε οργανικό μόριο και αποτελούν τη σφραγίδα των αλληλεπιδράσεων ολόκληρου του μορίου, καλούνται ταινίες απορρόφησης δακτυλικών αποτυπωμάτων. Εδώ εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις, που οφείλονται σε μια ποικιλία απλών δεσμών —C-C—, —C-O, —C-N και —C-X.





### 8.3.2 Ποιοτικός χαρακτηρισμός υποστρωμάτων

**Α) Αλκαλικό υπόστρωμα.** Στο σχήμα 8.7 παρουσιάζονται τα φάσματα (ταινίες) απορρόφησης IR του αλκαλικού υποστρώματος πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος. Και στις δύο περιπτώσεις διακρίνονται οι τάσεις υδροξυλίων (OH-stretches), οι δονήσεις τάσεις Si-O (stretching vibrations) και οι κορυφές κάμψης (bending peaks) στο εύρος περιοχών, 3700-3100 cm<sup>-1</sup>, 1200-900 cm<sup>-1</sup> και 750-450 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.



Σχήμα 8.7. Φάσματα απορρόφησης αλκαλικού υποστρώματος (Στήλη 1) που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος.

Αναλυτικότερα, οι δονήσεις τάσης που εμφανίζονται στα 1427, 876 και 712 cm<sup>-1</sup> δείχνουν την κυρίαρχη παρουσία ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>). Η κορυφή που εμφανίζεται στα 712 cm<sup>-1</sup> αποτελεί το χαρακτηριστικό ίχνος απορρόφησης του ασβεστίτη όπως έχει αναφερθεί από πλήθος ερευνητών για υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθους (Makreski and Jovanovski, 2003; Silva et al., 2010b) (Σχήμα 8.8). Ωστόσο, η ελαφρά μετατόπιση της κορυφής αυτής στο φάσμα απορρόφησης IR του αλκαλικού υποστρώματος μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος δείχνει χαλάρωση των αντίστοιχων ανθρακικών δεσμών και τάση διαλυτοποίησης τους (Al-Degs et al. 2006). Οι δευτερεύουσες κορυφές που εμφανίζονται στα 1,793 και στο εύρος τιμών 2,508–2,512 cm<sup>-1</sup> αποτελούν επιπρόσθετη ένδειξη της παρουσίας ασβεστίτη στα δύο δείγματα του αλκαλικού υποστρώματος (Gadsden 1975; Al-Degs et al. 2006; Gunasekaran et al. 2006).



Σχήμα 8.8. Χαρακτηριστικό ίχνος απορρόφησης ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>) στα δείγματα του αλκαλικού υποστρώματος που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος.

Οι δονήσεις τάσεις στα 3492 cm<sup>-1</sup> χαρακτηρίζουν τον δεσμό τάσης των υδροξυλίων (O-H stretch) ενώ στα 1692 cm<sup>-1</sup> χαρακτηρίζουν τον δεσμό κάμψης των υδροξυλίων (O-H band). Και οι δύο αυτές δονήσεις της ομάδας του υδροξυλίου οφείλονται στα OH που είναι δεσμευμένα στην οργανική δομή, αλλά και στην παρουσία μορίων νερού δεσμευμένων από τον ασβεστόλιθο ή νερού που απορροφήθηκε κατά την παρασκευή των δισκίων KBr.

Τέλος, οι δονήσεις τάσεις που εμφανίζονται στα 791 cm<sup>-1</sup>, 693 cm<sup>-1</sup>, 538 cm<sup>-1</sup> και 467 cm<sup>-1</sup> δείχνουν την παρουσία SiO<sub>2</sub> που έχει χρησιμοποιηθεί στο αλκαλικό υπόστρωμα υπό μορφή πυριτικής άμμου για την αύξηση της διαπερατότητας του πληρωτικού μίγματος. Αντίστοιχες κορυφές για Si-O-Si δεσμούς έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες εργασίες (Hajjaji et al., 2001; Madejova, 2003).

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα απορρόφησης IR του αλκαλικού υποστρώματος πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος διακρίνονται δύο χαρακτηριστικές περιοχές (490-450 cm<sup>-1</sup> και 1250-900 cm<sup>-1</sup>) όπου μεταβάλλονται οι προκύπτουσες κορυφές, αντίστοιχα (Περιοχές Α και Β).

Koivó χαρακτηριστικό των δύο αυτών περιοχών αποτελεί η παρουσία ένυδρης γύψου (CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) στο φάσμα απορρόφησης IR του αλκαλικού υποστρώματος μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος με τις αντίστοιχες κορυφές να διακρίνονται στα 1109, 669 και 596 cm<sup>-1</sup>. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την καταβύθιση αυτής της φάσης ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου από το όξινο εισερχόμενο διάλυμα (pH=3.58) και της ταυτόχρονης παρουσίας υψηλής αρχικής συγκέντρωσης θειικών ιόντων (1207 mg/L). Για δείγματα διαφορετικής καθαρότητας ασβεστόλιθων σε έντονο περιβάλλον θειικών ιόντων έχει αναφερθεί ότι τα ίχνη απορρόφησης της γύψου εμφανίζονται στα φάσματα FTIR σε κυματαριθμούς 1100-1020 cm<sup>-1</sup> και 590-610 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα (Al-Degs et al. 2006). Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί επίσης για φυσικές αλλά και τεχνητά παρασκευασμένες γύψους (Anbalagan et al., 2009; Bard and Bilal, 2011).

**B)** Οργανικό υπόστρωμα. Στο σχήμα 8.9 παρουσιάζονται τα φάσματα (ταινίες) απορρόφησης IR του οργανικού υποστρώματος πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος. Στον Πίνακα 8.1 δίδονται αναλυτικότερα όλες οι δονήσεις που ελήφθησαν από την ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων FT-IR και την ταυτοποίηση των κυριότερων δεσμών που προέκυψε βάσει βιβλιογραφικής ανασκόπησης (Ouatmane et al. 2000; Ait Baddi et al. 2004; Amir et al. 2004; 2005).



Σχήμα 8.9. Φάσματα απορρόφησης οργανικού υποστρώματος (Στήλη 2) που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος.

Συγκεκριμένα, στα υπό μελέτη δείγματα του οργανικού υποστρώματος της δεύτερης στήλης εντοπίστηκαν τα εξής:

α) Η κύρια κορυφή που παρατηρείται στην περιοχή 3420-3440 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στις δονήσεις τάσης των υδροξυλίων (-OH), του αζώτου (N-H) και των καρβοξυλικών οξέων (COO-H). Στις ίδιες λειτουργικές ομάδες αποδίδονται τα ίχνη απορρόφησης στην περιοχή ~1075 cm<sup>-1</sup>.

β) Οι δύο κορυφές ~2924 και 2851 cm<sup>-1</sup> που εντοπίστηκαν και στα δύο φάσματα, αποδίδονται στις ασύμμετρες και συμμετρικές αλειφατικές (C-H) δονήσεις τάσης του μεθυλενίου αντίστοιχα (asym CH<sub>2</sub> και sym CH<sub>2</sub>).

γ) Η έντονη απορρόφηση στα 1654 cm<sup>-1</sup> οφείλεται πιθανότερα στη δημιουργία δεσμών C=O στα καρβοξυλικά οξέα, τις αλδεΰδες, τα πολυπεπτίδια ή τις κινόνες.

δ) Η απορρόφηση στην περιοχή ~1420 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις αλειφατικές ασύμμετρες C-H δονήσεις κάμψης των ομάδων του μεθυλίου CH<sub>3</sub> και του μεθυλενίου CH<sub>2</sub> και τέλος ε) Το φάσμα απορρόφησης μεταξύ 1270 cm<sup>-1</sup> και 1200 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται στις δονήσεις των αρωματικών C-O ομάδων που συνδέονται με κετόνες, αλειφατικούς αιθέρες, φαινόλες και δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες.

Πίνακας 8.1. Αποτελέσματα ταυτοποίησης των κυριότερων δεσμών (λειτουργικές ομάδες) στα φάσματα απορρόφησης του οργανικού υποστρώματος πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος.

| Οργανικό υπόστρωμα                             |  |  |
|--|--|--|
| Πριν την επεξεργασία<br>(v, cm <sup>-1</sup> ) | Μετά την επεξεργασία<br>(v, cm <sup>-1</sup> ) | Δεσμοί/Ομάδες  |
| 3436 (1076)                                    | 3435 (1075)                                    | Ο-Η, Ν-Η, COO-Η<br>(δονήσεις τάσης)                              |
| 2924 (2851)                                    | 2923 (2851)                                    | C-H (δονήσεις τάσης - asym<br>CH₂ και sym CH₂)                   |
| 1654   | 1654   | C=O (δονήσεις τάσης -<br>καρβοξυλικά οξέα,<br>πολυπεπτίδια, κ.α) |
| 1420   | 1419   | C-Η δονήσεις κάμψης (ομάδες<br>CH₂ ή CH₃)                        |
| 1270 (1200)                                    | 1269 (1200)                                    | C-O (δονήσεις τάσης -<br>πολυσακχαρίδια)                         |
| -  | 1119   | S=Ο (δονήσεις τάσης)   |
| -  | 619  | S-O (δονήσεις τάσης)   |

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τους Calderon et al. 2006, οι οποίοι παρατήρησαν σε «φρέσκα» δείγματα κοπριάς από αγελάδες γαλακτοπαραγωγής κορυφές στα 2870 cm<sup>-1</sup> (C–H αλειφατικές), 1653 cm<sup>-1</sup> (πολυπεπτίδια σε πρωτεΐνες) και μία ευρεία κορυφή σε κυματαριθμούς μεταξύ 3100 και 3600 cm<sup>-1</sup>, και την οποία απέδωσαν στις ομάδες του αζώτου N–H και των υδροξυλίων O–H. Ανάλογη απόδοση κορυφών που αντιστοιχούν σε χημικά τροποποιημένα δείγματα χωνεμένης κοπριάς χοίρων έγινε από τους Hsu and Lo, (1999). Ωστόσο, οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι τα φάσματα FTIR της χωνεμένης κοπριάς χοίρων διαφέρουν σημαντικά ως προς τις κύριες κορυφές απορρόφησης των οργανικών δεσμών σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα άλλων οργανικών αποβλήτων όπως θρυμμάτων ξύλου, αποβλήτων οινοπαραγωγής και κόμποστ αστικών στερεών αποβλήτων (MSW).

Από την συγκριτική ανάλυση των φασμάτων FTIR του οργανικού υποστρώματος πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος προκύπτει παρουσία ανόργανων κορυφών στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος του «εξαντληθέντος» πληρωτικού μίγματος (<1500 cm<sup>-1</sup>). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις βιολογικές αντιδράσεις (βιορόφηση/ βιοαναγωγή/καταβύθιση σουλφιδίων των μετάλλων) που έλαβαν χώρα στον ΕΔΒΦ ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα.

Η παρουσία των μετάλλων στις δοκιμές σε στήλες μεταβάλλει τα φάσματα απορρόφησης με τον εξής τρόπο: 1) Τα ίχνη απορρόφησης στα 3436 and 1075.97 cm<sup>-1</sup> μειώθηκαν, υποδεικνύοντας την συμμετοχή των ομάδων Ο-Η και COO-Η στην βιο-δέσμευση των μετάλλων και 2) η παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών 1119 και 619 cm<sup>-1</sup> των ανόργανων S=O και S-Ο δονήσεων τάσης μόνο στο φάσμα IR οργανικού υποστρώματος που λήφθηκε μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος, γεγονός που αποδεικνύει ότι πραγματοποιήθηκε ρόφηση των θειικών ιόντων στο οργανικό υπόστρωμα (Σχήμα 8.10 α,β).



Σχήμα 8.10. Χαρακτηριστικά ίχνη απορρόφησης στα δείγματα του οργανικού υποστρώματος (Στήλη 2) που ελήφθησαν πριν και μετά την επεξεργασία του όξινου διαλύματος για τις λειτουργικές ομάδες α) S=O και β) S-O.

# Κεφάλαιο 9 Γενικά Συμπεράσματα - Θέματα προς περαιτέρω μελέτη

Н παρούσα διπλωματική εργασία διερεύνησε πειραματικά тην δυνατότητα Ενεργών ΒιοΦραγμών χρήσης των Διαπερατών ως οικονομικότερη αποδοτικά εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας των όξινων νερών από μεταλλεία μεικτών θειούχων. Στόχος της προτεινόμενης μεθόδου είναι η εξουδετέρωση των όξινων νερών μεταλλείων και η απομάκρυνση των εν διαλύσει μετάλλων, Fe, Zn, Mn, Cu, κ.α. μέσω κυρίως της καταβύθισης των μετάλλων με τη μορφή θειούχων ενώσεων (σουλφίδια). Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα επιθυμητό δεδομένου ότι οι περισσότερες θειούχες ενώσεις είναι λιγότερο διαλυτές από τα αντίστοιχα υδροξείδια ή τις ανθρακικές ενώσεις των μετάλλων..

Η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην χρήση μηδενικού κόστους φυσικών οργανικών υλικών όπως είναι απορρίμματα κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων (κοπριά αιγών) και απορρίμματα επεξεργασίας ξύλου (θρύμματα ξύλου). Κοινό χαρακτηριστικό των απορριμμάτων αυτών είναι η παραγωγή τους σε μεγάλες ποσότητες και η εύκολη διαθεσιμότητα τους. Για την βέλτιστη απόδοση του ΕΔΒΦ στο εργαστήριο επιλέχθηκε η χρήση ασβεστόλιθου λατομείου, με σκοπό την προ-επεξεργασία του εισερχόμενου όξινου ρυπαντικού φορτίου. Η νέα αυτή τεχνική, βρίσκεται ακόμη στα στάδια ανάπτυξής της γεγονός που καθιστά την περαιτέρω διερεύνησή της, ιδιαίτερα ελκυστική.

Στην παρούσα εργασία διεξάγεται πειραματική μελέτη παρακολούθησης των κυριοτέρων παραμέτρων λειτουργίας (pH και δυναμικό οξειδοαναγωγής, συγκέντρωση θειικών ιόντων και κυρίαρχων κατιόντων, και εν διαλύσει συγκέντρωση μετάλλων) ενός εργαστηριακής κλίμακας ΕΔΒΦ

(αλκαλικού και οργανικού υποστρώματος). Σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής λειτουργίας (~3 μήνες) παρατηρήθηκε α) σημαντική παραγωγή αλκαλικότητας, ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης του αλκαλικού υποστρώματος (ασβεστόλιθου) και β) ανάπτυξη των απαραίτητων θειοαναγωγικών βακτηρίων για την οξείδωση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα του οργανικού υποστρώματος (κοπριά αιγών/θρύμματα ξύλου).

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων και η γεωχημική μοντελοποίησή τους με χρήση του PHREEQC-2 επιβεβαίωσαν την εξάρτηση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στο αλκαλικό υπόστρωμα από το pH και την διαλυτότητα των αντίστοιχων υδροξειδίων τους (Σχήμα 9.1). Επιπροσθέτως, συνεισφορά στην μερική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων μπορεί να προήλθε επίσης από φαινόμενα (συγ)καταβύθισης ή προσρόφησης τους από όξυ(υδροξείδια) του σιδήρου που σχηματίστηκαν κατά τα αρχικά στάδια της επεξεργασίας.



Σχήμα 9.1. Γραφική απεικόνιση μηχανισμών απομάκρυνσης ρύπων στην παρούσα εργασία με χρήση αλκαλικού υποστρώματος.

Από την άλλη μεριά, η αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και της γεωχημικής μοντελοποίησης επιβεβαίωσαν την βιολογική οξείδωση των εν διαλύσει θειικών ιόντων υπό την παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων την καταβύθιση των μετάλλων θειούχων και зų тn μορφή ενώσεων/σουλφιδίων (Σχήμα 9.2). Μερική απομάκρυνση των μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα είναι δυνατόν να έλαβε επίσης χώρα μέσω αντιδράσεων (συγ)καταβύθισης σουλφίδια ή/και προσρόφησης зц тα TOU σιδήρου/ψευδαργύρου σχηματίζοντας αντίστοιχες μικτές φάσεις [(Zn,Fe, Me<sup>+2</sup>)S1.





Οι κυριότερες φάσεις (κύριες και δευτερογενείς) που ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν μετά από μικροσκοπική-σημειακή (SEM-EDS) και ορυκτολογική ανάλυση (FTIR) και των εξαντληθέντων δειγμάτων των δύο πληρωτικών μιγμάτων (αλκαλικού και οργανικού) μετά το πέρας των δοκιμών σε στήλες, περιελάμβαναν κυρίως α) οξυ(υδροξείδια) του σιδήρου με

προσοφημένα διάφορα βαρέα μέταλλα όπως Zn, Cd, Cu, β) του ασβεστίου (γύψο), γ) σουλφίδια των μετάλλων (κυρίως FeS και Zn-S) και δ) άλλες μικτές φάσεις (μικτα σουλφίδια [(Zn,Fe, Me<sup>+2</sup>)S] άλλων βαρέων μετάλλων όπως Cd, Cu, Mn).

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι οι ΕΔΒΦ που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία (απόδοση μέχρι 99.9 %) των όξινων νερών μικτών θειούχων ορυκτών επιβαρυμένων με θειικά ιόντα και διαλυτά μέταλλα, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η εργαστηριακή μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην εργασία αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί για την μελέτη και τον βέλτιστο σχεδιασμό και άλλων ΕΔΒΦ με στόχο την απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περίπτωση.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας εγέρθηκαν κάποιες σκέψεις και διάφορα ερωτήματα, η επίλυση των οποίων ενδεχομένως θα συμβάλει στην διαχείριση και επεξεργασία των όξινων νερών μεταλλείων με κύριο γνώμονα την βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας της προτεινόμενης τεχνολογίας. Ειδικότερα, προτείνονται για μελλοντική έρευνα:

- Περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός των εξαντληθέντων πληρωτικών μιγμάτων με χρήση δοκιμών εκχυλισιμότητας ενός σταδίου (Toxicity Leaching Procedure) ή/και διαδοχικών σταδίων (Sequential Leaching) για την μελέτη κινητικότητα των περιεχόμενων ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος.
- Αναγέννηση (Regeneration) των εξαντληθέντων πληρωτικών μιγμάτων και Ανάκτηση (Recovery) των περιεχόμενων διαλυμένων βαρέων μετάλλων μετά το πέρας των πειραμάτων σε στήλες με χρήση χημικών αντιδραστηρίων όπως είναι π.χ. το αντιδραστήριο Fenton. Με τον τρόπο αυτό θα είναι εφικτή η (αντίστροφη) μελέτη της κινητικής της εκρόφησης των βαρέων μετάλλων από την επιφάνεια των πληρωτικών υλικών, οι τυχόν αλληλεπιδράσεις τους και ο προσδιορισμός της απώλειας μάζας των ενεργών υλικών (ισοζύγιο μάζας). Η μελέτη αυτή επίσης μπορεί να προσφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη καθώς θα συμβάλει σε σημαντικό βαθμό στην μείωση του ρυπαντικού φορτίου των εξαντληθέντων πληρωτικών υλικών (πρόληψη δευτερογενούς

ρύπανσης), με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οι κατάλληλες προϋποθέσεις διάθεσης των εξαντληθέντων πληρωτικών υλικών στην ύπαιθρο μετά το πέρας της λειτουργίας ενός ΕΔΦ ή ακόμη και της επαναχρησιμοποίησής τους.

Τέλος, επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας με χρήση πραγματικών διαλυμάτων όξινης απορροής μεταλλείων ή/και υψηλού ρυπαντικού φορτίου υπόγειων νερών σε πειραματικές δοκιμές πεδίου σε μεγαλύτερες στήλες (in-situ field column tests). Η επι-τόπου μελέτη/αξιολόγηση των ΕΔΦ σε στήλες προσφέρει περισσότερο ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας σε σχέση με το εργαστήριο καθώς μπορεί να μελετηθεί επίσης η χρονική και η εποχική μεταβολή διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων όπως της τιμής του pH, της ροής, της ποιότητας του ρυπασμένων υδάτων ή εκχυλισμάτων OAM αλλά και της επικρατούσας μικροβιολογικής δραστηριότητας στη ρυπασμένη περιοχή. Επιπρόσθετα, προτείνεται βέλτιστος σχεδιασμός πιλοτικής διάταξης Ενεργών Διαπερατών Βιοφραγμών με χρήση των ενεργών μιγμάτων (αλκαλικού και οργανικού) που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και με βάση τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα σε στήλες.

## Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία

Βαλαβανίδης, Λ (2008) *Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και* Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, Αθήνα: Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα μη Κερδοσκοπική Εκδοτική Εταιρεία.

Κομνίτσας, Κ και Ξενίδης, Α (2001) Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων, *Τεχνικά Χρονικά*, **5**(1-2),19-36.

Κοντόπουλος, Α (1998) Ό*ξινη απορροή μεταλλείων*, Σημειώσεις μαθήματος Περιβαλλοντική Υδατική Χημεία, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα: ΕΜΠ.

Κούρτης, Α (2007) *Κατεργασία υγρών αποβλήτων από μεταλλεία μικτών θειούχων*, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ.

Μπάρτζας, Γ (2007) Απομάκρυνση ρυπαντών από εκχυλίσματα μεταλλευτικών στερεών αποβλήτων με ενεργούς διαπερατούς φραγμούς από ερυθρά ιλύ και ιπτάμενη τέφρα, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ

### Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Ait Baddi, G, Hafidi, M, Cegarra, J, Alburquerque, J A, Gonzalvez, J, Gilard, V and Revel, J C (2004) Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and 13C NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw, *Bioresource Technology*, **93**, 285–290.

Al-Degs, Y S, El-Barghouthi, M I, Issa A A, Khraisheh, M A and Walker, G M (2006) Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, **40**, 2645–58.

Amir, S, Hafidi, M, Merlina, G, Hamdi, H and Revel, J C (2004) Elemental analysis, FTIR and 13<sup>C</sup> NMR of humic acids from sewage sludge composting, *Agronomie*, **24**, 13–8.

Amir, S, Hafidi, M, Merlina, G and Revel, J C (2005) Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge, *Chemosphere*, **59**, 801–10.

Anbalagan, G, Mukundakumari, S, Sakthi Murugesan, K and Gunasekaran, S (2009) Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum, *Vibrational Spectroscopy*, **50** (2): 226-30.

Aziz, H A, Adlan, M N and Ariffin, K S (2008) Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Bioresource Technology*, **99** (6), 1578-83.

Bard, F and Bilal, E (2011) Semi-batch precipitation of calcium sulfate dihydrate from calcite and Sulfuric Acid, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **6** (1), 241-50.

Bartzas, G, Komnitsas, K and Paspaliaris, I (2006) Laboratory evaluation of Fe<sup>0</sup> barriers to treat acidic leachates, *Minerals Engineering*, **19**, 505–14.

Bartzas, G and Komnitsas, K (2010) Solid phase studies and geochemical modelling of low cost permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials*, **183** (1-3), 301-8.

Benner, S G (1999) *Hydrogeology, Geochemistry and Microbiology of a Reactive Barrier for Acid Mine Drainage*, Ph.D thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Benner, S G, Blowes, D W and Ptacek, J A (1997) Full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage, *Ground Water Monitoring and Remediation*, **17**, 99-107.

Benner, S G, Blowes, D W, Gould, W D, Herbert Jr, R B and Ptacek, C J (1999) Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage, *Environmental Science and Technology*, **33**, 2793–99.

Benner, S G, Gould, W D and Blowes, D W (2000) Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage, *Chemical Geology*, **169**, 435-48.

Berkowitz, J, Anderson, M A and Graham, R C (2005) Laboratory investigation of aluminum solubility and solid-phase properties following alum treatment of lake waters, *Water Research*, **39** (16), 3918–28.

Berkowitz, J, Anderson, M A and Amrhein, C (2006) Influence of aging on phosphorus sorption to alum floc in lake water, *Water Research*, **40** (5), 911–16.

Bigham, J M, Schwertmann, U, Traina, S J, Winland, R L and Wolf, M (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**, 2111–21.

Bolzicco, J, Carrera, J and Ayora, C (2004) Eficiencia de la Barrera Permeable Reactiva de Aznalcóllar (Sevilla; España) como remedio de Aguas Ácidas de Mina, *Revista Latino- Americano de Hidrogeología*, **4**, 27-34.

Boonstra, J, van Lier, R, Janssen, G, Dijkman, H and Buisman, C J N (1999) Biological treatment of acid mine drainage, In: Amils R, Ballester A (Eds.), *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century*, Amsterdam: Elsevier, **9** (B), 559–67.

Bowles, M W (1997) *The Trench and Gate Groundwater Remediation System*, M.Sc. Thesis, Department of Geology and Geophysics, University of Calgary, Alberta, Canada.

Blowes, D W, Ptacek, C J and Jambor J L (1997) In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies, *Environmental Science and Technology*, **31** (12), 3348-57.

Blowes, D W, Ptacek, C J, Benner, S G, McRae, C W T, Bennett, T A and Puls, R W (2000) Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, **45**, 123–37.

Boynton, W V (1980) *Chemistry and Technology of Lime and Limestone* (2<sup>nd</sup> Ed.), New York: John Wiley & Sons.

Bremner, J M and Mulvaney, C S (1982) Nitrogen-total, In: Page, A L, Miller, R H and Keeney, D R (Eds.), *Methods of Soil Analysis* (2<sup>nd</sup> Ed), Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, **9**, 595-624.

Busenberg, E and Plummer, L N (1982) The kinetics of dissolution of dolomite in  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O systems at 1.5° to 65° C and 0 to 1 atm P<sub>CO2</sub>, *American Journal of Science*, **282**, 45-78.

Calderon, F J, McCarty, G W and Reeves, J B III (2006) Pyrolisis-MS and FT-IR analysis of fresh and decomposed dairy manure, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **76**, 14–23.

Carey, M A, Fretwell, B A, Mosley, N G and Smith, J W N (2002) *Guidance on the design, construction, operation and monitoring of permeable reactive barriers*, NC/01/51, Environment Agency, Bristol, U. K..

Christensen, B, Laake, M and Lien, T (1996) Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria: results from a bench scale experiment, *Water Research*, **30** (7), 1617–24.

Coulton, R, Bullen, C, Dolan, J, Hallet, C, Wright, J and Marsden, C (2003) Wheal Jane mine water active treatment plant-design, construction and operation, *Land Contamination and Reclamation*, **11**, 245–52.

Doshi, S M, (2006) *Bioremediation of Acid Mine Drainage Using Sulfate-Reducing Bacteria*, US-EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response and Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 72p. Doye, I and Duchesne, J (2003) Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batchleaching tests, *Applied Geochemistry*, **18** (8), 1197–213.

Duliu, O, Grecu, M N and Cristea, C (2009) EPR and X-RAY diffraction investigation of some Greek marbles and limestones, *Romanian Reports in Physics*, **61** (3), 487–99.

Dvorak, D H, Hedin, R S, Edenborn, H M and McIntire, P E (1992) Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot scale reactors, *Biotechnology and Bioengineering*, **40**, 609–16

Edraki, M, Golding, S D, Baublys, K A and Lawrence M G (2005) Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia, *Applied Geochemistry*, **20** (4), 789-805.

Ergas, S J, Harrison, J, Bloom, J, Forloney, K, Ahlfeld, D P, Nusslein, K and Yuretich, R F (2006) Chap. 7: Natural attenuation of acid mine drainage by acidophilic and acidotolerant Fe(III)- and sulfate-reducing bacteria, In: Clark II, C and Lindner, A (Eds.) *Remediation of Hazardous Waste in the Subsurface: Bridging Flask and Field Studies*, American Chemical Society Symposium Series, **940**, American Chemical Society, Washington D.C., 105–107.

Evangelou, V P (1995) *Pyrite oxidation and its control*, Boca Raton, Florida: CRC press.

Evangelou, V P (2001) Pyrite Microencapsulation Technologies: Principles and Potential Field Application, *Ecological Engineering*, **17**(2-3), 165–78.

Evangelou, V P and Zhang, Y L (1995) A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **25** (2), 141–99.

European bioenergy networks (2003) *Eurobionet - biomass survey in Europe*, Country report of Greece 2003.

FAO (1985) *Water quality for agriculture*, R S Ayers and D W Westcot, FAO Irrigation and Drainage, **29** (1), FAO, Rome, 174 p.

Gadsden, J A (1975) *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, London: The Butterworth Group.

Galetakis, M, Alevizos, G and Leventakis, K (2012) Evaluation of fine limestone quarry by-products, for the production of building elements – An experimental approach, *Construction and Building Materials*, **26** (1), 122-30.

Gavaskar, A R (1999) Design and construction techniques for permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials*, **68** (1–2), 41–71.

Gavaskar, A R, Gupta, N, Sass, B, Janosy, R and Hicks, J (2000) Final Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation, *Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP)*, Columbus, Ohio: Prepared for Air Force Research Laboratory by Battelle Press.

Gerson, A R, Lange, A G, Prince, K E and Smart, R St C (1999) The mechanism of copper activation of Sphalerite, *Applied Surface Science*, **137**, 207–223.

Ghaly, A E, Kamal, M A, Mahmoud, N S and Cote, R (2007) Treatment of landfill leachate using limestone/sandstone filters under aerobic batch conditions, *American Journal of Environmental Sciences*, **3** (2): 43-53.

Gibert, O, de Pablo, J, Cortina, J L and Ayora, C (2002) Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments, *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology*, **1**, 327-33.

Gibert, O, de Pablo, J, Cortina, J L and Ayora, C (2003) Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in situ acid mine drainage treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 489-496.

Gibert, O, de Pablo, J, Cortina, J and Ayora, C (2004) Chemical characterization of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage, *Water Research*, **38**, 4186-96.

Gunasekaran, S, Anbalagan, G and Pandi, S (2006) Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 892–899.

Hajjaji, M, Kacim, S, Alami, A, El Bouadili, A and El Mountassir, M (2001) Chemical and mineralogical characterisation of a clay taken from the Moroccan meseta and a study of the interaction between its fine friction and Methylene blue, *Applied Clay Science*, **20**, 1–12.

Hallberg, K B (2010) New perspectives in acid mine drainage microbiology, *Hydrometallurgy*, **104**, 448–53.

Henderson A D and Demond A H (2007) Long-term performance of zerovalent iron permeable reactive barriers: a critical review, *Environmental Engineering Science*, **24** (4), 401–423.

Herbert, R B (1994) Metal transport in ground water contaminated by acid mine drainage, *Nordic Hydrology*, **25**, 193-212.

Hines, M E, Evans, R S, Sharak, B R, Willis, S G, Friedman, S, Rooney-Varga, J N and Devereux, R (1999) Molecular phylogenetic and biogeochemical studies of sulfate-reducing bacteria in the rhizosphere of Spartina alterniflora, *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 2209–16.

Hsu, J H and Lo, S L (1999) Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure, *Environmental Pollution*, **104**, 189-196.

Hulshof, A H, Blowes, D W, Ptacek, C J and Gould, W D (2003) Microbial and nutrient investigations into the use of in situ layers for treatment of tailings effluent, *Environmental Science and Technology*, **37**, 5027–33.

Hulshof, A H, Blowes, D W and Gould, W D (2006) Evaluation of in situ layers for treatment of acid mine drainage: A field comparison, *Water Research*, **40**, 1816–1826.

Hutchison, I and Ellison, R (1992) *Mine waste management-A resource for mining industry professionals, regulators and consulting engineers*, Boca Raton, Florida: Lewis Publishers.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (2011) Permeable Reactive Barriers: Technology Update, PRB-5, Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team, http://www.itrcweb.org/Documents/PRB-5.pdf (22.10.11).

Jeen, S W, Jambor, J L, Blowes. D W and Gillham, R W (2007) Precipitates on granular iron in solutions containing calcium carbonate with Trichloroethene and hexavalent chromium, *Environmental Science and Technology*, **41**, 1989–1994.

Jong, T and Parry, D L (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs, *Water Research*, **37** (14), 3379-89.

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

Jong, T and Parry, D L (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs, *Water Research*, **37** (14), 3379-89.

Kamolpornwijit, W, Liang, L, West, O R, Moline, G R and Sullivan, B A (2003) Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study, *Journal of Contaminant Hydrology*, **66**, 161–78.

Kleinmann, D G and Erickson, P M (1983) *Control of Acid Drainage from Coal refuse using anionic surfactants*, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations, 8847.

Kleinmann, R L P, Hedin, R S and Nairn, R W (1998) Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands, In: Geller, A, Klapper, H and Salomons, W (Eds.) *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*, Berlin: Springer Verlag, **7**, 303–19.

Kogel J E, Trivedi, N C, Barker, J M and Krukowski S T (2006) *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses* (7<sup>th</sup> Ed.), Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME).

Köhler, S (2004) Auswahl und einsatz von eisenhaltigen füllmaterialien für Permeable Reactive Barriers (PRB) zur in situ grundwassersanierung am *beispiel eines chromatschadensfalls*, Zurich: Swiss Federal Institute of technology Zurich.

Kolmert, Å and Johnson, D B (2001) Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**, 836-843.

Komnitsas, K, Bartzas, G and Paspaliaris, I (2004) Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies, *Minerals Engineering*, **17**, 183-94.

Labrenz, M, Druschel, G K, Thomsen-Ebert, T, Gilbert, B, Welch, S A, Kemner, K M, Logan, G A, Summons, R E, De Stasio, G, Bond, P L, Lai, B, Kelly, D S and Banfield, J F (2000) Formation of Sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate reducing bacteria, *Science*, **290**, 1744–7.

Ledin, M and Pedersen, K (1996) The environmental impacts of mine wastes – Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes, *Earth-Science Reviews*, **41**, 67-108.

Li, M G, Aube, B C and St-Arnaud, L C (1997) Considerations in the use of shallow water covers for decommissioning reactive tailings, *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver B.C. Canada: 30 May – 6 June, I, 115–330.

Liang, L, Korte, N, Gu, B H, Puls R and Reeter, C (2000) Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ "iron barriers", *Advances in Environmental Research*, **4** (4), 273–86.

Liang, L, Moline, G, Kamolpornwijit, W and West, O (2005) Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation, *Journal of Contaminant Hydrology*, **78** (4), 291-312.

Licht, S (1988) Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation–reduction potentials of the metal Sulphides, *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 2971–75.

Long, Z E, Huang, Y H, Cai, Z L, Cong, W and Fan, O Y (2003) Biooxidation of ferrous iron by immobilized Acidithiobacillus ferrooxidans in poly(vinyl alcohol) cryogel carriers, *Biotechnology Letters*, **25**, 245–9.

Lovett, R J (1997) Removal of manganese from acid mine drainage, *Journal of Environmental Quality*, **26**(4), p. 1017-24.

Ludwig R D, McGregor, R G, Blowes, D W, Benner, S G and Mountjoy, K, (2002) A Permeable Reactive Barrier for Treatment of Heavy Metals, *Ground Water*, **40**, 59-66.

Lunt, H A (1931) The carbon-organic matter factor in forest soil humus, *Soil Science*, **32**, 27-33.

Mackenzie, P D, Horney, D P and Sivavec, T M (1999) Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns, *Journal of Hazardous Materials*, **68**, 1–17.

Madejova, J (2003) FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, **31**, 1–10.

Makreski, P and Jovanovski, G (2003) Minerals from Skopja IX distinction between some rhombohedral Carbonates by FTIR Spectroscopy, *Bulletin Chemical Technology Skopje*, **22**, 25–32.

McMurry, J (1998) Organic Chemistry (Μετάφραση: Βάρβογλης, Α, Ορφανόπουλος, Μ, Σμόνου, Ι και Στρατάκης, Μ), Οργανική Χημεία, Τόμος Ι, Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Meyer-Reil L A (1994) Microbial life in sedimentary biofilms— the challenge to microbial ecologists, *Marine Ecology Progress Series*, **112**, 303–11.

Menadi, B, Kenai, S, Khatib, J and Aït-Mokhtar, A (2009) Strength and durability of concrete incorporating crushed limestone sand, *Construction and Building Materials*, **23** (2),625-33.

Morrison, S J, Metzler, D R and Carpenter, C E (2001) Uranium precipitation in a permeable reactive barrier by progressive irreversible dissolution of zerovalent iron, *Environmental Science and Technology*, **35**, 385–90.

Mullin, J W (2001) Crystallization (4<sup>th</sup> Ed.), Oxford: Butterworth-Heinemann.

Mylona, E, Xenidis, A and Paspaliaris, I (2000) Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone, *Minerals Engineering*, **13** (10–1), 1161–75.

Naicker, K, Cukrowska, E and McCarthy T S (2003) Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs, *Environmental Pollution*, **122** (1), 29-40.

National Research Council (NRC) (1994) *Alternatives for ground water cleanup*, Washington, D.C.: National Academy Press.

Neculita, C-M, Zagury, G Z, 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.

Nelson, D W and Sommers, L E (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter, In: Page, A L, Miller, R H and Keeney, D R (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, ASA-SSSA, **9**(2), American Society of Agronomy, Madison, WI, 539-579.

Nordstrom, D K (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system  $AI2O_3-SO_3-H_2O$  at 298 K, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **46**, 681–692.

O'Hannesin, S (1999) An Overview of Installation Methods for PRBs, Presentation for the U.S.EPA Conference on Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation, Dallas, Texas.

Olsen, S R and Sommers, L E (1982) Phosphorus, In: Page, A L, Miller, R H and Keeney, D R (Eds.), *Methods of Soil Analysis*, Part 2: Chemical and Microbiological Properties, Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, 403-27.

Orava, D, Hallam, C E and Swider, R (1995) Evaluating alternative long-term strategies for treatment of acid mine drainage (AMD), In: Hynes, T P and Blanchette, M C (Eds.), *Proceedings from Sudbury '95, Conference on Mining and the Environment*, Sudbury Ontario: 28 May – 1 June 1995, 505-14.

Ouatmane, A, Dorazio, V, Hafidi, M, Revel, J C, Senesi, N (2000) Elemental and spectroscopic characterization of humic acids fractionated by gel permeation chromatography, *Agronomie*, **20**, 491–504.

Pagnanelli, F, Cruz Viggi, C, Mainelli, S and Toro, L (2009) Assessment of solid reactive mixtures for the development of biological permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2-3), 998–1005.

Phillips, D H (2010) Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries, *Desalination*, **251**, 352–9.

Prokop, G, Bittens, M, Cofalka, P, Roehl, K E, Schamman, M and Younger, P (2003) *Summary Report of the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Innovative Groundwater Management Technologies"* – Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), C68: 119 S., Tübingen.

Richardson J P and Nicklow J W (2002) In situ Permeable Reactive Barriers for groundwater contamination, *Soil and Sediment Contamination*, **11** (2), 241-68.

Rötting, T S, Cama, J, Ayora, C, Cortina, J L, DePablo, J (2006) Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: column experiments, *Environmental Science and Technology*, **40**, 6438–43.

Rötting, T S, Thomas, R C, Ayora, C and Carrera, J (2008) Passive Treatment of Acid Mine Drainage with High Metal Concentration Using Dispersed Alkaline Substrate, *Journal of Environmental Quality*, **37**, 1741-51.

Santomartino, S and Webb, J A (2007) Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron, *Applied Geochemistry*, **22**, 2344 - 61.

Satapanajaru, T, Comfort, S D and Shea, P S (2003) Enhancing metolachlor destruction rates with aluminum and iron salts during zerovalent iron treatment, *Journal of Environmental Quality*, **32**, 1726–34.

Silva, A M, Cruz, F L S, Lima, R M F, Teixeira, M C and Leão, V A (2010a) Manganese and limestone interactions during mine water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **181** (1–3), 514-20.

Silva, M, Specht, E, Schmidt, J (2010b) Thermophysical properties of The limestone as a function of Origin, Part 2: Calcination enthalpy and equilibrium temperature, *Cement Lime Gypsum*, **6**, 51-57.

Singh, D B, Rupainwar, D C, Prasad, G and Jayaprakas, K C (1998) Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, **60**, 29–40.

Snape, I, Morris, C E and Cole, C M (2001) The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica, *Cold Regions Science and Technology*, **32**, 157–74.

Starr, R C and Cherry, J A (1994) In situ remediation of contaminated groundwater: The funnel-and gate system, *Ground Water*, **32** (3), 465-76.

Thiruvenkatachari, R, Vigneswaran, S and Naidu, R (2008) Permeable reactive barrier for groundwater remediation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14** (2), 145-56.

Turekian, K K and Wedepohl, K H (1961) Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust, *Geological Society of America*, **72**, 175-92.

Turner, D and McCoy, D (1990) Anoxic alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative, *Proceedings, National Symposium on Mining*, University of Kentucky, Lexington, KY, 73-5.

U.S.EPA (1996) *Pump and Treat Ground-Water Remediation: A Guide for Decision Makers and Practitioners*, EPA/625/R-95/005, Washington D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.

U.S.EPA, (1998a) *In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls*, EPA/542/K-94/004, Washington D.C.: US Environmental Protection Agency.

U.S.EPA (1998b) *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*, EPA/600/R-98/125, Washington D.C.: US Environmental Protection Agency.

U.S.EPA (2002) *Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers*, EPA/68/W-00/084, Washington D.C.: US Environmental Protection Agency.

U.S.EPA (2008) Green Remediation: Incorporating Sustainable Practices into the Remediation of Contaminated Sites, EPA/542/R-08/002, Washington D.C.: US Environmental Protection Agency.

Waybrant, K R, Ptacek, C J and Blowes, D W (2002) Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments, *Environmental Science and Technology*, **36**, 1346–56.

Woinarski, Z, Snape, I, Stevens, G W and Stark, S C (2003) The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica, *Cold Regions Science and Technology*, **37**, 159-68.

Wolkersdorfer, C and Bowell, R (2004) Contemporary reviews of mine water studies in Europe, part 1, *Mine Water and the Environment*, **23**, 162–82.

Wolkersdorfer, C and Bowell, R (2005a) Contemporary reviews of mine water studies in Europe, part 2, *Mine Water and the Environment*, **24**, 2–37.

Wolkersdorfer, C and Bowell, R (2005b) Contemporary reviews of mine water studies in Europe, part 3, *Mine Water and the Environment*, **24**, 58–76.

Yahya, A and Johnson, D B (2002) Bioleaching of Pyrite at Low pH and Low Redox Potentials by Novel Mesophilic Gram-Positive Bacteria, *Hydrometallurgy*, **63** (2), 181–8.

Younger, P L (2002) Coalfield closure and the water environment in Europe, *Mining Technology*, **111** (3), 201–9.

Younger, P L, Jayaweera, A, Elliot, A, Wood, R, Amos, P and Daugherty, A J (2003) Passive treatment of acidic mine waters in subsurface flow systems: exploring RAPS and permeable reactive barriers, *Land Contamination and Reclamation*, **11**, 127–35.

Yu, J Y, Heo, B, Choi, I K, Cho, J P, Chang, H W (1999) Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **63**, 3407–16.

Zagury, G, Kulnieks, V and Neculita C (2006) Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulfate reducing bacteria in acid mine drainage treatment, *Chemosphere*, **64**, 944-54.

Ziemkiewicz, P F, Skousen, J G, Brant, D L, Sterner, P L and Lovett, R J (1997) Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels, *Journal of Environmental Quality*, **26**, 1017-24.

Zobrist , J, Sima , M, Dogaru , D, Senila , M, Yang , H, Popescu , C, Roman , C, Bela, A, Frei, L, Dold, B, and Balteanu D (2009) Environmental and socioeconomic assessment of impacts by mining activities—A case study in the Certej River catchment, West Carpathians, Romania, Environmental *Science and Pollution Research*, **16** (Suppl 1), S14 – S26.

Zolla, V, Freyria, F S, Sethi, R and Molfetta, A D (2009) Hydrogeochemical and biological processes affecting the long-term performance of an iron-based permeable reactive barrier, *Journal of Environmental Quality*, **38** (3): 897-908.