



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΙΛΥΟΣ ΑΠΟ ΘΕΙΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Κορκοβέλου Βασιλική

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Ιούνιος 2016

Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Δ. Δερματάς

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΙΛΥΟΣ ΑΠΟ ΘΕΙΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Κορκοβέλου Βασιλική

Αθήνα, Ιούνιος 2016

Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Δ. Δερματάς

Μετά την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με βοήθησαν και συνέβαλαν στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής. Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Δημήτρη Δερματά για την ανάθεση της εργασίας, την καθοδήγησή του, την συνεργασία και την υποστήριξή του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στα μέλη του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ, στο οποίο πραγματοποιήθηκε το πειραματικό κομμάτι της διπλωματικής εργασίας για το υλικό και τα μέσα πραγματοποίησης της εργασίας. Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κυρία Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη και μέλος της τριμελούς επιτροπής εξέτασης, η οποία υποστήριξε θερμά την επιθυμία μου να ολοκληρώσω τον κύκλο των μεταπτυχιακών μου σπουδών κοντά της, παρέχοντάς μου την άμεση συνεργασία της, την πολύτιμη καθοδήγησή της και την βοήθειά της σε κάθε στάδιο. Εξίσου σημαντική ήταν και η συμβολή της κυρίας Παυλίνας Κούση, με την οποία είχαμε άριστη συνεργασία κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων, την επεξεργασία τους και την συγγραφή της εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Αρτίν Χατζηκοσεγιάν για την υποστήριξή του και την ανταπόκρισή του σε οτιδήποτε χρειάστηκε.

Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών για την άδεια πρόσβασης στις συσκευές ανάλυσης XRD και SEM-EDS και στα μέλη του εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής για τις εξής παροχές: την κ. Ντούνη για την συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης, την κ. Μαλιαχώβα για τη συσκευή θερμικής ανάλυσης, την κ. Χαροκόπου για τη συσκευή LECO, την κ. Μυλωνά για την συσκευή ανάδευσης για τη δοκιμή EN12457 και τον κ. Κούρτη για την κάμινο υψηλών θερμοκρασιών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τρίτο μέλος της επιτροπής εξέτασης της διπλωματικής μου εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή κύριο Χρήστο Μακρόπουλο για τον χρόνο που διέθεσε και τη συνεργασία του.

Ευχαριστίες	iii
Περιεχόμενα	iv
Περίληψη	vii
Abstract	iv
Εισαγωγή	1
1. Κεφάλαιο 1 ^ο : Στερεά Απόβλητα από Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων	3
1.1. Υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων και βαρέων μετάλλων	4
1.2. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων	5
1.2.1. Φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας	5
1.2.2. Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας	6
1.2.3. Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση	6
1.2.4. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας	8
1.3. Νομοθεσία	9
2. Κεφάλαιο 2 ^ο : Ιλύς που παράγεται από βιολογικούς θειοαναγωγικούς αντιδραστήρες	12
2.1. Αρχή λειτουργίας των βιολογικών αντιδραστήρων με θειοαναγωγικά βακτήρια	13
2.2. Μηχανισμοί απομάκρυνσης θειικών ιόντων και διαλυτών μετάλλων	14
2.2.1. Βιοκαταβύθιση μετάλλων μέσω σχηματισμού θειούχων ενώσεων.	14
2.2.2. Έμμεση χημική καταβύθιση	15
2.2.3. Ενζυμική αναγωγή των μετάλλων και μεταλλοειδών	17
2.2.4. Βιορόφηση από κυτταρικά και εξωκυτταρικά συστατικά	17
2.3. Τύποι αντιδραστήρων θειοαναγωγικών βακτηρίων και εφαρμογές	18
2.3.1. Θειοαναγωγικοί αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης	18
2.3.2. Θειοαναγωγικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (ακινητοποιημένης βιομάζας)	20
2.4. Ιλύς από θειοαναγωγικούς αντιδραστήρες	22
3. Κεφάλαιο 3 ^ο : Προέλευση ιλύος και μεθοδολογία	24

3.1. Συνοπτική περιγραφή του συστήματος από το οποίο προήλθε	
η υπό εξέταση ιλύς	25
3.1.1. Αντιδραστήρας	25
3.1.2. Πληρωτικό υλικό	25
3.1.3. Μικροβιακός πληθυσμός	27
3.1.4. Διάλυμα τροφοδοσίας: Θρεπτικό - Πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων - Θειικά Ιόντα και Ιόντα Μετάλλων	27
3.2. Προκαταρκτική επεξεργασία δείγματος ιλύος πριν τους προσδιορισμούς.	29
3.3. 1 ^{ος} κύκλος δοκιμών – Μέθοδοι	30
3.3.1. Προσδιορισμός κοκκομετρίας	30
3.3.2. Προσδιορισμός υγρασίας και πτητικών στερεών	32
3.3.3. Προσδιορισμός περιεχόμενων μετάλλων	33
3.3.3.1. Διαλυτοποίηση – Ώξινη Χώνευση	33
3.3.3.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλικών αξιών – ICP	34
3.3.4. Προσδιορισμός περιεχόμενου ολικού άνθρακα και περιεχόμενου ολικού θείου	36
3.3.5. Προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων	36
3.3.5.1. Μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ	36
3.3.5.2. Θερμική ανάλυση	38
3.3.6. Προσδιορισμός μορφολογικών χαρακτηριστικών ιλύος – Στοιχειακή ανάλυση κόκκων	39
3.4. 2 ^{ος} κύκλος δοκιμών – Μέθοδοι	40
3.4.1. Πρότυπη μέθοδος εκχύλισης EN 12457-2:2002	40
3.4.2. Μέθοδος εκχύλισης TCLP	41
3.4.3. Μέθοδος Διαδοχικών Εκχυλίσεων	42
3.4.4. Μελέτη της επίδρασης του pH του εκχυλιστικού μέσου στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων	47
4. Κεφάλαιο 4 ^ο : Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων	49
4.1. Προσδιορισμός κοκκομετρίας	50
4.2. Προσδιορισμός υγρασίας και πτητικών στερεών	52
4.3. Προσδιορισμός χημικής σύστασης	52
4.4. Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης	54
4.5. Προσδιορισμός μορφολογίας και στοιχεία για τη χημική σύσταση	58
4.6. Εκχυλισιμότητα υλικού - Αποτελέσματα Μεθόδου EN12457-2:2002 και Μεθόδου TCLP και σύγκριση με την Οδηγία 2033/33/ΕΚ	60
4.7. Δοκιμή Διαδοχικών Εκχυλίσεων – Κατανομή Μετάλλων σε Κλάσματα	61
4.8. Μελέτη της επίδρασης του pH και του χρόνου στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων (δοκιμή κινητικής pH-χρόνου)	63
4.8.1. Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου σε διαλύματα διαφορετικών αρχικών τιμών pH	63
4.8.2. Εκχυλισιμότητα μετάλλων συναρτήσει pH και χρόνου ανά	

Μέταλλο	65
4.8.3. Εκχυλισμότητα μετάλλων συναρτήσει pH και χρόνου ανά διάλυμα διαφορετικού αρχικού pH	66
4.8.4. Συνολική εκχυλισμότητα μετάλλων μετά από μια εβδομάδα συναρτήσει pH ανά μέταλλο	69
5. Κεφάλαιο 5 ^ο : Συμπεράσματα	71
6. Βιβλιογραφία	76

Η διπλωματική αυτή εργασία έχει ως αντικείμενο την μελέτη και το χαρακτηρισμό της ιλύος που προκύπτει από την βιολογική επεξεργασία με θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB) ενός όξινου αποβλήτου με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων και θειικών ιόντων. Η ιλύς αυτή περιέχει κυρίως θειούχες ενώσεις των μετάλλων που σχηματίζονται και κατακρημνίζονται λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα νέο απόβλητο, σημαντικά μικρότερου όγκου, με συγκεντρωμένα και δεσμευμένα όλα τα αναγκαία προς απομάκρυνση στοιχεία ενός συνθετικού αποβλήτου που προσομοιάζει όξινη απορροή ή βιομηχανικό απόβλητο με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων (Fe, Zn, Cu, Ni) και θειικών ιόντων, σε σταθερές, αδιάλυτες ενώσεις.

Η βιολογική επεξεργασία με SRB είναι μια καινοτόμα πρακτική, που βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο εφαρμογής, κυρίως εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας, και κατά συνέπεια η παραγόμενη ιλύς, όσον αφορά το χαρακτηρισμό και την διαχείρισή της, αποτελεί νέο αντικείμενο μελέτης. Ως εκ τούτου, η διαθέσιμη σχετική βιβλιογραφία είναι αρκετά περιορισμένη.

Στην εργασία αυτή επιχειρείται ο χαρακτηρισμός ενός τέτοιου υλικού, συνδυάζοντας διάφορες μεθόδους και εξετάζοντας όσο το δυνατόν περισσότερα χαρακτηριστικά του, με στόχο την μετέπειτα μελέτη και επιλογή του βέλτιστου τρόπου διαχείρισης της ιλύος. Η διάρθρωση της εργασίας παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Στο πρώτο κεφάλαιο, αρχικά γίνεται αναφορά σε παραδείγματα υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων και βαρέων μετάλλων και των πηγών παραγωγής τέτοιων αποβλήτων. Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των φυσικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας που επιτυγχάνουν την απομάκρυνση των διαλυτών μετάλλων και της οξύτητας ενός αποβλήτου με τα παραπάνω χαρακτηριστικά, κάνοντας μια πρώτη αναφορά στους θειοαναγωγικούς αντιδραστήρες. Το κεφάλαιο κλείνει με τα βασικά σημεία της ευρωπαϊκής νομοθεσίας σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων και την εξέλιξή της, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει ολοκληρωμένο πλαίσιο για τη διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν από τους παραπάνω αντιδραστήρες, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας των βιολογικών αντιδραστήρων με θειοαναγωγικά βακτήρια, δίνοντας πληροφορίες για τον τρόπο και τον στόχο της λειτουργίας των εν λόγω αντιδραστήρων, τα βασικά είδη θειοαναγωγικών βακτηρίων και τις σχηματιζόμενες ενώσεις στις οποίες ακινητοποιούνται τα διαλυτά μέταλλα. Ακολουθεί εκτενής και εμπειριστατωμένη περιγραφή των μηχανισμών απομάκρυνσης των διαλυτών μετάλλων και παρουσίαση των τύπων των θειοαναγωγικών αντιδραστήρων, με παραδείγματα εφαρμογών. Το κεφάλαιο κλείνει με τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας αποβλήτων με τη χρήση θειοαναγωγικών αντιδραστήρων.

Το τρίτο κεφάλαιο ξεκινά με την προέλευση του υπό εξέταση υλικού, δίνοντας πληροφορίες για τον αντιδραστήρα στον οποίο δημιουργήθηκε, το απόβλητο που επεξεργάστηκε και από το οποίο προέκυψε η ιλύς και τα θειοαναγωγικά βακτήρια που

χρησιμοποιήθηκαν. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της μεθοδολογίας, η οποία εφαρμόστηκε σε δύο κύκλους δοκιμών. Ο πρώτος πειραματικός κύκλος στοχεύει στον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων, της χημικής σύστασης, της ορυκτολογικής σύστασης και της μορφολογίας της εξεταζόμενης ιλύος, και ο δεύτερος πειραματικός κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά δοκιμών για την μελέτη της εκχυλισιμότητας των μετάλλων και την ταξινόμησή τους σε κλάσματα.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών παρουσιάζονται και σχολιάζονται εκτενώς στο τέταρτο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας. Συνοπτικά, τα βασικά σημεία που προκύπτουν είναι το πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (ενδεικτικά το 50% των κόκκων έχει διάμετρο μικρότερη από 8,5mm) και πολύ μικρό ποσοστό περιεχόμενου ολικού και οργανικού άνθρακα (ενδεικτικά στοιχεία για το ισοζύγιο μάζας $C_{tot}=5\%$, $S_{tot}=31\%$, $Me=69,5\%$). Επίσης, σημαντικό στοιχείο είναι η επικράτηση καθαρών (πχ. σφαιερίτη, πυρίτη, κοβελίνης, μιλλερίτης) και μικτών (πχ. κουβανίτης, χαλκοπυρίτης) θειούχων φάσεων των μετάλλων, σε ένα -κατά κύριο λόγο- άμορφο υλικό. Εφαρμόζοντας τις δοκιμές εκχύλισης, διαφαίνεται ότι το προς εξέταση υλικό είναι ακατάλληλο για διάθεση σύμφωνα με τα όρια που θέτει η Οδηγία 2003/33/EC, καθώς επίσης ότι τα μέταλλα βρίσκονται δεσμευμένα κατά 70-90% στο οξειδώσιμο κλάσμα της ιλύος, επιβεβαιώνοντας την επικράτηση των θειούχων ορυκτολογικών φάσεων. Τέλος, αναδεικνύεται η ρυθμιστική ικανότητα του υλικού, ανεξαρτήτα από την αρχική τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου, η οποία φαίνεται όμως να επηρεάζει την εκχυλιστική συμπεριφορά των μετάλλων.

Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο, γίνεται μια σύνοψη των συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων των δύο κύκλων δοκιμών.

The purpose of this thesis is the study and the characterization of a specific material: the sludge resulting from the biological treatment with sulphate reducing bacteria (SRB) of a waste containing high concentrations of heavy metals and sulfates. The sludge contains sulfur and other metal compounds which are formed and precipitated due to microbial activity. In fact, it consists a new waste with significantly smaller volume, which contains the metals of the first waste, all concentrated and bound in stable, insoluble structures, a waste which simulates an acid mine drainage or an industrial waste with high concentrations of soluble metals (Fe, Zn, Cu, Ni) and sulphates.

Biological treatment with SRB is an innovative treatment practice, which is at an early implementation stage, particularly at laboratory or pilot scale, and thus the characterization and the appropriate management of the sludge is necessary to conclude the overall operation scheme and its optimization.

In this thesis, a full-scale characterization of such a material is tried to get accomplished, combining various methods and examining as many features as possible, in order to study and select the best available technique of sludge management. Below, the structure of the work gets presented.

In the first chapter, examples of wastewater with high concentrations of sulphates and heavy metals and the sources which generate such type of wastewater are given. A summary of the existing physical, chemical and biological treatment methods for soluble metal and acidity removal is also given, followed by short presentation of the SRB reactor. The chapter ends with the basic stages and points of the European legislation on waste management and its development, concluding that there is no available framework for the management of waste with high concentrations of metals.

The second chapter presents the operating principle of biological SRB reactors, giving information about the way and the goal of the operation of these reactors, the main bacteria types and the formed associations in which the soluble metals immobilized. The chapter ends with the advantages of wastewater treatment using an SRB reactor.

The third chapter starts with the origin of the sludge, providing information about the operating conditions of the reactor and it continues with a detailed description of the methodology, which was implemented in two cycles. The first experimental cycle aims to determine the physical parameters, the chemical composition, the mineralogical structure and the morphology of the sludge. The second experimental cycle involves a series of tests to study the leaching capacity of metals and their distribution in fractions, based on their chemical form.

The results of these tests are presented and discussed in detail in the fourth chapter of the thesis. In summary, the main points arising of the tests are the very small grain size (50% of the granules have diameter up to 8.5mm) and very small percentage of total and total organic carbon (the most indicative characteristics regarding the mass balance are $C_{tot}=5\%$, $S_{tot}=31\%$, $Me=69,5\%$). Moreover, the prevalence of pure (such as sphalerite, pyrite, covelite,

millerite) and mixed (such as cubanite, chalcopyrite) sulphide phases of metals, in a generally amorphous material. From the metal extraction experiments, it revealed that the material is unsuitable for disposal in accordance with the limits set by Directive 2003/33 / EC, and that the dominant phase is the metals sulfides fraction (oxidizable fraction). Finally, a buffering capacity of the material affects the metals leaching.

In the fifth and last chapter a summary of the conclusions drawn from the results of the two experimental cycles is presented.

Εισαγωγή

Η εκμετάλλευση των φυσικών πόρων, έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα του εδάφους, του αέρα, των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων, υποβαθμίζοντας γενικά το φυσικό περιβάλλον ως σύνολο, αλλά και την ποιότητα ζωής των ανθρώπων. Οι ποσότητες των παραγόμενων από ποικίλες δραστηριότητες αποβλήτων αποτελούν ένα σημαντικό δείκτη της ανθρώπινης επιβάρυνσης στον πλανήτη, καθιστώντας αναγκαίο τον περιορισμό και τη διαχείρισή τους σε διεθνές, εθνικό και ατομικό επίπεδο, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους.

Ειδικότερα, το θέμα της διαχείρισης των βιομηχανικών αποβλήτων αποκτά όλο και μεγαλύτερη βαρύτητα, δημιουργώντας την ανάγκη εξεύρεσης νέων τεχνολογιών και διαδικασιών για την αντιμετώπισή του. Η *όξινη απορροή των μεταλλείων* είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα υγρού όξινου απόβλητου· ενός αποβλήτου με υψηλή συγκέντρωση θειικών ιόντων και μετάλλων που αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα μείζονος σημασίας για τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία που ασχολείται με θειούχα μεταλλεύματα, και χρήζει άμεσης αντιμετώπισης λόγω των έντονων αρνητικών επιπτώσεων που μπορεί να επιφέρει, τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια νερά η μη διαχείρισή του. Η χημική ή/και βιολογική επεξεργασία της έχει ως στόχο την μείωση της οξύτητας, καθώς και την δέσμευση των μεταλλικών ιόντων σε πιο σταθερές, δυσδιάλυτες ενώσεις, όπως οξείδια, υδροξείδια και θειούχες ενώσεις, καταφέροντας έτσι να μειωθεί η κινητικότητά τους, η βιοδιαθεσιμότητά τους και, ως εκ τούτου, η πιθανότητα να ρυπάνουν το περιβάλλον. Οι θειοαναγωγικοί αντιδραστήρες ανήκουν στην κατηγορία των νέων τεχνολογιών επεξεργασίας, παρουσιάζοντας αρκετά πλεονεκτήματα.

Το επεξεργασμένο απόβλητο είναι απαλλαγμένο από διαλυτά μέταλλα και μπορεί να διατεθεί σε αποδέκτη ή να επαναχρησιμοποιηθεί. Η ιλύς που προκύπτει έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε μέταλλα, και η διαχείρισή της μπορεί να περιλαμβάνει ασφαλή διάθεση ή/και ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων.

Η διπλωματική αυτή εργασία έχει θέμα το χαρακτηρισμό της ιλύος που προέκυψε από τη λειτουργία θειοαναγωγικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας. Ο χαρακτηρισμός του υλικού αυτού είναι το βασικό βήμα για την μελέτη της δυνατότητας διάθεσης του και την επιλογή της βέλτιστης μεθόδου, καθώς και για την εξέταση της πιθανότητας ανάκτησης των δεσμευμένων σε θειούχες ενώσεις μεταλλικών στοιχείων. Συνοπτικά, η προέλευση του υλικού είναι ένας αναερόβιος αντιδραστήρας, ο οποίος είναι σε λειτουργία περίπου 10 χρόνια και επεξεργάζεται ποσότητες συνθετικού αποβλήτου που προσομοιάζει όξινη απορροή μεταλλείου ή και βιομηχανικό απόβλητο με μείγμα μετάλλων (Fe, Cu, Ni, Zn) σε υψηλές συγκεντρώσεις, με τη χρήση θειοαναγωγικών βακτηρίων για τη δέσμευση των μετάλλων σε δυσδιάλυτες θειούχες ενώσεις και την εξουδετέρωση του διαλύματος (περισσότερες σχετικές λεπτομέρειες θα δοθούν στο κεφάλαιο 3.1). Η χρήση των θειικών ιόντων από τα θειοαναγωγικά βακτήρια είναι ένας σημαντικός μηχανισμός ταυτόχρονης απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων, θειικών ιόντων και οξύτητας από όξινα διαλύματα (S.L. Hockin and G.M. Gadd, 2007), καθώς οι περισσότερες μεταλλικές αξίες σχηματίζουν δυσδιάλυτες θειούχες ενώσεις (Morse et al., 1987).

Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών της υλός γίνεται με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση των συνθηκών σταθεροποίησης της και της εκχυλισιμότητας των περιεχόμενων μετάλλων, μέσω μιας σειράς πειραμάτων, η οποία περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

- της κοκκομετρίας
- της περιεχόμενης υγρασίας και της απώλειας πύρωσης
- της περιεκτικότητα σε ολικό άνθρακα και ολικό θείο
- των συγκεντρώσεων των μετάλλων
- της ορυκτολογίας
- της μορφολογίας
- της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων
- της εκχυλισιμότητας των μετάλλων
- της κλασματοποίησης των μετάλλων βάση των σχηματιζόμενων ενώσεων

Στα επόμενα κεφάλαια θα αναλυθούν εκτενώς η προέλευση του υπό εξέταση υλικού (Κεφάλαιο 3.1), η μεθοδολογία και ο εξοπλισμός (Κεφάλαια 3.3, 3.4, 3.5) που χρησιμοποιήθηκε για κάθε ανάλυση, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, η επεξεργασία και ο σχολιασμός τους (Κεφάλαια 4, 5).

Κεφάλαιο 1^ο

Στερεά Απόβλητα από Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

1.1. Υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων και βαρέων μετάλλων.

Η παραγωγή υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση θειικών και μεταλλικών ιόντων και χαμηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου, αποτελεί θέμα μείζονος σημασίας, καθώς η διαχείρισή τους είναι, λιγότερο ή περισσότερο, μέρος της παραγωγικής και οικονομικής δραστηριότητας μιας βιομηχανίας. Τέτοια απόβλητα δημιουργούνται από ένα εύρος βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Πίνακας 1.1), όπως είναι η επεξεργασία και ο εμπλουτισμός μετάλλων, οι επιμεταλλώσεις, ο καθαρισμός των απαερίων των μονάδων παραγωγής ενέργειας, η επεξεργασία δερμάτων, με την εξόρυξη, την επεξεργασία και τον εμπλουτισμό θειούχων μεταλλευμάτων να βρίσκονται στην κορυφή της πυραμίδας των δραστηριοτήτων αυτών. Υψηλά φορτία θειικών ιόντων, μετάλλων ή/και οργανικού φορτίου, σημαίνει την ανάγκη επεξεργασίας του αποβλήτου προκειμένου να δύναται στη συνέχεια να απορριφθεί σε κάποιο αποδέκτη, σύμφωνα με τα όρια που θεσπίζει η νομοθεσία.

Πίνακας 1.1: Παραδείγματα υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα θειικών ιόντων και χαμηλό οργανικό φορτίο (Johnson, 2000).

Πηγή προέλευσης	Θειικά ιόντα (g/L)	Θειώδη ιόντα (g/L)	Άλλοι ρυπαντές
Μεταλλευτική βιομηχανία	0,1-20	-	Βαρέα μέταλλα
Χημική βιομηχανία	0,2-50	0-5	-
Διεργασίες επιμετάλλωσης	0,2-50	0-25	Βαρέα μέταλλα
Καθαρισμός καπναερίων	1-2	1-2	-

Η απομάκρυνση των θειικών ιόντων, εκτός του στόχου μείωσης της οξύτητας, ενδέχεται να κρίνεται απαραίτητη και σε περιπτώσεις που είναι η επιθυμητή η επεξεργασία του οργανικού φορτίου για παραγωγή καύσιμου μεθανίου, διαδικασία που αναχαιτίζεται κατά τη βιολογική επεξεργασία παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, λόγω του έντονου ανταγωνισμού μεταξύ μεθανογόνων και θειοαναγωγικών βακτηρίων για την οξείδωση της πηγής άνθρακα/ηλεκτρονίων.

Μέταλλα, όπως ο χρυσός, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, προέρχονται από την εκμετάλλευση κοιτασμάτων πολυμεταλλικών θειούχων μεταλλευμάτων. Τα διάφορα στάδια της εκμετάλλευσης αυτών -εξόρυξη και εμπλουτισμός- αποτελούν πηγές παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων διαφόρων ειδών αποβλήτων, με υψηλή συγκέντρωση σε υπολειμματικά θειούχα ορυκτά. Τα απόβλητα αυτά, ερχόμενα σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα (κυρίως το οξυγόνο) και το νερό, υπόκεινται σε φυσική οξείδωση, παράγοντας θειικό οξύ. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *όξινη απορροή* και είναι ιδιαίτερα σύνθητες σε πολυμεταλλικά θειούχα ορυχεία, ανθρακορυχεία και λιγνιτορυχεία. Τυπικές πηγές προέλευσης σχετικές με μεταλλευτικές-μεταλλουργικές δραστηριότητες είναι (Κοντόπουλος, 1998):

- Υπόγεια και επιφανειακά μεταλλευτικά έργα.
- Σωροί μεταλλευτικών απορριμμάτων.
- Απορρίμματα εμπλουτισμού.
- Προσωρινοί ή μόνιμοι σωροί μεταλλευμάτων προς πώληση ή μη.

Οι πηγές αυτές παραμένουν ενεργές επί δεκάδες ή και εκατοντάδες χρόνια, ακόμα και μετά την παύση της δραστηριότητας από την οποία προέρχονται, και η μη ορθή διαχείριση τους, στο παρελθόν αλλά και στο παρόν, ρύπανε και συνεχίζει να ρυπαίνει υπόγεια και επιφανειακά νερά και εδάφη με βαρέα μέταλλα και θειικά. Η παραγόμενη οξύτητα αυξάνει την κινητικότητα και άλλων στοιχείων με σημαντικές αρνητικές συνέπειες για τα οικοσυστήματα.

Η πρόκληση επικίνδυνων περιβαλλοντικών επιπτώσεων εγείρει τις τελευταίες δεκαετίες ανησυχίες για το μέγεθος του κινδύνου που συνοδεύει τη μη ή την πρόχειρη διαχείριση των αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση σε θειικά ιόντα και διαλυτά μεταλλικά είδη. Κάθε βιομηχανία, στα πλαίσια της αειφόρου ανάπτυξης και της βιωσιμότητας, οφείλει να εξετάζει και να επιλέγει κατάλληλες μεθόδους, με στόχο την ελάχιστη δυνατή περιβαλλοντική επιβάρυνση, τόσο στην παραγωγική της δραστηριότητα όσο και στη διαχείριση των παραγόμενων από αυτή αποβλήτων. Σχετικά με τη διαχείριση έχει αναπτυχθεί σχετική ευρωπαϊκή και εθνική νομοθεσία, που περιλαμβάνει ένα σύνολο μεθόδων επεξεργασίας και μια σειρά θεσπισμένων ορίων των ρύπων.

Σε γενικές γραμμές, τα στερεά απορρίμματα περιορίζονται σε πρώτη φάση με τεχνικές πρόληψης, έχοντας ως στόχο την κατά το δυνατό μείωση της ποσότητας τους ή/και την προστασία τους από οξυγόνο/νερό, και από εκεί και πέρα εξετάζεται το ενδεχόμενο απόθεσής τους σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο, με ή χωρίς προεπεξεργασία, ή η δυνατότητα ανάκτησης των περιεχόμενων μεταλλικών αξιών.

1.2. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Προκειμένου να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των θεικών και μεταλλικών ιόντων, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων με ανάλογο ρυπαντικό φορτίο, με στόχο τη μείωση της τοξικότητας και της επικινδυνότητας που εμπεριέχουν τα απόβλητα αυτά για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι βασικές κατηγορίες των μεθόδων αυτών (Κούση Π., 2014, Γιδαράκος Ε., 2006)

1.2.1. Φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας.

Συνήθως αποτελούν προγενέστερο ή/και μεταγενέστερο στάδιο κάποιας άλλης μεθόδου και πρόκειται για το διαχωρισμό ενός στοιχείου με βάση κάποια φυσική ιδιότητα του αποβλήτου, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, την σχετική πυκνότητα ή άλλο. Αποτέλεσμα των μεθόδων αυτών είναι η μείωση της ποσότητας του αποβλήτου ή της επικινδυνότητας του με στόχο την τελική διάθεση. Επίσης, πιθανώς να επιτυγχάνει και τον εκλεκτικό

διαχωρισμό κάποιου στοιχείου και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του (π.χ μαννητικά υλικά).

1.2.2. Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας.

Πραγματοποιούνται με την προσθήκη κατάλληλων χημικών μέσων στο απόβλητο, που έχουν ως στόχο την πραγματοποίηση μιας σειράς αντιδράσεων με αποτέλεσμα τη μεταβολή της σύστασης του υλικού, μέσω της μεταβολής της μορφής (των ενώσεων) των επιμέρους συστατικών του. Στόχος είναι είτε η μετατροπή των ρυπαντών σε λιγότερο επικίνδυνη μορφή (πιο σταθερή, λιγότερο τοξική) ή μη επικίνδυνη, είτε σε μορφή κατάλληλη για περαιτέρω επεξεργασία.

1.2.3. Στερεοποίηση /Σταθεροποίηση.

Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται μια σειρά μεθόδων, αρκετά μελετημένων και διαδεδομένων. Κάποιες αποτελούν τρόπο προεπεξεργασίας (π.χ. καθίζηση, εξουδετέρωση) και βελτίωσης των χαρακτηριστικών του αποβλήτου πριν την κυρίως επεξεργασία του. Κάποιες άλλες, εφαρμόζονται και ως κύρια μέθοδος επεξεργασίας. Πρόκειται για ένα σύνολο φυσικοχημικών μεθόδων που με χρήση πρόσθετων υλικών ή θερμικής επεξεργασίας, στοχεύουν στη μείωση της κινητικότητας οργανικών ή ανόργανων ρύπων, προκειμένου να επιτευχθούν τα υπάρχοντα όρια απόθεσης σε χώρων ταφής.

Οι τεχνικές στερεοποίησης μεταβάλλουν τα φυσικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου (για παράδειγμα από υγρή σε στερεή κατάσταση) με τη χρήση πρόσθετων, χωρίς να μεταβάλλουν τις χημικές ιδιότητες του και δεν περιλαμβάνει απαραίτητα κάποια χημική αλληλεπίδραση του αποβλήτου και των στερεοποιητικών αντιδραστηρίων. Σκοπός των μεθόδων αυτών είναι ο μηχανικός μικροεγκλωβισμός ή μακροεγκλωβισμός του αποβλήτου με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων στερεοποιητικών υλικών σε μια μονολιθική δομή, η οποία:

- ✓ έχει δομική ακεραιότητα
- ✓ έχει αυξημένη αντοχή
- ✓ έχει μειωμένη συμπίεστικότητα.
- ✓ μειώνει την ειδική επιφάνεια του υλικού (όταν πρόκειται για στερεό σε κοκκώδη μορφή), άρα και την αλληλεπίδρασή του με το περιβάλλον.

Οι τεχνικές σταθεροποίησης μεταβάλλουν την επικινδυνότητα του αποβλήτου με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων, με μετατροπή των χημικών ιδιοτήτων του αποβλήτου. Σκοπός των μεθόδων αυτών είναι:

- ✓ η μετατροπή των ρύπων σε αδιάλυτες ενώσεις, προκειμένου να μειωθεί δραστικά η εκπλυσιμότητά τους και ο ρυθμός μεταφοράς τους στο περιβάλλον (χημική σταθεροποίηση).
- ✓ η μείωση της τοξικότητας των υφιστάμενων ρύπων
- ✓ η βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου.

Οι κύριες τεχνικές στερεοποίησης/σταθεροποίησης είναι:

- με προσθήκη τσιμέντου, ποζολανικών στοιχείων (πχ. ιπτάμενη τέφρα, ηφαιστειακή τέφρα, κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων) ή ασβέστου.
- ενσωμάτωση αποβλήτων σε θερμοπλαστικά υλικά (πχ. άσφαλτος, παραφίνη ή πολυαιθυλαίνιο)-απαιτεί θέρμανση και ξήρανση του αποβλήτου.
- μικροεγκλισμός με θερμοσκλήρυνση.
- μακροεγκλισμό των αποβλήτων σε αδρανές επικάλυμμα.
- επεξεργασία των αποβλήτων για παραγωγή στερεού με την προσθήκη διαφόρων υλικών.
- δημιουργία υαλώδους μορφής υλικού, με σύντηξη αποβλήτου με χαλαζία.

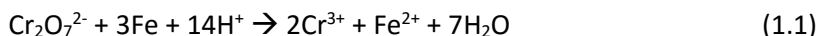
Παρακάτω θα αναφερθούν συνοπτικά κάποιες από τις λειτουργίες που επιτελούν οι τεχνικές στερεοποίησης/σταθεροποίησης.

Ρύθμιση pH: Η τιμή του pH του υλικού είναι καθοριστική παράμετρος για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου, αφού επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του και το είδος των ενώσεων που δύναται να σχηματιστούν, καθώς και την εκχυλισμότητά τους. Σε γενικές γραμμές, για ρύπους μέταλλα, είναι επιθυμητή η ρύθμιση του pH σε αλκαλικές τιμές λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των σχηματισμένων οξειδίων και λοιπών ενώσεων σε αυτές τις τιμές. Για παράδειγμα, σε pH 7 έως 8 ευνοείται η επικράτηση των τρισθενών ιόντων σιδήρου και σε τιμή 6-7,4 των τρισθενών ιόντων αργιλίου. Η εξουδετέρωση όξινων ή βασικών αποβλήτων αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα χημικής επεξεργασίας, με στόχο τη μείωση της διαβρωτικότητάς τους. Για τη μεταβολή του pH όξινων αποβλήτων προτινεται η προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, καυστικού νατρίου NaOH ή ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 . Η ρύθμιση της τιμής του pH αποτελεί κατά κύριο λόγο μέθοδο προεπεξεργασίας, με σύνηθες επόμενο βήμα την βιολογική επεξεργασία.

Χημική οξείδωση – αναγωγή: Στόχος είναι η δέσμευση των στοιχείων-ρυπαντών σε πιο σταθερές μορφές (αν πρόκειται για κάποιο επικίνδυνο συστατικό, η δέσμευσή του σε λιγότερο ή μη επικίνδυνες μορφές), όπως οξείδια, ανθρακικές ενώσεις, θειούχες και θειικές ενώσεις και σύμπλοκα ή η αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου-ρύπου προς σταθερότερη μορφή. Τυπικά παραδείγματα μέσων για τη χημική οξείδωση-αναγωγή είναι:

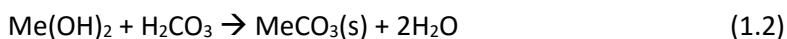
- *Χλώριο (σε αέρια μορφή ή μορφή αλάτων)* – ισχυρό οξειδωτικό με ευρεία χρήση ως απολυμαντικό στο πόσιμο νερό και σε υγρά λύματα. Στην επεξεργασία αποβλήτων έχει ευρεία εφαρμογή στην οξείδωση κυανιούχων διαλυμάτων και στο σχηματισμό οξειδίων του κυανίου που είναι ιδιαίτερα δυσδιάλυτες ενώσεις.
- *Υπεροξείδιο του υδρογόνου* – ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας με ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν μόλυβδο και κυάνιο, μόνο του ή σε συνδυασμό με άλλες χημικές ουσίες (δισθενές σίδηρο, μονοσθενές χαλκό και όζον).
- *Οξυγόνο* – αρκετά δημοφιλές και φτηνό οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται για την οξείδωση ανόργανων συστατικών όπως σίδηρο και μαγγάνιο.
- *Μέταλλα μηδενικού σθένους (αναγωγικός παράγοντας)* – Χαρακτηριστικό παράδειγμα ο σίδηρος. Είναι φτηνός, δεν παράγει ανεπιθύμητα παραπροϊόντα κατά την επεξεργασία αποβλήτων (αντίθετα με τον ψευδάργυρο για παράδειγμα)

και παρουσιάζει μεγάλη απόδοση στην αναγωγή χρωμίου και χαλκού. Για παράδειγμα, στην αναγωγή εξασθενούς χρωμίου (1.1):



Ιοντοεναλλαγή: Πρόκειται για αντιστρέψιμη ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μιας υγρής και μιας στερεής φάσης, με ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Επιτυγχάνεται με πλήρωση κατακόρυφης στήλης με κατάλληλο υλικό ιοντοεναλλαγής (πχ. Ρητίνες, ζεόλιθοι και άλλα) και ροή του προς επεξεργασία αποβλήτου υπό την επίδραση της βαρύτητας. Πρέπει να τονιστεί η ανάγκη αναγέννησης της στήλης, με αντίστροφη πλύση του υλικού με κατάλληλα διαλύματα).

Καθίζηση: Είναι σύννηθες φαινόμενο, προερχόμενο από κάποιες από τις προηγούμενες λειτουργίες, ύστερα από τον σχηματισμό ενός εύρους ενώσεων, άλλες πιο σταθερές και άλλες πιο ασταθείς, όπως οξειδίων, υδροξειδίων, θειούχων ενώσεων, πυριτικών, ανθρακικών (1.2) και φωσφορικών αλάτων. Ο μηχανισμός της καθίζησης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην περίπτωση ανόργανων ρύπων.



όπου Me: μεταλλικό κατιόν

Η παραπάνω ανθρακική ένωση είναι αρκετά σταθερή, εκτός αν μειωθεί δραστικά το pH. Σε έντονα όξινες συνθήκες, υπάρχει πιθανότητα επαναδιαλυτοποίησης.

1.2.4. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας.

Η βιολογική επεξεργασία αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο που κερδίζει ολοένα και μεγαλύτερο έδαφος στην επεξεργασία των αποβλήτων, βασιζόμενη στην πραγματοποίηση βιολογικών διεργασιών. Κατά τις διεργασίες αυτές, κατάλληλος μικροβιακός πληθυσμός αποδομεί μια πηγή άνθρακα και συγχρόνως δεσμεύει ή μετασχηματίζει τις υφιστάμενες επικίνδυνες ουσίες-ρύπους, σε λιγότερο ή καθόλου τοξική μορφή. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- i. Τις αερόβιες, όπου το οξυγόνο αποτελεί το δέκτη ηλεκτρονίων, με τυπικό παράδειγμα την μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα,
- ii. Τις αναερόβιες, όπου λόγω έλλειψης οξυγόνου, δέκτης ηλεκτρονίων μπορεί να είναι τα NO_x ή τα SO_x .

Στις τυπικές αερόβιες μεθόδους, ενώ το οργανικό φορτίο μειώνεται σημαντικά, η συγκέντρωση των θειικών και νιτρικών ιόντων δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή. Έτσι λοιπόν, ενδείκνυται η εφαρμογή τους για απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο, στα οποία όμως οι συγκεντρώσεις θειικών και νιτρικών ιόντων είναι χαμηλές και δεν χρειάζονται περαιτέρω μείωση. Σε διαφορετική περίπτωση, είναι αναγκαία η απομάκρυνση των προαναφερόμενων στοιχείων σε στάδιο πριν ή μετά την αερόβια βιολογική επεξεργασία.

Εναλλακτικά, επιλέγονται αναερόβιες μέθοδοι, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα ταυτόχρονης απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και θεικών/νιτρικών ιόντων, αποφεύγοντας το ιδιαίτερα υψηλό κόστος αερισμού. Σημειώνεται ότι πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο στόχο της διεργασίας, για παράδειγμα, αν στόχος είναι η μεθανογένεση ή η απομάκρυνση θεικών, λόγω του ανταγωνισμού των βακτηριδιακών πληθυσμών (δηλαδή μεθανογόνων και θειοαναγωγικών βακτηρίων) για την κατανάλωση της πηγής άνθρακα (Lens et al., 2000a, Rinzema et al., 1988).

1.3. Νομοθεσία

Ιστορική αναδρομή

Η χάραξη περιβαλλοντικής πολιτικής στην Ευρωπαϊκή Ένωση ξεκίνησε έχοντας ως αρχικό αντικείμενό της την διαχείριση των αποβλήτων, αφού η ανακάλυψη διαφόρων έντονων προβλημάτων και σκανδάλων στις αρχές του '70 και του '80, όπως το σκάνδαλο Seveso στη Β. Ιταλία τον Ιούλιο του 1976 όπου 35 κιλά σχεδόν καθαρής διοξίνης ρύπανε έκταση 15m² με 37000 κατοίκους, σόκαραν την κοινωνία σχετικά με τις επιπτώσεις της ανύπαρκτης ή ανεπαρκούς διαχείρισης, τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Το μείζον αυτό θέμα κατέστησε επιτακτική την ανάγκη χάραξης κατάλληλων πολιτικών, την άμεση λήψη μέτρων και την θεσμοθέτηση προδιαγραφών και ελέγχων για την ορθή διαχείριση των αποβλήτων.

Έτσι λοιπόν, σαν πρώτη προσπάθεια εναρμόνισης των σχετικών νομοθεσιών των επιμέρους κρατών-μελών της Ε.Ε., εκδίδεται το 1975 η πρώτη Οδηγία-Πλαίσιο για τα στερεά απόβλητα (Οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15^{ης} Ιουλίου 1975). Σύμφωνα με την πρώτη Οδηγία-Πλαίσιο, τα κράτη μέλη της Ε.Ε. είναι πλέον υποχρεωμένα να λάβουν κατάλληλα μέτρα για τον περιορισμό, την ανακύκλωση, την επεξεργασία και την ανάκτηση υλικών ή/και ενέργειας από τα στερεά απόβλητα (άρθρο 3), για την ασφαλή διάθεση των στερεών αποβλήτων (άρθρο 4), να συντάσσουν μέσω των αρμόδιων αρχών τους σχέδια διαχείρισης των στερεών αποβλήτων (άρθρα 5 και 6), ενώ προβλέπονται και διαδικασίες αδειοδότησης εγκαταστάσεων ή επιχειρήσεων που επεξεργάζονται, αποθηκεύουν ή διαθέτουν στερεά απόβλητα για λογαριασμό τρίτων (άρθρο 8). Επιπλέον, στο άρθρο 11, επισημαίνεται η εφαρμογή της αρχής «ο ρυπαίνων πληρώνει» και για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Στην Ελλάδα η Οδηγία αυτή ενσωματώθηκε με την υπουργική απόφαση (ΥΑ) 49541/1424/86 (ΦΕΚ 444Β/1986). Ως υπεύθυνοι φορείς διαχείρισης των στερεών αποβλήτων ορίστηκαν, για πρώτη φορά νομοθετικά, οι οικείοι Δήμοι ή Κοινότητες, ή οι Σύνδεσμοι Δήμων ή Κοινοτήτων ή Δήμων και Κοινοτήτων ή Αναπτυξιακοί Σύνδεσμοι, ή οι Δημοτικές ή Κοινοτικές Επιχειρήσεις (άρθρο 6, παρ. 2).

Με την απόκτηση μεγαλύτερη εμπειρίας και την εξέλιξη της τεχνολογίας, αλλά και των αναγκών, ακολούθησε μια σειρά τροποποιήσεων και προσθηκών στην αρχική Οδηγία-Πλαίσιο. Οι σημαντικότερες συνοπτικά είναι:

- *Οδηγία 91/156/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 18^{ης} Μαρτίου 1991.*

Σημεία-κλειδιά:

- Η ιεράρχηση των εναλλακτικών διαχείρισης των στερεών αποβλήτων:
 1. πρόληψη
 2. μείωση της παραγωγής και της βλαπτικότητας των αποβλήτων
 3. αξιοποίηση (επαναχρησιμοποίηση – ανακύκλωση – ανάκτηση ή άλλη ενέργεια που έχει στόχο της παραγωγή δευτερογενών πρώτων υλών)
 4. αξιοποίηση ως πηγή ενέργειας
- Η προώθηση της ιδέας για δημιουργία ολοκληρωμένου δικτύου εγκαταστάσεων διάθεσης αποβλήτων με συνδυασμένη χρήση των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών και λογικού κόστους, για κάθε κράτος-μέλος ξεχωριστά ή σε συνεργασία, με στόχο την ικανοποίηση των αρχών της αυτάρκειας (self-sufficiency principle) και της εγγύτητας (proximity principle).
- Πρώτη προσπάθεια καθορισμού κατηγοριών αποβλήτων, εργασιών διάθεσης και αξιοποίησης

Η Οδηγία αυτή ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με την Υ.Α. 69728/824 (ΦΕΚ 358/Β/17.5.1996) «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων», η οποία αντικαταστάθηκε με την Υ.Α. Η.Π. 500910/2727/2003 (ΦΕΚ 1909/Β/22.12.2003) «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων – Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείρισης».

➤ *Οδηγία 91/692/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 23^{ης} Δεκεμβρίου 1991.*

Σημείο-κλειδί: οι βελτιώσεις σχετικά με τη διαβίβαση πληροφοριών και τη δημοσίευση εκθέσεων.

➤ *Απόφαση 96/350/ΕΚ της Επιτροπής της 24^{ης} Μαΐου 1996.*

Σημείο-κλειδί: αναθεώρηση των καταλόγων των Εργασιών Διάθεσης και των Εργασιών Αξιοποίησης.

➤ *Οδηγία 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής της 3^{ης} Μαΐου 2000.*

Σημείο-κλειδί: Η θέσπιση του ευρωπαϊκού καταλόγου αποβλήτων, επικίνδυνων και μη, με εξαψήφιους κωδικούς και ο καθορισμός των ορίων των επικίνδυνων ουσιών, ανάλογα με την ιδιότητα που καθιστά ένα απόβλητο ως επικίνδυνο.

➤ *Απόφαση 2003/33/ΕΚ του Συμβουλίου της 19^{ης} Δεκεμβρίου 2002 για τον καθορισμό των κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής.*

➤ *Οδηγία 2006/12/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 5^{ης} Απριλίου 2006 περί στερεών αποβλήτων, η οποία αποτελεί κωδικοποίηση της αρχικής Οδηγίας-Πλαίσιο και των τροποποιήσεων αυτής για λόγους σαφήνειας και ορθολογισμού. Καθορίζει το νομικό πλαίσιο για τον χειρισμό των αποβλήτων στην Κοινότητα και ορίζει βασικές αρχές όπως τί είναι απόβλητο, ανάκτηση και διάθεση και θεσπίζει τις ουσιαστικές απαιτήσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων, ιδίως την υποχρέωση οργανισμού ή επιχείρησης που διεξάγει εργασίες διαχείρισης*

αποβλήτων να έχει άδεια ή να είναι καταχωρημένος και την υποχρέωση των κρατών μελών να καταρτίζουν σχέδια διαχείρισης αποβλήτων. Θεσπίζει επίσης βασικές αρχές, όπως η υποχρέωση διαχείρισης των αποβλήτων κατά τρόπο που να μην έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, η ενθάρρυνση της εφαρμογής της ιεράρχησης των αποβλήτων και, σύμφωνα με την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει», η απαίτηση κατά την οποία το κόστος διάθεσης των αποβλήτων πρέπει να βαρύνει τον κάτοχο των αποβλήτων ή προηγούμενους κατόχους ή παραγωγούς του προϊόντος από το οποίο προέκυψαν τα απόβλητα.

➤ *Οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19^{ης} Νοεμβρίου 2008*, η οποία παρέχει ένα γενικό πλαίσιο των απαιτήσεων της διαχείρισης των αποβλήτων και καθορίζει τους βασικούς ορισμούς της διαχείρισης των αποβλήτων για την ΕΕ. Σημεία-κλειδιά:

- Η αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει» συνιστά κατευθυντήρια αρχή.
- Εισαγωγή της «διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού».
- Η «ιεράρχηση των αποβλήτων»:
 1. Πρόληψη
 2. Προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση
 3. Ανακύκλωση
 4. Άλλου είδους ανάκτηση, π.χ. ανάκτηση ενέργειας
 5. Διάθεση
- Αρχές «της αυτάρκειας και της εγγύτητας».
- Κωδικοποίηση των εργασιών Διάθεσης [D] (Παράρτημα I).
- Κωδικοποίηση των εργασιών Ανάκτησης [R] (Παράρτημα II).
- Σαφής ορισμός των ιδιοτήτων των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα [H] (Παράρτημα III).

➤ *Απόφαση 2014/955/ΕΚ της Επιτροπής της 18^{ης} Δεκεμβρίου 2014*, για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο των αποβλήτων και τις ιδιότητες που καθιστούν ένα απόβλητο επικίνδυνο σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/ΕΚ (Παράρτημα III) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, η οποία εφαρμόζεται από την 1^η Ιουνίου 2015 και αποτελεί την τελευταία τροποποίηση στην πολιτική της Ε.Ε. για τα απόβλητα.

Εν κατακλείδι...

Έπειτα από μελέτη της ευρωπαϊκής και της εθνικής νομοθεσίας, το συμπέρασμα που απορρέει είναι ότι υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την κάλυψη κάθε ανοιχτού θέματος που αφορά την δημιουργία και τη διαχείριση των αποβλήτων, καθώς και συνεχής επικαιροποίηση των υπάρχοντων μεθόδων και ορίων. Είναι γεγονός όμως ότι τα απόβλητα που προκύπτουν από βιομηχανικές δραστηριότητες αποτελούν σχετικά νέο πεδίο μελέτης, και δη τα απόβλητα που προκύπτουν από επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία αποτελούν ακόμα αχαρτογράφητα ύδατα, καθώς οι αναφορές και το νομικό πλαίσιο είναι από ελάχιστες έως μηδενικές.

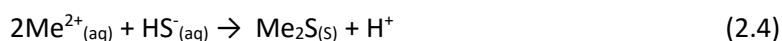
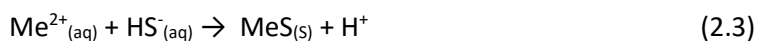
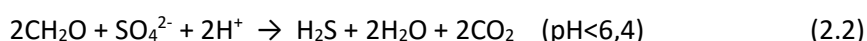
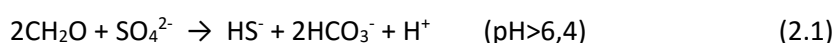
Κεφάλαιο 2^ο

Ιλύς που παράγεται από βιολογικούς θειοαναγωγικούς αντιδραστήρες

2.1. Αρχή λειτουργίας των βιολογικών αντιδραστήρων με θειοαναγωγικά βακτήρια.

Η αρχή λειτουργίας των βιολογικών θειοαναγωγικών αντιδραστήρων βασίζεται στον σχηματισμό και την καταβύθιση θειούχων ενώσεων των μετάλλων που περιέχονται σε εισερχόμενα όξινα διαλύματα με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων, μέσω της δράσης θειοαναγωγικών βακτηρίων. Είναι μια εναλλακτική μέθοδος καθαρισμού τους, ιδιαίτερα αποτελεσματική σε σχέση με την απλή καταβύθιση οξειδίων, υδροξειδίων και ανθρακικών ενώσεων, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των θειούχων ενώσεων, σε σχέση με τις άλλες ενώσεις, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα.

Τα κυριότερα θειοαναγωγικά βακτήρια (sulphate-reducing bacteria – SRB) είναι τα είδη *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfomonas pigra* και *Desulfobacter postgatei* (Κ. Κομνίτσας και Α. Ξενίδης, 2001, Κούση Π., 2014) και, προκειμένου να σχηματιστούν οι επιθυμητές θειούχες ενώσεις, χρειάζονται μια πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων (κάποια οργανική ένωση, για παράδειγμα CH_2O) και ένα δέκτη ηλεκτρονίων (θειικά ιόντα). Οι συνολικές αντιδράσεις (2.1, 2.2) εξαρτώνται από το pH και το παραγόμενο υδρόθειο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καταβύθιση των θειούχων ενώσεων (2.3, 2.4, 2.5).



όπου Me: δισθενές μεταλλοκατιόν.

Η μικροβιακή δραστηριότητα, μέσω της οξείδωσης κάποιας οργανικής πηγής και της αναγωγής των θειικών ιόντων, παράγει ένα μίγμα H_2S , HS^- , S^{2-} , CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-} , το οποίο ρυθμίζει το pH του διαλύματος σε ουδέτερες προς ελαφρών αλκαλικές τιμές (Dvorak et al., 1992). Οι ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη και την δράση των βακτηρίων αυτών είναι η ύπαρξη χαμηλού οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε ουδέτερη περιοχή pH. Έτσι, τα θειοαναγωγικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να ελέγχουν την κινητικότητα των μετάλλων που περιέχονται σε κάποιο διάλυμα, δημιουργώντας και καταβυθίζοντας τα σε δυσδιάλυτες θειούχες (και όχι μόνο) ενώσεις, επιτυγχάνοντας συγχρονισμένη απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων, θειικών ιόντων και οξύτητας. Η καταβύθιση των ενώσεων αυτών εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος, τη διαλυτότητα της προκύπτουσας ένωσης και τις συγκεντρώσεις των ιόντων.

Η σταθεροποίηση σε θειούχες ενώσεις είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος για μεταλλικές αξίες όπως το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το αρσενικό, το νικέλιο, ο σίδηρος, ο μόλυβδος και το αντιμόνιο (Κ. Κομνίτσας και Α. Ξενίδης, 2001). Η καταβύθιση των μετάλλων σε θειούχες ενώσεις παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με την

καταβύθιση άλλων ενώσεων, λόγω των χαρακτηριστικών της παραγόμενης ιλύος, η οποία είναι πυκνότερη σε περιεκτικότητα στερεών και χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη διαλυτότητα. Ιδιαίτερα κρίσιμη, εντούτοις, είναι η μετέπειτα διαχείριση της, λόγω της ενδεχόμενης οξειδωσης των παραπάνω ενώσεων αν έρθει το υλικό σε επαφή με αέρα/νερό.

2.2. Μηχανισμοί απομάκρυνσης θειικών ιόντων και διαλυτών μετάλλων.

Πέραν της καταβύθισης θειούχων ενώσεων, κατά τη δραστηριότητα και την λειτουργία των SRB λαμβάνουν χώρα και κάποιες άλλες χημικές διεργασίες που συμβάλλουν στην απομάκρυνση ιόντων μετάλλων από το επιμολυσμένο διάλυμα, όπως η καταβύθιση οξειδίων και ανθρακικών ενώσεων, η οποία συμβαίνει λόγω της αύξησης του pH που προκαλείται από την μεταβολική δραστηριότητα των βακτηρίων. Επιπλέον, κατά τη μικροβιακή δραστηριότητα απελευθερώνονται διάφορα ένζυμα τα οποία έχουν την δυνατότητα να ρίχνουν την οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών ιόντων και να τα φέρνουν σε πιο σταθερή μορφή. Μια ακόμα διεργασία που πραγματοποιείται είναι αυτή της ρόφησης των μεταλλοκατιόντων από τα κύτταρα και τα εξωκυτταρικά πολυμερή των SRB, φαινόμενο που παρατηρείται κυρίως όταν είναι σε μορφή βιοφίλμ ή σε κροκίδες. Στη συνέχεια, ακολουθεί η παρουσίαση των παραπάνω μηχανισμών.

2.2.1. Βιοκαταβύθιση μετάλλων μέσω σχηματισμού θειούχων ενώσεων.

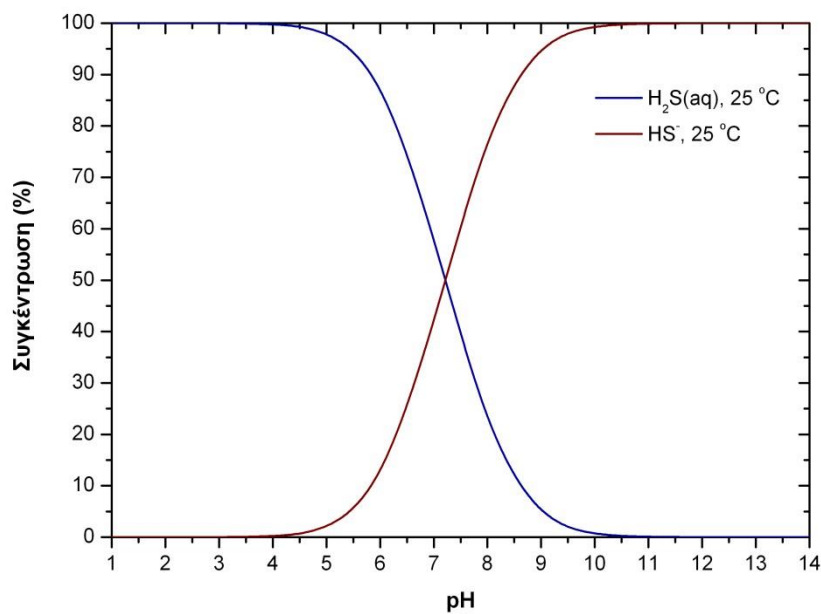
Τα θειικά ιόντα ανάγονται μικροβιακά, απουσία οξυγόνου και νιτρικών, παράγοντας HS⁻ (2.6) ή H₂S, προϊόντα τα οποία αντιδρούν μετά τα διαλυμένα δισθενή μεταλλοκατιόντα σχηματίζοντας θειούχες ενώσεις (2.3-2.5)



Με τον τρόπο αυτό, δεδομένων των ουδέτερων τιμών pH που επικρατούν εντός στο διάλυμα, το θείο από την οξειδωτική βαθμίδα S(VI) πέφτει στην S(-II), με κύριο προϊόν το HS⁻ (bisulphide) και μια μικρή ποσότητα πτητικού H₂S. Σε pH<7,5 το αδιάστατο H₂S είναι σε μεγάλη συγκέντρωση και αποτελεί την πλέον τοξική μορφή των θειούχων, επομένως και σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα της δράσης των SRB (Διάγραμμα 2.1). Σε ουδέτερες και ελαφρώς αλκαλικές τιμές pH που επικρατούν λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας, υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση όξινων θειούχων ιόντων, τα οποία έχουν την τάση να ενώνονται με τα δισθενή μεταλλοκατιόντα σχηματίζοντας θειούχες ενώσεις, οι οποίες είναι ως δυσδιάλυτες σε ισορροπία υδατικής-στερεής φάσης.

Μέσω των παραπάνω αντιδράσεων υπολογίζεται και το γινόμενο διαλυτότητας (K_s), παράμετρο, που αναπαριστά το βαθμό διαλυτοποίησης μιας ένωσης. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1, η διαλυτότητα των παραπάνω θειούχων ενώσεων είναι τόσο μικρή που

πρακτικά, σε αναερόβιες συνθήκες και ουδέτερο pH, είναι αδιάλυτες. Εν τούτοις, είναι εμφανές ότι είναι πιθανό τα γινόμενα διαλυτότητας δύο θειούχων ενώσεων του ίδιου μετάλλου να διαφέρουν σημαντικά, καθώς επίσης, ενώσεις με πολυπλοκότερη χημεία, όπως το MnS , να είναι πιο διαλυτές.



Διάγραμμα 2.1: Υδατοδιαλυτά είδη θειούχων ιόντων συναρτήσει του pH στους 25°C.

Σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.1-2.5, η συγκέντρωση του διαλυμένου μετάλλου στο τελικό διάλυμα είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων. Συνεπώς παρέχοντας θειικά ιόντα σε μεγαλύτερη της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας, επιτυγχάνεται αποτελεσματική απομάκρυνση των μεταλλοκατιόντων, με τη δημιουργία και την κατακρήμνιση θειούχων μεταλλικών ενώσεων.

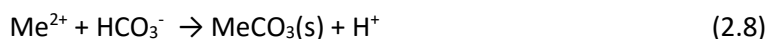
2.2.2. Έμμεση χημική καταβύθιση.

Κατά τη χημική επεξεργασία όξινων διαλυμάτων είναι απαραίτητη η άνοδος του pH για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την πραγματοποίηση των σχετικών αντιδράσεων για το σχηματισμό των θειούχων μεταλλικών ενώσεων. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων αλκαλικών αντιδραστηρίων, καθιστώντας την επεξεργασία ιδιαίτερα δαπανηρή. Η χρήση βιολογικά παραγόμενης αλκαλικότητας αποτελεί μια εναλλακτική, έξυπνη, σχετικά εύκολα επιτεύξιμη και οικονομικότερη λύση.

Πίνακας 2.1: Σταθερές γινομένου διαλυτότητας δυσδιάλυτων ενώσεων μετάλλων (Dean,1999).

Μέταλλο	Ανθρακική ένωση	Υδροξείδιο	Θειούχος ένωση
Κάδμιο (Cd)	$1,0 \times 10^{-12}$	$7,2 \times 10^{-15}$	$8,0 \times 10^{-27}$ CdS
Κοβάλτιο (Co)	$1,4 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-15}$	$4,0 \times 10^{-21}$ α-CoS $2,0 \times 10^{-25}$ β-CoS
Μαγγάνιο (Mn)	$2,3 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-10}$ άμορφο MnS $2,5 \times 10^{-13}$ κρυσταλλικό MnS
Μόλυβδος (Pb)	$7,4 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-15}$	$8,0 \times 10^{-28}$ PbS
Νικέλιο (Ni)	$1,4 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-16}$	$3,2 \times 10^{-19}$ α-NiS $1,0 \times 10^{-24}$ β-NiS $2,0 \times 10^{-26}$ γ-NiS
Σίδηρος (Fe-II)	$3,1 \times 10^{-11}$	$4,9 \times 10^{-17}$	$6,3 \times 10^{-18}$ FeS
Υδράργυρος (Hg)		$3,2 \times 10^{-26}$	$1,6 \times 10^{-52}$ μαύρο HgS $4,0 \times 10^{-53}$ κόκκινο HgS
Χαλκός (Cu)	$1,4 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-20}$	$6,3 \times 10^{-36}$ CuS
Ψευδάργυρος (Zn)	$1,5 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-17}$	$2,5 \times 10^{-22}$ β-ZnS $1,6 \times 10^{-24}$ α-ZnS

Η μεταβολική δραστηριότητα των θειοαναγωγικών βακτηρίων, μέσω της οξείδωσης κάποιου μέσου που λειτουργεί ως πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αλκαλικότητας με τη μορφή ανθρακικών θειικών ιόντων, εξουδετερώνοντας την οξύτητα του διαλύματος (2.7) και προκαλώντας την αύξηση του pH στην υγρή μάζα, ακόμα και σε διαλύματα με ιδιαίτερα χαμηλή αρχική τιμή pH. Χαρακτηριστικά, έχει μελετηθεί και επιβεβαιωθεί η δυνατότητα σχηματισμού αδιάλυτων θειούχων ενώσεων ακόμα και σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές pH 2-4 (2.8). Οι Fortin and Beveridge (1997) παρατήρησαν τη δράση των SRB και τη συμβολή τους στην κατακρήμνιση σιδήρου, χαλκού και ψευδαργύρου σε θειούχα εξορυκτικά απόβλητα σε ανοξικές συνθήκες με pH=3-4 του νερού των πόρων.



Η άνοδος του pH λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας, πέρα από την ενίσχυση του ρυθμού κατακρήμνισης των θειούχων ενώσεων (Gadd, 2001), φαίνεται να προκαλεί και το σχηματισμό και την κατακρήμνιση υδροξειδίων και ανθρακικών ενώσεων των διαφόρων μετάλλων. Τέτοια περίπτωση είναι ο σχηματισμός και η καταβύθιση υδροξειδίων αργιλίου ή μαγγανίου, που δεν σχηματίζουν θειούχες ενώσεις (Dvorak et al., 1992).

Σημαντική είναι και η δυνατότητα της εκλεκτικής καταβύθισης. Με έλεγχο του pH και της συγκέντρωσης των θειούχων ιόντων σε συγκεκριμένες τιμές, δύναται σύμφωνα με τον

κανόνα του Ostwald¹ να καταβυθιστεί μόνο η θειούχος ένωση με το υψηλότερη διαλυτότητα, επιτυγχάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο την εκλεκτική καταβύθιση συγκεκριμένου μετάλλου από πολυμεταλλικά διαλύματα.

Οι παραπάνω μηχανισμοί ενισχύουν την απομάκρυνση μετάλλων μέσω της βιολογικής επεξεργασίας και κατακρήμνισης μεταλλικών ενώσεων και συνεισφέρουν ποσοτικά στην περαιτέρω δέσμευση των μετάλλων-ρύπων σε δυσδιάλυτες ενώσεις.

2.2.3. Ενζυμική αναγωγή των μετάλλων και μεταλλοειδών.

Η άμεση, ενζυμικά υποβοηθούμενη ικανότητα των θειοαναγωγικών βακτηρίων να ανάγουν και να κατακρημνίζουν ένα εύρος μεταλλικών ενώσεων, είναι ένας ακόμα μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων από πολυμεταλλικό διάλυμα κατά τη βιολογική επεξεργασία αυτού. Το φαινόμενο αυτό είναι σχεδόν απίθανο να παρουσιαστεί σε φυσικό περιβάλλον, αλλά είναι σημαντικός μηχανισμός δέσμευσης μετάλλων σε *ex-situ* συστήματα επεξεργασίας.

Οι υδρογονάσες και τα κυτοχρώματα του βακτηρίου αποτελούν τα σημεία-κλειδιά της ενζυμικής αναγωγής που πραγματοποιούν τα θειοαναγωγικά βακτήρια. Για παράδειγμα, στο *Dv. vulgaris*, το κυτόχρωμα c_3 πραγματοποιεί την αναγωγή του ουρανίου από U(VI) σε U(IV) (Lovley and Phillips, 1992, Lovley et al.,1993b). Επιπλέον, το γένος των *Desulfovibrio* ανάγει ενζυμικά και το Fe(III) σε Fe(II) (Lovley et al.,1993a). Αξίζει να σημειωθεί ότι η δραστηριότητα του βακτηρίου *Desulfovibrio spp.* δεν φαίνεται να αναχαιτίζεται από την παρουσία θειικών ιόντων και τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον τους, προσφέροντας του ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε ένα σύστημα θειοαναγωγής. Αντίστοιχα, στο βακτήριο *Dv. Desulfurican*, οι περιπλασμικές υδρογονάσες είναι το σημείο-κλειδί για την ενζυμική αναγωγή του τεχνητίου από Tc(VII) σε Tc(V) και την κατακρήμνιση του σε οξειδία στα όρια του κυττάρου (Lloyd et al.,1998a, de Luca et al.,2001).

2.2.4. Βιορόφηση από κυτταρικά και εξωκυτταρικά συστατικά.

Ένας ακόμα μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων από υδατικό διάλυμα είναι μέσω της ρόφησης του από το κυτταρικό τοίχωμα του βακτηρίου ή/και από εξωκυτταρικά πολυμερή, τα οποία αναπτύσσονται όταν ο μικροβιακός πληθυσμός αναπτύσσεται υπό μορφή λεπτού βιολογικού στρώματος ή σε κροκίδες, και την ανομοιογενή μήτρα που σχηματίζεται. Οι εξωκυτταρικές πολυμερικές ουσίες (Extracellular Polymeric Substances – EPS) μπορεί να είναι οργανικά μικρομόρια υψηλού ή χαμηλού μοριακού βάρους που αναπτύσσονται πάνω ή έξω από την επιφάνεια των βακτηρίων, όπως οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια, τα φωσφολιπίδια, τα νουκλεϊκά οξέα και άλλα.

¹ Κανόνας Ostwald: Κατακρημνίζεται πρώτα η φάση με την υψηλότερη διαλυτότητα (δηλαδή η λιγότερο σταθερή στερεή φάση) σε μια συνεχή αντίδραση καταβύθισης, υποδεικνύοντας ότι ο σχηματισμός ανόργανων φάσεων συμβαίνει μέσω πρόδρομων (ενδιάμεσων) ενώσεων που αναγνωρίζονται σε μοριακό επίπεδο.

Αυτή η ετερογενής μήτρα είναι σε γενικές γραμμές αρνητικά φορτισμένη και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με κατιόντα των μετάλλων, ακινητοποιώντας τα. Η δέσμευση των ιόντων και τα χαρακτηριστικά της ακινητοποίησης εξαρτώνται κυρίων από την ιοντική κατάσταση και την πυκνότητα των φορτίων της μήτρας EPS (Geesey et al.,1988, Π. Κούση,2004).

Το λεπτό βιολογικό στρώμα που δημιουργείται, σε συνδυασμό με τα EPS λειτουργεί και ως υλικό προσρόφησης σε υδατικό περιβάλλον για τα διαλυμένα μεταλλικά στοιχεία. Ιδιαίτερα αποδοτική φαίνεται να είναι η συνεισφορά της μήτρας EPS στην απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων. Όπως παρατήρησαν οι White and Gadd (2000), η παραγωγή EPS ενίσχυσε την απομάκρυνση χαλκού από SRB, μέσω του εγκλωβισμού των κολλοειδών σωματιδίων θειούχου χαλκού στη μήτρα, καθώς επίσης ότι οι μικτές καλλιέργειες βακτηρίων είναι πιο αποτελεσματικές στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων.

Φαινόμενα βιορόφησης και βιοσυσσώρευσης στην επιφάνεια ή εντός του κυττάρου, μέσω διαφόρων φυσικοχημικών μηχανισμών, όπως ιοντοεναλλαγή, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση, διάχυση, συμβάλλουν στην ακινητοποίηση των μετάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι συνδυασμός φαινομένων βιοκαταβύθισης, ρόφησης και εγκλωβισμού σωματιδίων παρατηρήθηκε σε σύστημα τεχνητών υδροβιότοπων για την απομάκρυνση κατιόντων μετάλλων παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων (Webb et al.,1998).

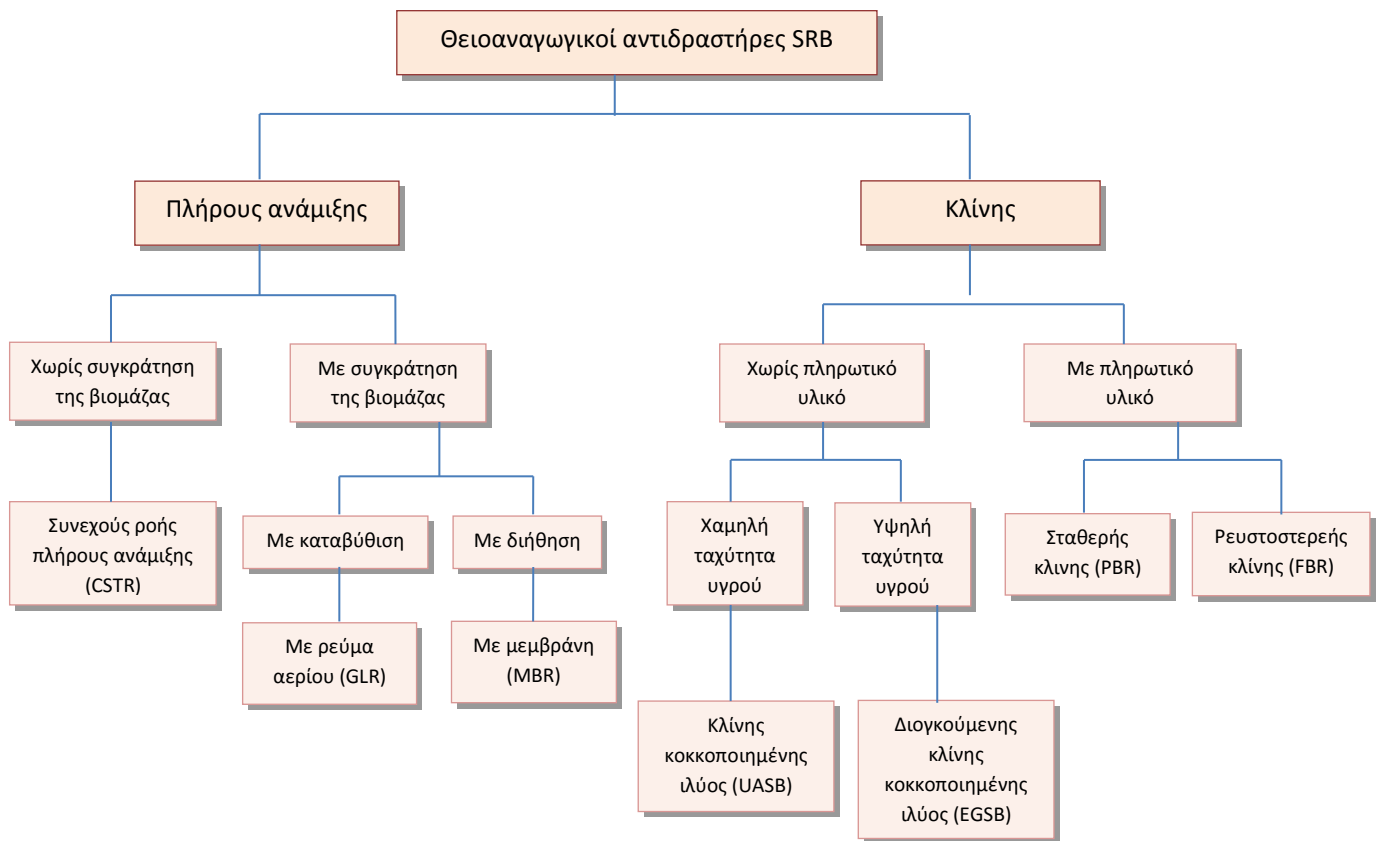
2.3. Τύποι αντιδραστήρων θειοαναγωγικών βακτηρίων και εφαρμογές.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφοροι τύποι θειοαναγωγικών αντιδραστήρων που έχουν εφαρμοστεί για την αναερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (Π. Κούση, 2014) και παρουσιάζονται συνοπτικά στο σχήμα 2.2. Οι διαφορές τους αφορούν τη βιομάζα, το πληρωτικό υλικό, την ροή του εισερχόμενου και του εξερχόμενου ρεύματος, την παραγόμενη ιλύ και άλλες παραμέτρους λειτουργίας. Η χρήση διαφόρων τύπων αντιδραστήρων έχει βοηθήσει σημαντικά στη μελέτη των θειοαναγωγικών βακτηρίων και των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης και δραστηριότητας των βακτηρίων, σε πειραματικό επίπεδο, πιλοτικής ή κανονικής εφαρμογής.

2.3.1. Θειοαναγωγικοί αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης.

Η απόδοση των αντιδραστήρων αυτών εξαρτάται από την δραστηριότητα και την συγκέντρωση της βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Τα θειοαναγωγικά βακτήρια παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης (Bijmans et al., 2011) και γι' αυτό είναι απαραίτητη η συγκράτηση της βιομάζας σε σταθερά επίπεδα προκειμένου να εξασφαλιστεί η σταθερότητα της διεργασίας, παράγοντας συγχρόνως και χαμηλότερο όγκο ιλύος (Spreese, 1983).

Οι αντιδραστήρες CSTR έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές σε μελέτες προσομοίωσης (Gurta et al., 1994, Herrera et al., 1993, Nagpal et al., 2000a, Sahinkaya,



Σχήμα 2.1: Ταξινόμηση αντιδραστήρων που εφαρμόζονται σε βιομηχανικές εφαρμογές (Π.Κούση, 2014).

2009a, van Houten et al., 1994). Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιμέρους βασικών αρχών της θειοαναγωγικής διεργασίας, όπως για μελέτη της θειοαναγωγικής διεργασίας σε $\text{pH}=3,8$ με προσθήκη ψευδαργύρου για την καταβύθισή του σε θειούχες ενώσεις (Kimura et al., 2006) και για τη διερεύνηση της αντοχής μικτού πληθυσμού θειοαναγωγικών βακτηρίων σε διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης βαρέων μετάλλων (Kieu et al., 2011). Λόγω των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων και της ανάγκης για εξωτερικό σύστημα συγκράτησης της βιομάζας, έχουν περιορισμένη βιομηχανική εφαρμογή σε διεργασίες περιβαλλοντικής τεχνολογίας (Bijmans et al., 2011), εκτός από την επεξεργασία απαερίων με υψηλή περιεκτικότητα SO_2 (Lens et al., 2003a), όπου δεν απαιτείται συγκράτηση της βιομάζας για τη μεταφορά συστατικών από την αέρια στην υγρή φάση

Ένας αντιδραστήρας GLR πλεονεκτεί στην επίτευξη καλής ανάμιξης και ευνοεί την υψηλή μεταφορά μάζας μεταξύ αέριας και υγρής φάσης (Bijmans et al., 2011, Kaksonen et al., 2007) γι' αυτό προτιμάται σε θειοαναγωγικές εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται αέριος δότης ηλεκτρονίων. Οι GLR, με τροφοδοσία H_2/CO_2 , έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την αναγωγή θειικών ιόντων από μεσόφιλους μικροοργανισμούς σε ουδέτερες (van Houten et al., 1994, van Houten et al., 1995, van Houten et al., 1996) και όξινες τιμές pH (Bijmans et al., 2008a). Έχει επίσης μελετηθεί η δυνατότητα εφαρμογής τους σε χαμηλές (Nevatalo et al., 2010a) και υψηλές θερμοκρασίες (Sipma et al., 2007, van Houten et al., 1997), αλλά και

σε βιομηχανική κλίμακα (van Houten et al., 2009, van Houten et al., 2006, van Houten et al., 2006).

Οι αντιδραστήρες MBR πλεονεκτούν στην δυνατότητα συγκράτησης της βιομάζας, ειδικά σε περιπτώσεις που ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι χαμηλός. Ο γενικός σχεδιασμός περιλαμβάνει το βιολογικό αντιδραστήρα πλακτονικής βιομάζας και μια μονάδα διήθησης με μεμβράνη, η οποία είτε είναι βυθισμένη εντός του βιοαντιδραστήρα, είτε αποτελεί ξεχωριστή βαθμίδα. Μεγάλο μειονέκτημα αυτού του τύπου αντιδραστήρα είναι η συχνή έμφραξη της μεμβράνης λόγω της απόθεσης των μικροοργανισμών ή κατακρημνισμάτων θειούχων ενώσεων πάνω στην μεμβράνη (Tabak et al., 2003a, Vallero et al., 2005) και η ανάγκη έκπλυσής της. Παραδείγματα εφαρμογής MBR αποτελεί η θειοαναγωγική επεξεργασία αποβλήτων με χαμηλές τιμές pH ((Bijmans et al., 2008b, (Bijmans et al., 2009a), υψηλής αλατότητας (Vallero et al., 2005) και χαμηλής θερμοκρασίας (Nevatalo et al., 2010b).

2.3.2. Θειοαναγωγικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (ακίνητοποιημένης βιομάζας).

Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί, από την φύση τους, τείνουν να αναπτύσσονται σχηματίζοντας ένα λεπτό βιολογικό στρώμα (biofilm). Οι βασικές παράμετροι αυτών των τύπων αντιδραστήρων είναι (Characklis et al., 1990a): το *υπόστρωμα*, ένα στερεό υλικό, συμπαγές ή πορώδες, στην επιφάνεια του οποίου αναπτύσσεται και συγκρατείται η βιομάζα ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του ή αποτελεί θρεπτικό μέσο για τα βακτήρια, το *λεπτό βιολογικό στρώμα*, το οποίο διαχωρίζεται στην βασική, σταθερή και δομημένη στοιβάδα με σχετικά σαφή όρια και την επιφανειακή στοιβάδα η οποία έρχεται σε επαφή με τον όγκο του υγρού και είναι χαμηλότερης πυκνότητας σε σχέση με την βασική στοιβάδα, τον *όγκο του ρευστού* που περιβάλλει το λεπτό βιολογικό στρώμα και η ανάμιξη του και ο τρόπος ροής του επηρεάζει την απόδοση του συστήματος, και το *αέριο*, σε ορισμένους αντιδραστήρες που βρίσκεται πάνω από τον όγκο του ρευστού και χρησιμεύει για αερισμό ή για απομάκρυνση των αέριων προϊόντων του μεταβολισμού.

Οι αντιδραστήρες αναερόβιας κλίνης κοκκοποιημένης ιλύος με ανοδική ροή (UASB) χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο και παραγωγή μεθανίου, το οποίο επιτύγχανε και την ανάμιξη του υγρού εντός του αντιδραστήρα, επιτυγχάνοντας καλή σταθερότητα του συστήματος. Κατά την εφαρμογή των αντιδραστήρων αυτών όμως σε θειοαναγωγικές εφαρμογές, η ανάμιξη εξαρτάται αποκλειστικά από την ανοδική ροή του αποβλήτου καθώς, σε αυτή την περίπτωση, τα παραγόμενα αέρια παραμένουν διαλελυμένα (Bijmans et al., 2011).

Οι αντιδραστήρες διογκούμενης κλίνης κοκκοποιημένης ιλύος (EGSB) αποτελούν εξέλιξη των UASB. Η ανακυκλοφορία υγρού από την κορυφή προς τον πυθμένα του αντιδραστήρα προκαλεί καλύτερη ανάμιξη του όγκου του υγρού και αύξηση της ανοδικής ταχύτητας του ρευστού μέσου (Hwu et al., 1997a). Αν και οι αντιδραστήρες UASB είναι καταλληλότεροι για παραγωγή μεθανίου παρά για απομάκρυνση θειούχων μεταλλικών ενώσεων και έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της επίδρασης της δράσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων σε μεθανογόνους αντιδραστήρες (Lens et al., 2003b, Sirma et al., 1999)., έχουν και κάποιες,

πειραματικές κυρίως εφαρμογές σε θειοαναγωγικές διεργασίες. Για παράδειγμα, οι Sierra-Alvarez et al. (2007), μελέτησαν την απομάκρυνση ιόντων δισθενούς σιδήρου από υδατικό διάλυμα δύο βαθμίδων με θειοαναγωγικό αντιδραστήρα EGSB και αντιδραστήρα κρυστάλλωσης CuS.

Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με αδρανές πληρωτικό υλικό (PBR) είναι σχετικά απλοί στη διαχείρισή τους, και διάφορες πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι είναι ανθεκτικοί σε τυχόν μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας, για παράδειγμα σε απότομες αυξήσεις του οργανικού φορτίου (McDonald et al., 2009) και με υψηλά επίπεδα απόδοσης (Steed et al., 2000). Κύρια μειονεκτήματά τους είναι η συχνή έμφραξη της κλίνης λόγω των κατακρημνισμάτων, η δημιουργία καναλιών ροής και η αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μειονεκτήματα στα οποία αποφεύγονται στους FBR. Αντιδραστήρες PBR έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές πειραματικές μελέτες, όπως σε θειοαναγωγική επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης θειικών ιόντων (Stucki et al., 1993) και μετάλλων (Tsukamoto et al., 1999, Foucher et al., 2001), σε μελέτες βελτιστοποίησης της αναλογίας οργανικού άνθρακα:θειικών ιόντων (El Bayoumy et al., 1999b) και σε μελέτες προσδιορισμού της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων για την οποία επιτυγχάνεται ποσοτική απομάκρυνσή τους από υδατικό διάλυμα (El Bayoumy et al., 1999b) και προσδιορισμού της τιμής pH στην οποία διατηρείται η θειοαναγωγική διεργασία (Elliott et al., 1998, Jong et al., 2006).

Στους αντιδραστήρες ρευστοστερεής κλίνης FBR αποφεύγονται τα παραπάνω μειονεκτήματα των PBR με ανακύκλωση μέρους του ρεύματος εξόδου, με στόχο την αύξηση της ανοδικής ταχύτητας του ρευστού μέσου, με αποτέλεσμα τη διατήρηση του πληρωτικού μέσου σε αιώρηση (ρευστοποίηση κλίνης), αλλά και την αραίωση πιθανών υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών στο απόβλητο και την προστασία της βιομάζας. Αν και υπονομεύει ο κίνδυνος αποκόλλησης της βιομάζας (Rittmann, 1982), η ενίσχυση διατμητικών τάσεων λόγω της ανακυκλοφορίας επιτυγχάνει τον ομοιόμορφο σχηματισμό λεπτού βιολογικού στρώματος στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού, αποφεύγοντας τυχόν διαστρωμάτωση με επικάλυψη των σωματιδίων του πάνω μέρους της κλίνης με παχύτερο στρώμα βιομάζας (Schreyer et al., 1999). Οι FBR έχουν εφαρμογή σε μελέτες σε θειοαναγωγικές διεργασίες σε όξινα pH (Kaksonen et al., 2004a) και σε χαμηλές/υψηλές θερμοκρασίες (Sahinkaya et al., 2007a,b), σε διατάξεις ανοδικής και καθοδικής ροής, όπου διευκολύνεται η συλλογή θειούχων μεταλλικών κατακρημνισμάτων από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Επίσης, οι Kaksonen et al. (2004a, 2004b, 2006) έχουν μελετήσει εις βάθος την ποικιλομορφία του μικροβιακού πληθυσμού στην κλίνη αυτών των αντιδραστήρων όταν η κύρια πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων είναι το γαλακτικό ιόν ή η αιθανόλη.

Πέραν των γνωστών τύπων αντιδραστήρων του σχήματος 2.1, έχουν αναπτυχθεί και παραλλαγές ή διάφοροι συνδυασμοί, όπως ο υβριδικός αντιδραστήρας AHR, που είναι συνδυασμός UASB και PBR, όπου με παραλλαγές στη διάταξη επιτυγχάνεται η συγκράτηση της ύλης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και επομένως καλύτερη ποιότητα εκροής και απόδοση (Henry et al., 1996). Οι AHR έχουν εφαρμοστεί σε μελέτες αναερόβιας επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση θειικών ιόντων (Colleran et al., 1994, Colleran et al., 1998, Colleran et al., 2002, O'Flaherty et al., 1999a,b). Επίσης ο αντιδραστήρας με πετάσματα ABR αποτελεί παραλλαγή του UASB και πλεονεκτεί στην

ικανότητα αντοχής σε απότομες μεταβολές της παροχής ή της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου, στο μεγαλύτερο χρόνο παραμονής της βιομάζας, στη μικρότερη παραγωγή ιλύος και στη δυνατότητα διαχωρισμού των διαφόρων φάσεων του αναερόβιου μεταβολισμού (Barber et al., 1999, Grobicki et al., 1992) και έχει εφαρμοστεί σε αναερόβια επεξεργασία οργανικών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση ιόντων (Barber et al., 2000, Lens et al., 2000b, Vossoighi et al., 2003). Τελευταία μελετάται η εφαρμογή τους στην αναερόβια επεξεργασία όξινων αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων (Bayrakdae et al., 2009, Uyanik et al., 2009, Sahinkaya et al., 2010b, Bekmezci et al., 2011) και στην επεξεργασία αποβλήτων υφαντουργίας με υψηλή περιεκτικότητα αζωχρωμάτων (Ozdemir et al., 2013).

2.4. Ιλύς από θειοαναγωγικούς αντιδραστήρες.

Η ιλύς που προκύπτει από την επεξεργασία όξινων αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων και διαλυτών μετάλλων, ύστερα από επεξεργασία σε βιολογικό αντιδραστήρα με θειοαναγωγικά βακτήρια, παρουσιάζει μια σειρά πλεονεκτημάτων, καθιστώντας την επεξεργασία με αντιδραστήρες SRB μια νέα, πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Ουσιαστικά, το γεγονός του σχηματισμού και της καταβύθισης θειούχων ενώσεων λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας είναι που προσφέρει το πλεονέκτημα, σε σύγκριση για παράδειγμα με την καταβύθιση υδροξειδίων (Huisman et al., 2006, Κούση Π., 2014) και πιο συγκεκριμένα:

- Η υψηλή αντιδραστικότητα των θειούχων ιόντων με τα ιόντα βαρέων μετάλλων και πολύ χαμηλή διαλυτότητα των αντίστοιχων θειούχων ενώσεων σε μεγάλο εύρος pH, με αποτέλεσμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο επεξεργασμένο διάλυμα.
- Η κατακρήμνιση θειούχων ενώσεων δεν επηρεάζεται από την παρουσία συμπλόκων και των περισσότερων συμπλοκοποιητών.
- Παρουσία θειικών ιόντων, επιτυγχάνεται απομάκρυνση των χρωμικών και διχρωμικών ιόντων χωρίς να απαιτείται προηγούμενη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.
- Υπάρχει δυνατότητα εκλεκτικής καταβύθισης των μετάλλων.
- Η παραγόμενη ιλύς είναι γενικά πυκνότερη (6-10 φορές μικρότερος όγκος ιλύος) και σταθερότερη σε σύγκριση με την ιλύ των υδροξειδίων, με καλύτερες ιδιότητες πάχυνσης και αφυδάτωσης, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η περαιτέρω επεξεργασία της.

Σημαντικές παράμετροι στην απόδοση του εν λόγω συστήματος επεξεργασίας και στα χαρακτηριστικά της παραγόμενης ιλύος είναι η επιλογή κατάλληλης πηγής άνθρακα και πληρωτικού υλικού και η ανάπτυξη κατάλληλου μικροβιακού πληθυσμού. Ενδεικτικά, από εύρος εργασιών με αντικείμενο μελέτης θειοαναγωγικούς αντιδραστήρες που αναπτύχθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα (ένας εξ αυτών παρήγαγε και την εξεταζόμενη ιλύ της παρούσας εργασίας), επιβεβαιώθηκε ο υψηλός βαθμός απόδοσης του συστήματος και ελέγχθηκε η καταλληλότητα ενός εύρους υλικών ως πηγές άνθρακα (Kousi et al., 2007, Remoundaki et al., 2008, Kousi et al., 2009, Kousi et al., 2011, Kousi et al., 2014, Κούση Π.,

2014). Για παράδειγμα, διαπίστωσαν την ολική απομάκρυνση θειικών ιόντων αρχικής συγκέντρωσης 7.200 mg/L και ψευδαργύρου συγκέντρωσης 400 mg/L, κυρίως μέσω του σχηματισμού θειούχων ενώσεων, την ανοχή του βακτηριακού πληθυσμού ακόμα για εισερχόμενο διάλυμα με τιμή pH 3 και συγκέντρωση ψευδαργύρου στα 400 mg/L, την ολική απομάκρυνση TOC αρχικής συγκέντρωσης 1.500 mg/L και τέλος, λόγω του υψηλού πορώδους του πληρωτικού υλικού, την ανάπτυξη βιολογικού στρώματος μεγάλης πυκνότητας, ικανού να απομακρύνει μεγάλες ποσότητες TOC, θειικών ιόντων και διαλυμένων μετάλλων, ακόμα και στα πρώτα εκατοστά της κλίνης (Kousi et al., 2007). Επίσης η Κούση Π. (2014), αναφέρει την αιθανόλη ως καταλληλότερη πηγή άνθρακα, έναντι του γαλακτικού ιόντος και του οξικού.

Όπως έχει προαναφερθεί, η παραγόμενη ιλύς αποτελεί ένα νέο απόβλητο, με σημαντικά μειωμένο όγκο αλλά με αυξημένη περιεκτικότητα ενώσεων μετάλλων, το οποίο χρίζει άμεσης ανάγκης μελέτης για την περαιτέρω διαχείρισή του. Χρειάζεται λοιπόν, να πραγματοποιηθεί συστηματική μελέτη των χαρακτηριστικών του, πραγματοποιώντας σημαντικό αριθμό δοκιμών. Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν περιορισμένες αναφορές για αναλύσεις τέτοιων υλικών, αλλά καμία μελέτη ολοκληρωμένου χαρακτηρισμού.

Το προς εξέταση υλικό της διπλωματικής αυτής εργασίας λήφθηκε από αντιδραστήρα που λειτουργεί στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ με συνθετικό απόβλητο που περιείχε ψευδάργυρο, χαλκό, νικέλιο και σίδηρο (0,1 g/L) και θειικά ιόντα (1,8 g/L). Ο αντιδραστήρας λειτουργεί συνολικά περίπου 10 χρόνια και ο χαρακτηρισμός της ιλύος που προκύπτει αποτελεί προτεραιότητα προκειμένου να προταθεί ολοκληρωμένη λύση για τη διαχείριση της.

Κεφάλαιο 3^ο

Προέλευση ιλύος και Μεθοδολογία

3.1. Συνοπτική περιγραφή του συστήματος από το οποίο προήλθε η υπό εξέταση ιλύς.

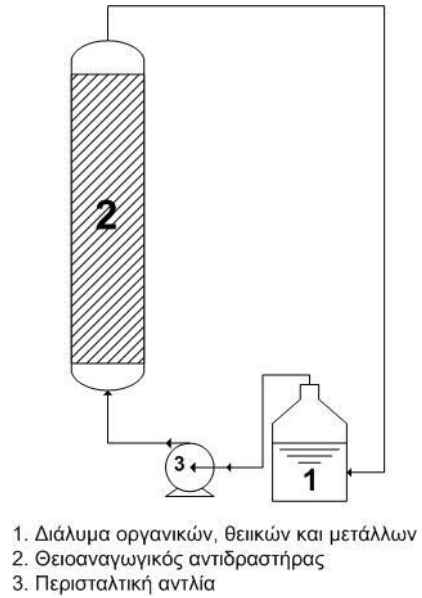
Το προς μελέτη υλικό προέκυψε από θειοαναγωγικό αντιδραστήρα υψηλής απόδοσης για την επεξεργασία όξινων διαλυμάτων με υψηλή συγκέντρωση θειικών ιόντων, δισθενούς σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού και νικελίου, και την καταβύθιση των μεταλλικών αξιών με τη μορφή θειούχων ενώσεων, που σχηματίζονται από τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων, ο οποίος βρίσκεται σε λειτουργία για περίπου 10 χρόνια (Π. Κούση, 2014). Κατά τη διάρκεια του χρόνου, υπήρξαν διάφορες μεταβολές στις συνθήκες λειτουργίας του, αλλά τα τελευταία 6 χρόνια οι συνθήκες αυτές έχουν σταθεροποιηθεί και τροφοδοτείται με αιθανόλη ως πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων σε αναλογία οργανικού άνθρακα προς θειικά ιόντα σε 58% στοιχειομετρική περίσσεια. Η επιτυχής λειτουργία του συστήματος ήταν αποτέλεσμα της κατάλληλης επιλογής αντιδραστήρα, πληρωτικού υλικού, μικροβιακού πληθυσμού και πηγής άνθρακα/ηλεκτρονίων.

3.1.1. Αντιδραστήρας

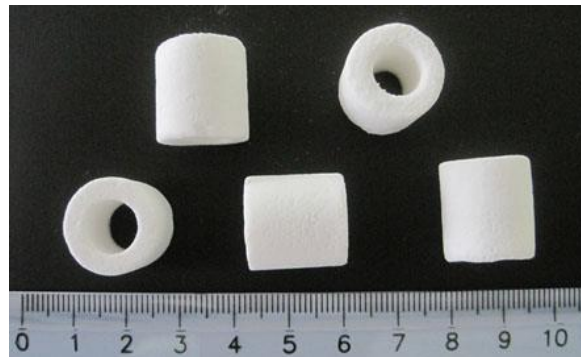
Η επεξεργασία του διαλύματος πραγματοποιήθηκε σε απλό σύστημα, μιας βαθμίδας, και σε συνθήκες διαλείποντος έργου, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και ανοδικής ροής, με ανακυκλοφορία 720 mL/h από φιάλη 2L, η λειτουργία του οποίου βασίζεται στην ακινητοποίηση λεπτού βιολογικού στρώματος πάνω στην επιφάνεια αδρανούς πληρωτικού υλικού. Με την διάταξη αυτή εξασφαλίστηκε η απαιτούμενη συγκράτηση της παραγόμενης βιομάζας, η οποία παρουσιάζει ικανοποιητική ανοχή σε τυχόν μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας, χωρίς να απαιτείται ο σχεδιασμός πολύπλοκων διατάξεων. Λόγω του απλού τρόπου σχεδιασμού, εξίσου απλή ήταν και η διαχείριση του αντιδραστήρα σε σχέση, για παράδειγμα, με τους αντιδραστήρες FBR. Ο αντιδραστήρας λειτουργούσε σε ελεγχόμενη θερμοκρασία δωματίου (~25°C), pH=6,8-7,1 και οξειδοαναγωγικό δυναμικό $E_h = -250 - (-300)$ mV. Ο αντιδραστήρας είναι κυλινδρικός σωλήνας από PVC, μήκους 51cm και διαμέτρου 6,7 cm. Η εικόνα 3.1 παρουσιάζει άποψη του αντιδραστήρα και τη βασική του διάταξη.

3.1.2. Πληρωτικό υλικό

Σημαντικό στοιχείο της επιτυχίας του συστήματος αποτελεί η επιλογή κατάλληλου πληρωτικού υλικού, με στόχο την επίτευξη ικανοποιητικής ακινητοποίησης των βακτηρίων και την υδραυλική σταθερότητα του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιήθηκε πληρωτικό υλικό JBL SintoMec® από πυροσυσσωματωμένη ύαλο, κυλινδρικού σχήματος, μήκους 1,7 cm, με διαμήκη οπή διαμέτρου 8mm και πάχος τοιχώματος 4 mm (Εικόνα 3.2). Η επιλογή ενός τέτοιου εμπορικού και τυποποιημένου προϊόντος έχει στόχο της εξασφάλιση καθορισμένων και σταθερών προδιαγραφών. Πρόκειται για σωματίδια με υψηλό πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια (1200 m²/L), στα οποία ευνοείται η ακινητοποίηση μικροβιακού πληθυσμού υψηλής πυκνότητας. Επιπλέον, η επιλογή αδρανούς πληρωτικού υλικού αντί



Εικόνα 3.1: Αντιδραστήρας: (i) ο τρίτος από τα αριστερά (ii) βασική διάταξη.



Εικόνα 3.2: Πληρωτικό υλικό JBL SintoMec® από πυροσυσσωματωμένη ύαλο.

κοκκοποιημένης ύαλος για την ανάπτυξη και ακινητοποίηση της παραγόμενης βιομάζας είχε το πλεονέκτημα της αποφυγής εγγενούς ανταγωνισμού επικράτησης θειοαναγωγικών και μεθανογόνων βακτηρίων, φαινόμενο που παρατηρείται έντονα στους αντιδραστήρες UASB και EGSB.

3.1.3. Μικροβιακός πληθυσμός

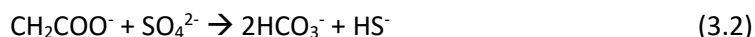
Στον αντιδραστήρα από τον οποίο λήφθηκε το υλικό, χρησιμοποιήθηκε η αιθανόλη ως πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων και φάνηκε να ακμάζουν τρία διαφορετικά γένη του φύλου δ-Πρωτεοβακτήρια: *Desulfomicrobium*, *Desulfonivbri* και *Desulfobacter* (Κούση Π., 2014). Για την ανάπτυξη της βιομάζας που τελικά περιείχε τους παραπάνω μικροοργανισμούς, χρησιμοποιήθηκε πληρωτικό υλικό με είδη αναπτυγμένο λεπτό στρώμα βιομάζας από προηγούμενο αντιδραστήρα, ο οποίος λειτουργούσε με πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων το γαλακτικό νάτριο και στον οποίο ευδοκίμοιαν τέσσερα είδη δ-Πρωτεοβακτηρίων. Προφανώς η αλλαγή από γαλακτικό νάτριο σε αιθανόλη οδήγησε στην εξάλειψη ενός γένους βακτηρίων. Το εμβόλιο για την ανάπτυξη της αρχικής βιομάζας, προήλθε από τη δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης της εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων Μεταμόρφωσης Αττικής.

Εκ των τριών ειδών βακτηρίων, επικρατών τύπος βακτηρίου κατά 83% ήταν το *Desulfobacter postgatei*, το οποίο έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιεί τα οξικά ιόντα που παράγονται από την ατελή οξείδωση της αιθανόλης ως πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων, αποικοδομώντας, εν τέλει, πλήρως την αιθανόλη με αποτέλεσμα την ύπαρξη ελάχιστου υπολειπόμενου άνθρακα στην εκροή. Επιπλέον, το είδος αυτό φαίνεται να παρουσιάζει υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης στις συνθήκες περίσσειας αιθανόλης και θειικών ιόντων που επικρατούν εντός του αντιδραστήρα. Σημειώνεται, ότι σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές (Laanbroek et al., 1984), σε καλλιέργειες πληθυσμών που επικρατεί το είδος αυτό, το 12,5% του προστιθέμενου οργανικού άνθρακα καταναλώνεται για τη μικροβιακή ανάπτυξη, με αποτέλεσμα να προκαλείται έλλειμμα TOC για την αναγωγή των θειικών, τα οποία εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση στην εκροή. Ύστερα από κατάλληλες διορθώσεις προκύπτει ότι η κατάλληλη γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης:θειικών ιόντων είναι 0,75, προκειμένου να μην παρουσιάζεται υπολειπόμενο TOC (Κούση Π., 2014).

3.1.4. Διάλυμα τροφοδοσίας: Θρεπτικό - Πηγή άνθρακα/ηλεκτρονίων - Θειικά Ιόντα και Ιόντα Μετάλλων.

Το γεγονός ότι το εισερχόμενο συνθετικό όξινο διάλυμα προσομοιάζει όξινη απορροή μεταλλείου ή υγρό βιομηχανικό απόβλητο με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων και θειικών ιόντων, θέτει αμέσως το ζήτημα της έλλειψης οργανικού υλικού προς οξείδωση για την παροχή της απαιτούμενης ενέργειας για την ανάπτυξη και τη διατήρηση του μικροβιακού πληθυσμού. Απαραίτητη είναι λοιπόν η προσθήκη κατάλληλης πηγής άνθρακα/ηλεκτρονίων, με απώτερο σκοπό την μικροβιακή αναγωγή των θειικών ιόντων και την απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων.

Στον αντιδραστήρα από τον οποίο λήφθηκε η προς εξέταση ιλύς, η οργανική ένωση που χρησιμοποιείται ως πηγή C/e⁻ τα τελευταία 6 χρόνια είναι η αιθανόλη, σε συγκέντρωση 904mg/l (σε στοιχειομετρική περίσσεια 58%). Οι αντιδράσεις 3.1 και 3.2 περιγράφουν την τέλεια οξείδωση της αιθανόλης (3.1) και του οξικού (3.2), το οποίο είναι προϊόν της ατελούς οξείδωσης της αιθανόλης.



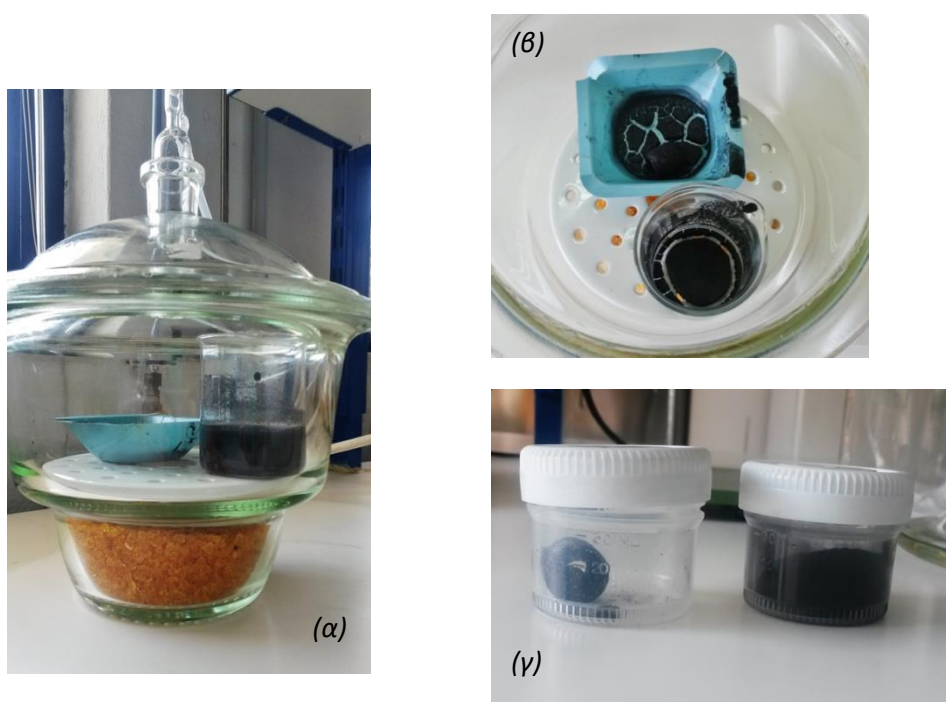
Η αιθανόλη κρίθηκε ως η καταλληλότερη πηγή C/e⁻ για τον συγκεκριμένο μικροβιακό πληθυσμό παρουσιάζοντας τα εξής πλεονεκτήματα (Π. Κούση, 2014):

1. Πρόκειται για απλή οργανική ένωση και αποτελεί εύκολα βιοδιασπάζσιμη τροφή για τα βακτήρια με αποτέλεσμα τον αυξημένο ρυθμό οξείδωσης της.
2. Έχει αρκετά χαμηλό κόστος (σε σχέση με το γαλακτικό για παράδειγμα).
3. Διατηρείται σχετικά αναλλοίωτη η σύνθεση της μικτής κοινότητας θειοαναγωγικών βακτηρίων, εξασφαλίζοντας ότι η οξείδωση της αιθανόλης αξιοποιείται, κατά το δυνατό αποκλειστικά για την αναγωγή των θειικών ιόντων του διαλύματος τροφοδοσίας.
4. Επιτυγχάνεται επιλεκτική και μακροχρόνια διατήρηση ενεργού λεπτού βιολογικού στρώματος θειοαναγωγικών βακτηρίων και υψηλή απόδοση.
5. Επιτυγχάνεται ποσοτική απομάκρυνση ιόντων δισθενούς σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού και νικελίου (αρχικής συγκέντρωσης 0,1 g/L) από όξινα (pH 3-3,5) συνθετικά διαλύματα θειικών ιόντων (αρχικής συγκέντρωσης 1,8 g/L) με ταυτόχρονη αναγωγή των θειικών ιόντων και ελαχιστοποίηση του οργανικού φορτίου στο ρεύμα εξόδου (<40 mg/L). Ο ρυθμός αναγωγής των θειικών ιόντων προσέγγισε τα 5,3 g/Ld.
6. Απαιτείται μικρή υπέρβαση της στοιχειομετρικά απαιτούμενης συγκέντρωσης αιθανόλης για την αναγωγή των όλων θειικών ιόντων του διαλύματος. Για την πλήρη απομάκρυνση της αιθανόλης και των θειικών ιόντων από το διάλυμα, η γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης:θειικών ιόντων υπολογίστηκε σε 0,75.
7. Έχει μελετηθεί και παρατηρηθεί, ότι με χρήση αιθανόλης ως πηγή C/e⁻ και παροχή της σε περίσσεια 58% έναντι της στοιχειομετρικά απαιτούμενης, αυξάνεται κατά 20% ο αρχικός ρυθμός αναγωγής των θειικών ιόντων, σε σύγκριση με παροχή αιθανόλης στη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα.

Το διάλυμα τροφοδοσίας περιέχει επίσης θειικά ιόντα σε συγκέντρωση 1,8 g/L και ιόντα σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού και νικελίου σε συγκέντρωση 0,1 g/L σε συνθήκες περίσσειας του οργανικού υποστρώματος, όμοιες με το βασικό θρεπτικό μέσο του Postgate (58%). Το αρχικό pH του διαλύματος τροφοδοσίας ήταν περίπου 3,5, ενώ στο τέλος του κύκλου η εκροή έχει pH 6,8-7,1. Ο μεταβολισμός των βακτηρίων παράγει αλκαλικότητα, η οποία είναι αρκετά υψηλή λόγω του υψηλού ρυθμού οξείδωσης της αιθανόλης και της εκλεκτικής προτίμησης του *D. Postgatei* για την αιθανόλη (Laanbroek et al., 1984). Ως αποτέλεσμα της βιοπαραγόμενης αλκαλικότητας, φαίνεται ότι η αρχικά χαμηλή τιμή pH του διαλύματος τροφοδοσίας δεν επηρεάζει αρνητικά, ούτε αναστέλλει τη μεταβολική δραστηριότητα του θειοαναγωγικού μικροβιακού πληθυσμού.

3.2. Προκαταρκτική επεξεργασία δείγματος ιλύος πριν τους προσδιορισμούς.

Για την πραγματοποίηση όλων των δοκιμών του πειραματικού κύκλου της παρούσας διπλωματικής διατριβής, έγινε λήψη υλικού από τον πυθμένα του αντιδραστήρα που περιγράφηκε. Μακροσκοπικά, πρόκειται για μια αρκετά υδαρή και ιδιαίτερα λεπτόκοκκη ιλύ, έντονου μαύρου χρώματος και έντονης δυσάρεστης οσμής. Δεν περιέχεται σε πολλή μεγάλη ποσότητα μέσα στον αντιδραστήρα και κατά την εξαγωγή της από αυτόν είναι απαραίτητη η προσοχή για την κατά το δυνατό αποφυγή εξαγωγής και πληρωτικού υλικού.



Εικόνα 3.3: Προκατεργασία ιλύος εντός του αφυγραντήρα σε σκεύη (α), αφυδατωμένη σε σκεύη (β) και κονιορτοποιημένη σε κατάλληλο δοχείο (γ).

Το υλικό αφυδατώθηκε μέσα σε αφυγραντήρα σε ατμόσφαιρα αζώτου και θερμοκρασία περιβάλλοντος, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε ξηρή μορφή στον κύκλο των πειραμάτων (Εικόνα 3.3). Η ξηρή φάση είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμη και μπορεί να θεωρηθεί ότι το εκάστοτε δείγμα είναι εντελώς ομοιογενές, ενώ σε υγρή μορφή, αν δεν ανακινηθεί σωστά πριν τη λήψη του δείγματος υπάρχει μεγάλη πιθανότητα καθίζησης των στερεών στον πυθμένα της φιάλης αποθήκευσης ή ακόμα και η προσκόλληση των στερεών στα τοιχώματα της φιάλης, και κατά συνέπεια η λήψη ανομοιογενών δειγμάτων διαφορετικής περιεκτικότητας σε στερεά. Με την αφυδάτωση αποφεύγεται ενδεχόμενη οξειδωτική επίδραση του μη αποξυγονομένου νερού κατά την επαφή υγρής και στερεής φάσης. Επίσης, επιλέχθηκε η χρήση αζώτου αντί οξυγόνου προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα οξείδωσης, που θα αλλοίωναν τη σύσταση του υλικού και κατ'

επέκταση την συμπεριφορά του και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του. Για την αφυδάτωση του υλικού, χρειάστηκε περίπου ένας μήνας.

3.3. 1^{ος} κύκλος δοκιμών – Μέθοδοι.

Ο πρώτος κύκλος δοκιμών περιλαμβάνει την διεξαγωγή ενός εύρους πειραμάτων και αναλύσεων προκειμένου να προσδιοριστούν οι φυσικές ιδιότητες, η χημική σύσταση, η ορυκτολογική σύσταση και η μορφολογία του προς εξέταση υλικού (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Εργαστηριακές δοκιμές πρώτου κύκλου δοκιμών.

α/α	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ
1	Προσδιορισμός κοκκομετρίας	Μέθοδος περίθλασης ακτίνας laser – σκέδασης ακτίνας laser μικρής γωνίας (<i>Laser Diffraction Method - Low Angle Laser Light Scattering</i>)
2	Προσδιορισμός πτητικών στερεών	Πύρωση στους 550 °C και προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης
3	Προσδιορισμός περιεχομένων μετάλλων	Όξινη χώνευση και Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (<i>ICP</i>)
4	Προσδιορισμός περιεχομένου ολικού θείου	Καύση στους 1500 °C με ροή οξυγόνου και μέτρηση του παραγόμενου SO ₂ σε φασματοφωτόμετρο υπερύθρων (<i>ASTM E1915, συσκευή LECO CS200</i>)
5	Προσδιορισμός περιεχομένου ολικού άνθρακα	Καύση στους 1500 °C με ροή οξυγόνου και μέτρηση του παραγόμενου CO ₂ σε φασματοφωτόμετρο υπερύθρων (<i>ASTM E1915, συσκευή LECO CS200</i>)
6	Προσδιορισμός περιεχομένου ανόργανου άνθρακα	Καύση στους 1500 °C με ροή οξυγόνου και μέτρηση του παραγόμενου CO ₂ σε φασματοφωτόμετρο υπερύθρων μετά από πύρωση στους 550 °C (<i>ASTM E1915, συσκευή LECO CS200</i>)
7	Προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων μετάλλων	Μέθοδος περίθλασης ακτινών X (<i>XRD</i>) και Θερμική ανάλυση (<i>Thermogravimetry – Differential scanning calorimetry</i>)
8	Μορφολογικά χαρακτηριστικά ιλύος και στοιχειακή ανάλυση των κόκκων	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (<i>SEM</i>) και Φασματομετρία ακτινών X διασπαρμένης ενέργειας (<i>EDS</i>)

3.3.1. Προσδιορισμός κοκκομετρίας.

Το προς εξέταση υλικό, ακόμα και με μακροσκοπική παρατήρηση, στην ξηρή του μορφή, φαίνεται να είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκο, γεγονός που παρατηρήθηκε και κατά την εξέταση του με το μικροσκόπιο. Λόγω του ιδιαίτερα μικρού μεγέθους των σωματιδίων ο προσδιορισμός του μεγέθους και της κατανομής επιλέχθηκε να γίνει με χρήση ακτίνας laser κατά την οποία μπορούν να αναλυθούν σωματίδια μεγέθους <500 μm.

Η μέθοδος περίθλασης laser (*Laser Diffraction Method*) ή πιο σωστά η μέθοδος διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (*Low Angle Laser Light Scattering –LALLS*) είναι

μια οπτική μέθοδος μέτρησης κατανομής μεγέθους σωματιδίων που στηρίζεται στην τεχνική σκέδασης του φωτός στα σωματίδια.

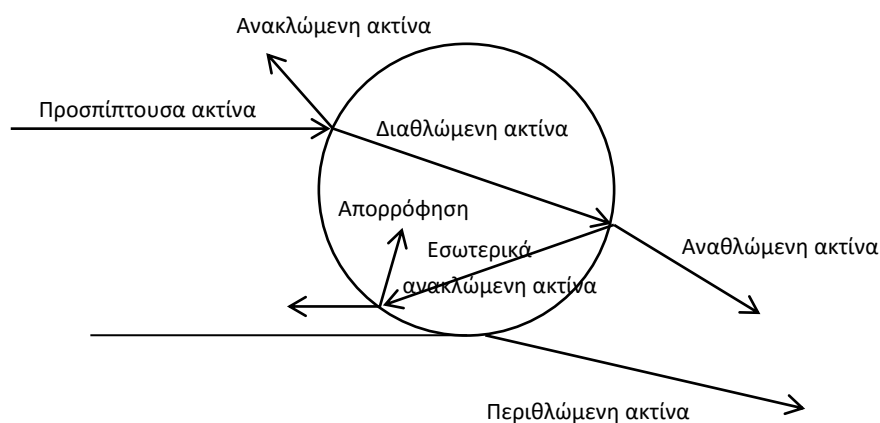
Περιγραφή της βασικής συσκευής.

Η βασική συσκευή αποτελείται από:

- Έναν αναλυτή που περιέχει μια οπτική εγκατάσταση, στην οποία βρίσκονται μια χαμηλής ισχύος ορατού μήκους κύματος δέσμη laser (He-Ne, $\lambda=0,63\mu$) και μια σειρά φωτοανιχνευτών (16-32),
- Ένα σύστημα κατάλληλης προετοιμασίας του προς ανάλυση δείγματος (αντλία, αναδευτήρας, ακροφύσιο παροχής υπερήχων) και μεταφοράς του μέσω της δέσμης laser,
- Ένα λήπτη και έναν ενισχυτή/αναλογικό μετατροπέα που είναι συνδεδεμένος με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή και μια οθόνη.

Περιγραφή της λειτουργίας των συσκευών LALLS (Παπασιώπη Ν.)

Όταν μια ακτίνα φωτός πέσει πάνω σε ένα σωματίδιο, τότε κάποια ποσότητα φωτός απορροφάται, κάποια διαθλάται, κάποια παθαίνει περίθλαση και κάποια εκπέμπεται (Σχήμα 3.1), με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα παρεμβατικά φαινόμενα που συνεπάγονται τη δημιουργία ιχνών (αποτυπωμάτων) διασκορπισμού με χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα έντασης. Προκειμένου να περιγράψουμε πλήρως το ίχνος διασκορπισμού, είναι απαραίτητο να υποθέσουμε ότι τα σωματίδια είναι οπτικά ομογενή και σφαιρικά και ότι βρίσκονται σε τυχαίες θέσεις στο δείγμα.



Σχήμα 3.1: Πορεία φωτός κατά την πρόσπτωσή του πάνω σε σωματίδιο.

Το ίχνος διασκορπισμού αποδίδεται στην άγνωστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων με βάση το μοντέλο Fraunhofer και τη θεωρία Mie (Tayali et al., 1990). Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των θεωριών είναι ότι αν γνωρίζουμε το μέγεθος του σωματιδίου, καθώς και κάποιες άλλες λεπτομέρειες σχετικά με τη δομή του, μπορούμε με ακρίβεια να προβλέψουμε τον τρόπο με τον οποίο θα διασκορπίσει την ακτίνα του φωτός που πέφτει επάνω σε αυτό. Η Laser Particle Analysis στηρίζεται στην προαναφερόμενες θεωρίες για να

υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων. Το ακριβές αποτύπωμα διασκορπισμού του φωτός μια ευθύγραμμης δέσμης laser που συλλέγεται στο εστιακό πεδίο των φακών συλλογής μιας LALLS συσκευής αποδίδεται μέσω των προαναφερόμενων θεωριών σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων, καθώς κάθε μέγεθος σωματιδίου έχει το δικό του χαρακτηριστικό αποτύπωμα διασκορπισμού.

3.3.2. Προσδιορισμός υγρασίας και πτητικών στερεών.

Στα πλαίσια του πειραματικού κύκλου που πραγματοποιήθηκε, ο προσδιορισμός των στερεών περιορίστηκε στο κλάσμα των ολικών στερεών και των πτητικών στερεών (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Method 2540E: Fixed and Volatile Solids Ignited at 550 °C*), η οποία εφαρμόζεται σε στερεά και ημι-στερεά δείγματα από ποταμίσια και λιμναία ιζήματα, λάσπες από επεξεργασία νερών και υγρών λυμάτων και λάσπες από διήθηση με κενό, φυγοκέντρηση και κάθε μέθοδο διαχωρισμού υγρής-στερεής φάσης.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1^ο βήμα: Προετοιμασία της κάψας.

- Για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών, η κάψα πυρώνεται σε κάμινο στους 550°C για 1ώρα.
- Μεταφέρεται και αφήνεται να κρυώσει σε ξηραντήρα έως θερμοκρασίας δωματίου.
- Ζυγίζεται και φυλάσσεται σε ξηραντήρα μέχρι τη χρήση της.

2^ο βήμα: Προσδιορισμός της υγρασίας & των ολικών στερεών.

- Με κατάλληλο εργαλείο, ομογενοποιείται και κονιοποιείται το δείγμα.
- Ζυγίζεται ποσότητα δείγματος και τοποθετείται στην προζυγισμένη κάψα.
- Θερμαίνεται σε πυριαντήριο στους 105°C για 24ώρες.
- Μεταφέρεται και αφήνεται να κρυώσει σε ξηραντήρα έως θερμοκρασίας δωματίου.
- Ζυγίζεται και υπολογίζονται η υγρασία και τα ολικά στερεά.

3^ο βήμα: Προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης και των πτητικών στερεών.

- Μεταφέρεται η κάψα από το τέλος του 2^{ου} βήματος σε κάμινο και θερμαίνεται στους 550°C για 2 ώρες.
- Μεταφέρεται και αφήνεται να κρυώσει σε ξηραντήρα έως θερμοκρασίας δωματίου.
- Ζυγίζεται.
- Από την τελευταία ζύγιση υπολογίζονται τα πτητικά στερεά (απώλεια πύρωσης).

4^ο βήμα: Υπολογισμοί.

$$\% \text{ ολικά στερεά} = \frac{(A-B) \cdot 100}{C-B}$$

% υγρασία = 100% - %ολικά στερεά

$$\% \text{ πτητικά στερεά (απώλεια πύρωσης)} = \frac{(A-D) \cdot 100}{A-B}$$

όπου, A = το βάρος (δείγματος + κάψας) μετά την ξήρανση [mg]

B = το βάρος της κάψας

C = το βάρος (δείγματος + κάψας) [mg]

D = το βάρος (υπολείμματος + κάψας) μετά την πύρωση [mg]

3.3.3. Προσδιορισμός περιεχομένων μετάλλων.

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES), έπειτα από όξινη χώνευση (*Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils – EPA Method 3050B*).

3.3.3.1. Διαλυτοποίηση - Όξινη χώνευση.

Η όξινη χώνευση έχει ως στόχο το σπάσιμο των δεσμών των διαφόρων στερεών ενώσεων που περιλαμβάνονται στο προς εξέταση υλικό και την απελευθέρωσή των στοιχείων σε υγρή φάση. Περιλαμβάνει μια σειρά πολύ ισχυρών αντιδράσεων, κατά τις οποίες διαλυτοποιείται σχεδόν κάθε στερεή δομή, απελευθερώνοντας στο διάλυμα κάθε στοιχείο του προς εξέταση υλικού που μπορεί να γίνει «περιβαλλοντικά διαθέσιμο» υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Εξάιρεση αποτελούν οι πυριτικές ενώσεις, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σταθερές και δεν εμφανίζουν κινητικότητα στο φυσικό περιβάλλον.

Η διαδικασία της όξινης χώνευσης πραγματοποιείται με δύο διαφορετικές μεθόδους ανάλογα με την μέθοδο ανάλυσης που θα ακολουθηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων στο διάλυμα που προκύπτει από την χώνευση. Στην προκειμένη περίπτωση, η χημική ανάλυση γίνεται με χρήση ICP-AES και γι' αυτό επιλέγεται η πραγματοποίηση της όξινης χώνευσης με τη μέθοδο 3050B.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής²:

- Ζυγίζεται ποσότητα δείγματος 0,1 g και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως.
- Προστίθενται μερικοί πυρήνες βρασμού προκειμένου να αποφευχθεί ο κοχλασμός του διαλύματος.
- Προστίθενται 10 mL 1:1 νιτρικό οξύ HNO₃ (5 mL πυκνό HNO₃ και 5 mL υπερκάθαρο νερό H₂O), αναδεύεται ελαφρά το διάλυμα, καλύπτεται το δοχείο με ύαλο ορολογίου για συγκράτηση των υδρατμών και θερμαίνεται για 10-15min.
- Αφήνεται το διάλυμα να κρυώσει.
- Προστίθενται 5 mL πυκνού HNO₃, επανατοποθετείται η ύαλος και θερμαίνεται για 30min. Σε περίπτωση που συνεχίζεται η έκλυση καφέ ατμών, επαναλαμβάνεται το βήμα μέχρι να παύσει η έκλυση ατμών.

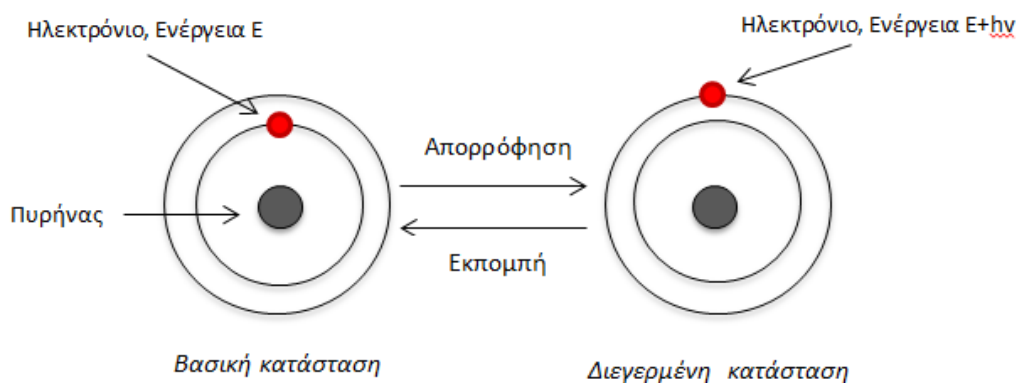
² Λαμβάνεται ως παραδοχή ότι το δείγμα αποτελείται 100% στερεό, είναι πλήρως ομογενοποιημένο και δεν χρειάζεται περαιτέρω λειοτριβήση.

- Μείωση έως τελικού όγκου 5 mL.
- Αφήνεται το διάλυμα να κρυώσει.
- Προστίθενται 2mL υπερκάθαρο νερό H_2O και 3 mL H_2O_2 30% v.v.
- Προστίθεται επαναλαμβανόμενα 1 mL H_2O_2 έως ότου σταματήσει ο σχηματισμός φυσαλλίδων.
- Μείωση έως τελικού όγκου 5 mL.
- Προστίθενται 10 mL πυκνό υδροχλωρικό οξύ HCl και θερμαίνεται για 15min.
- Αφήνεται το διάλυμα να κρυώσει.
- Το τελικό διάλυμα φιλτράρεται μέσω χάρτινου πτυχωτού ηθμού και αραιώνεται έως τελικού όγκου 100 mL.

3.3.3.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλικών αξιών - ICP.

Αρχή λειτουργίας ICP-AES.

Κατά τη μέθοδο αυτή, το δείγμα θερμαίνεται και τα ελεύθερα μεταλλικά άτομα που δημιουργούνται κατά την φάση της ατομοποίησης μπορούν να διεγερθούν όταν ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας απορροφήσει ποσό ενέργειας κατάλληλης έντασης και προωθηθεί σε μια ανώτερη νέα ηλεκτρονική στοιβάδα. Λόγω της αστάθειας της νέας κατάστασης, το ηλεκτρόνιο επανέρχεται άμεσα και αυθόρμητα στην αρχική του τροχιακή θέση (βασική θέση), εκπέμποντας την απορροφούμενη ενέργεια (Σχήμα 3.2), η οποία αντιστοιχεί σε ορισμένο μήκος κύματος και διαφορετικής έντασης για κάθε στοιχείο, καθώς κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ηλεκτρονική δομή. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης πάνω από 70 στοιχείων, με μια μόνο ανάλυση, διάρκειας δύο περίπου λεπτών.



Σχήμα 3.2: Ιδιότητα στην οποία στηρίζεται η λειτουργία της Ατομικής απορρόφησης και εκπομπής.

Περιγραφή της βασικής συσκευής

Τα βασικά στοιχεία μιας τυπικής διάταξης είναι τα εξής:

1. Η πηγή αερίων για το πλάσμα και οι ρυθμιστές παροχών.
2. Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας.
3. Ο πυρσός.
4. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος.
5. Το οπτικό σύστημα μέσω του οποίου θα ανιχνευθούν οι ακτινοβολίες.
6. Ο Η/Υ με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.

Για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται σάρωση της φασματικής περιοχής από 160 – 900 nm και τα μήκη κύματος όπου λαμβάνονται παλμοί εντάσεως τουλάχιστον τριπλάσιας του υποστρώματος συγκρίνονται με τις φασματικές γραμμές που βρίσκονται αποθηκευμένες στην βιβλιοθήκη του λογισμικού, ώστε να ταυτοποιηθούν τα στοιχεία. Για την ποσοτική ανάλυση ενός στοιχείου γίνεται εμβαδομέτρηση της καμπύλης που προκύπτει από την ανάλυση και προσδιορίζεται η συγκέντρωση χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς της έντασης της ακτινοβολίας έναντι της συγκέντρωσης του στοιχείου σε πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης όπως και το δείγμα.

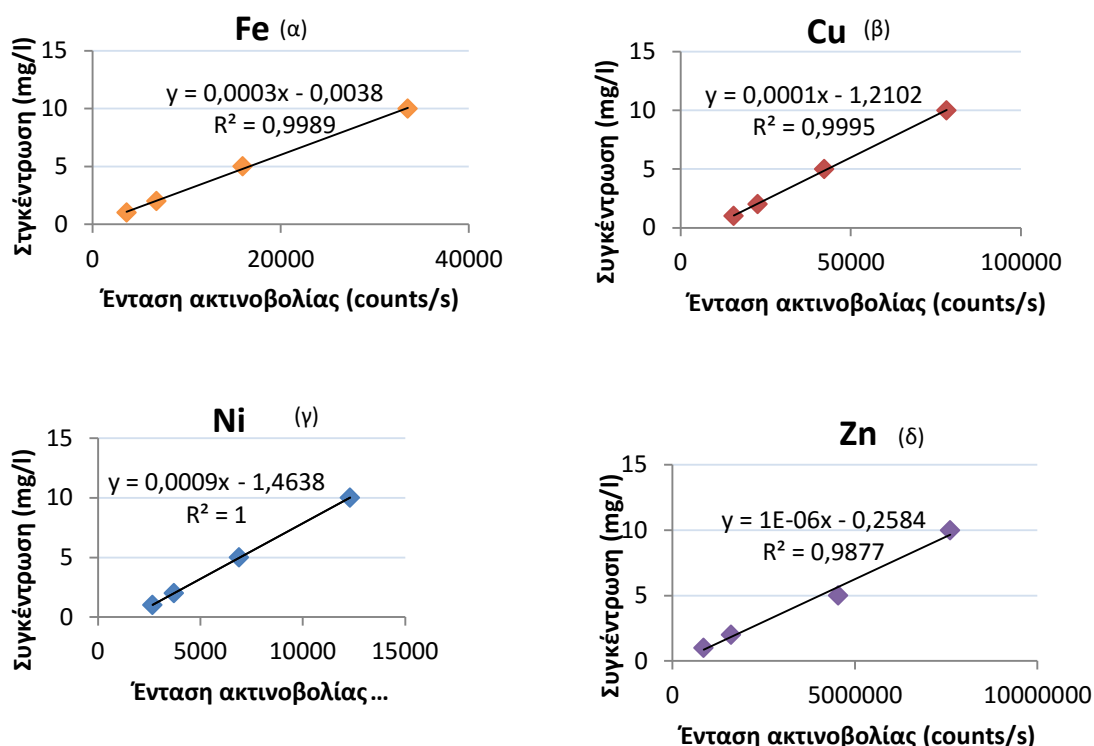
Μεθοδολογία

Η τυπική μεθοδολογία μιας ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης με ICP – AES περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Προετοιμασία δείγματος (διαλυτοποίηση, αραιώση) και κατάλληλων προτύπων που θα προσδιοριστούν ποσοτικά.
- Είσοδος του δείγματος στην περιοχή του πλάσματος και την διέγερση του.
- Εισαγωγή των ακτινοβολιών στο οπτικό σύστημα και διαχωρισμός της κάθε φασματικής γραμμής.
- Επιλογή της βέλτιστης φασματικής γραμμής για κάθε στοιχείο.
- Επιλογή εύρους σχισμών του μονοχρωμάτορα, ενίσχυση του σήματος και επιλογή χρόνου και είδους ολοκλήρωσης.
- Βαθμονόμηση της θέσης ενός στοιχείου στο φάσμα με βάση μια πρότυπη φασματική γραμμή.
- Βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου για την συγκεκριμένη φασματική γραμμή (ροές αερίων, ισχύς γεννήτριας κ.α.)
- Επιλογή ύψους παρατήρησης του πλάσματος.
- Βαθμονόμηση της έντασης της φασματικής γραμμής με πρότυπα διαλύματα, δημιουργία καμπύλης αναφοράς.
- Αποτίμηση των αποτελεσμάτων και αξιολόγηση της μεθοδολογίας.

Το όργανο βαθμονομήθηκε με σειρά πρότυπων διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν από ειδικό πολυστοιχειακό πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg/L σε κάθε μέταλλο (Certipur®, Merck) μετά από κατάλληλες αραιώσεις με υπερκάρθαρο νερό 18MΩ (purelab UHQ, Elga). Το υλικό εξετάστηκε για την περιεκτικότητά του σε σίδηρο, χαλκό, νικέλιο και

ψευδάργυρο και από τη βαθμονόμηση του μηχανήματος προέκυψαν οι εξής καμπύλες αναφοράς (Διάγραμμα 3.1):



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλες αναφοράς βαθμονόμησης ICP για το σίδηρο (α), το χαλκό (β), το νικέλιο (γ) και τον ψευδάργυρο (δ).

3.3.4. Προσδιορισμός περιεχόμενου ολικού άνθρακα και περιεχόμενου ολικού θείου.

Ο προσδιορισμός του περιεχόμενου ολικού άνθρακα και του περιεχόμενου ολικού θείου έγινε με μέτρηση, *LECO CS200*. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται βασίζεται στο πρότυπο ASTM E1915, όπου το δείγμα πυρώνεται, οξειδώνεται και, και μετράται η ποσότητα των εκλυόμενων αερίων καθώς αυτό καίγεται. Έτσι το δείγμα υποβλήθηκε σε θέρμανση στους 1500°C με ροή οξυγόνου και:

- με μέτρηση του παραγόμενου CO₂ υπολογίζεται το ποσοστό του περιεχόμενου ολικού άνθρακα και,
- με μέτρηση του παραγόμενου SO₂ υπολογίζεται το ποσοστό του περιεχόμενου ολικού θείου

σε φασματοφωτόμετρο υπερύθρων.

3.3.5. Προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων.

3.3.5.1. Μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ.

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης του υλικού, εφαρμόστηκε μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης

μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου υλικού και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της γωνίας πρόσπτωσης θ της ακτινοβολίας X (Πίνακας 3.2), σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (3.3, Σχήμα 3.3).

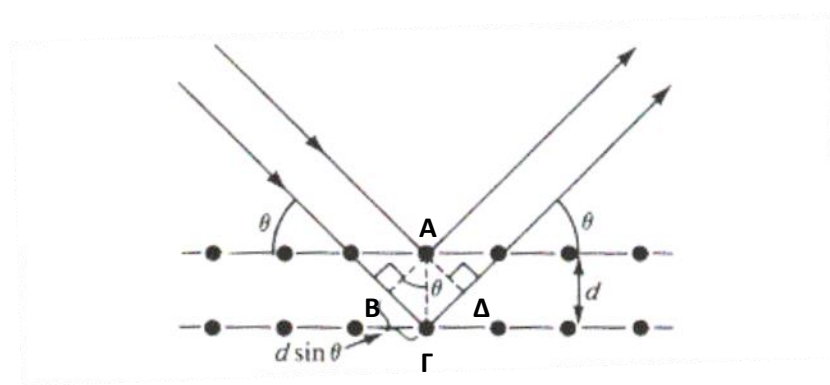
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.3)$$

όπου: n : η τάξη περίθλασης ($n=1,2,3,\dots$)

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X

d : η πλεγματική απόσταση

θ : η γωνία πρόσπτωσης



Σχήμα 3.3: Γεωμετρική απεικόνιση του νόμου του Bragg. – Οι ακτίνες της προσπίπτουσας δέσμης είναι συνεχώς σε φάση και παράλληλες μέχρι του σημείου όπου η πρώτη χτυπά πάνω στο επίπεδο (άτομο A) και η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει στο επόμενο στρώμα, όπου ανακλάται από το άτομο Γ. Δεδομένου ότι η γωνία πρόσπτωσης ισούται με τη γωνία ανάκλασης, η δεύτερη ακτίνα πρέπει να διανύσει την επιπλέον απόσταση ($B\Gamma + \Gamma\Delta$) προκειμένου να παραμείνουν σε φάση και παράλληλες οι ακτίνες της δέσμης. Η απόσταση αυτή είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ . Από την τριγωνομετρία του σχήματος προκύπτει ότι $B\hat{A}\Gamma = \Gamma\hat{A}\Delta = \theta$ και $B\Gamma = \Gamma\Delta = d \cdot \sin\theta$. Επομένως $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$.

Πίνακας 3.2: Διαμόρφωση συστήματος XRD και παράμετροι μεθόδου ορυκτολογικής ανάλυσης δειγμάτων ιλύος.

Περιθλασίμετρο ακτίνων X	D8 Focus, Bruker
Πηγή ακτίνων X	Καθοδικός σωλήνας Cu (ακτινοβολία $K\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)
Φίλτρο	Ni
Ταχύτητα γωνιόμετρο	0,05°/s
Γωνία 2θ	5°-70°

Οι κύριες κορυφές των ακτινοδιαγραμμάτων (διαγράμματα σχετικής έντασης συναρτήσει της γωνίας 2θ) αναγνωρίστηκαν από βάση δεδομένων κρυσταλλικής δομής με ακτινοδιαγράμματα αναφοράς (Grazulis et al., 2009).

3.3.5.2.Θερμική ανάλυση.

Η θερμοβαρυμετρία (TG) ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην συνεχή καταγραφή της μάζας του δείγματος, καθώς αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται τόσο για την μελέτη της σταθερότητας και της θερμικής διάσπασης των υλικών, καθώς αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες, όσο και για την μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων κατά την θερμική καταπόνηση ενός δείγματος. Έτσι προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία (για δυναμική καταπόνηση) και τον χρόνο (σε ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση) πραγματοποίησης μιας αντίδρασης (ποιοτική μελέτη) και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν (ποσοτικός προσδιορισμός).

Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος βασίζεται στον μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου. Η διάταξη περιλαμβάνει αντίβαρο, ηλεκτρικό κινητήρα και φωτοκύτταρο. Κατά τη θέρμανση του δείγματος, σε κάθε μεταβολή της μάζας, ο άξονας του ζυγού εκτρέπεται σε σχέση με την αρχική του θέση. Η μεταβολή αυτή ανιχνεύεται από φωτοκύτταρο, το οποίο ενεργοποιεί τον ηλεκτρικό κινητήρα προκειμένου να επαναφέρει τον άξονα του ζυγού σε ισορροπία. Κατανάλωση του ρεύματος για την επαναφορά αυτή είναι ανάλογη της διαφοράς βάρους.

Περιγραφή της βασικής συσκευής

Η βασική οργανολογία της μεθόδου περιλαμβάνει:

- Ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, ο οποίος αποτελεί το κυριότερο τμήμα του συστήματος και δέχεται μέγιστη ποσότητα 1 g.
- Φούρνο, μέσα στον οποίο βρίσκεται ο αναλυτικός ζυγός και διοχετεύεται το αέριο (αδρανές π.χ. αργό, άζωτο ή οξειδωτικό πχ, αέρας, οξυγόνο) ή βρίσκεται υπό συνθήκες κενού.
- Σύστημα διαβίβασης αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή σε ορισμένες περιπτώσεις δραστική ατμόσφαιρα).
- Σύστημα ελέγχου λειτουργικών παραμέτρων και επεξεργασίας δεδομένων (H/Y).

Σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει η δυνατότητα εναλλαγής από αέριο σε αέριο. Σημαντικές παράμετροι στην TGA είναι η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το αέριο του φούρνου, η ποσότητα, η κοκκομετρία και η πυκνότητα πλήρωσης του δείγματος και η βαθμονόμηση θερμοκρασίας και βάρους.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν μπορούν να αποτυπωθούν με ποικίλους τρόπους. Ο πλέον συνήθης είναι με τη μορφή καμπυλών σε διαγράμματα, από τα οποία μπορούν τα

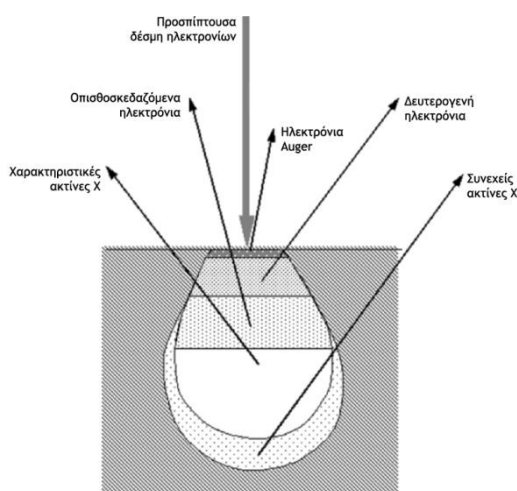
εντοπιστούν εύκολα οι θερμοκρασιακές τιμές, στις οποίες λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση που προκαλεί μεταβολή του βάρους και έκλυση/κατανάλωση θερμότητα και να γίνει αντιστοίχιση των τιμών αυτών με σχετική βιβλιογραφία για τον εντοπισμό της ένωσης που διασπάται.

Να σημειωθεί ότι η διεξαγωγή του πειράματος έγινε με 61,9 mg δείγματος σε χωνευτήριο πλατίνας 10 μL, σε ατμόσφαιρα ηλίου, σε εύρος θερμοκρασίας 0-900°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min με συσκευή Setaram Labsys.

3.3.6. Προσδιορισμός μορφολογικών χαρακτηριστικών υλός – Στοιχειακή ανάλυση κόκκων.

Για την μελέτη της μορφολογίας της υλός στην ξηρή μορφή της χρησιμοποιήθηκε σύστημα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), του οποίου η λειτουργία βασίζεται στην αλληλεπίδραση του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνειά του (σχήμα 3.4). Η ένταση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από τα άτομα των στοιχείων του ακτινοβολούμενου υλικού εξαρτάται από τις ιδιότητες της επιφάνειας, ενώ με τη μέτρηση της ενέργειας των παραγόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X (φασματομετρική μέθοδος ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας, EDS) είναι δυνατή η χημική ανάλυση της εξεταζόμενης επιφάνειας (Goldstein et al., 1992).

Η μορφολογία του υλικού μελετήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 6380-LV υπό κενό 15kV και λήφθηκαν εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων υψηλής ευκρίνειας. Για την ημιποσοτική στοιχειακή μικροανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα EDS (INCA Energy 250 της Oxford Instruments με ανιχνευτή υγρού αζώτου).



Σχήμα 3.4: Αλληλεπιδράσεις δέσμης ηλεκτρονίων – δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Zhou et al., 2007)

3.4. 2^{ος} κύκλος δοκιμών – Μέθοδοι.

Ο δεύτερος κύκλος δοκιμών περιλαμβάνει την διεξαγωγή ενός εύρους πειραμάτων και αναλύσεων προκειμένου να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των μετάλλων και η κατανομή τους σε κλάσματα στο προς εξέταση υλικού (Πίνακας 3.3). Όλες οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε διπλά δείγματα.

Πίνακας 3.3: Εργαστηριακές δοκιμές δεύτερου κύκλου δοκιμών.

α/α	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΑΝΑΦΟΡΑ
1	Μέθοδος έκπλυσης – Δοκιμή συμμόρφωσης για την έκπλυση κοκκωδών αποβλήτων υλικών και λύων σύμφωνα με την οδηγία 2003/33/ΕΚ	EN 12457-2:2002 - Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm
2	Μέθοδος TCLP	EPA Method 1311 - Toxicity Characteristic Leaching Procedure
3	Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων για την κατανομή των μετάλλων σε τάξεις ομοίων χαρακτηριστικών της συμπεριφοράς τους ως προς την κινητικότητα	Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. <i>Analytical Chemistry</i> 51(7): 844-851.
4	Μελέτη της επίδρασης του pH στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων	Βλέπε κεφάλαιο 3.4.4.

3.4.1. Πρότυπη μέθοδος εκχύλισης EN 12457-2:2002.

Η μέθοδος εκχύλισης EN 12457 αποτελεί ένα ευρωπαϊκό πρότυπο που αναπτύχθηκε για το χαρακτηρισμό ενός αποβλήτου, εστιάζοντας κυρίως στα ανόργανα συστατικά του. Ανήκει στην κατηγορία των ελέγχων συμμόρφωσης³, οι οποίοι υποδεικνύουν αν ένα απόβλητο συμμορφώνεται με τις τιμές αναφοράς που έχουν τεθεί για ένα εύρος παραμέτρων-κλειδιών, ανάλογα με την εκχυλιστική του συμπεριφορά. Το πρότυπο ορίζει τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες ανάλογα με την αναλογία υγρού-στερεού και την κοκκομετρία του υλικού. Η καταλληλότερη για το υλικό διαδικασία είναι η EN 12457-2 (*Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10L/kg for*

³ Υπάρχουν τρεις κατηγορίες ελέγχων, αυτοί για το βασικό χαρακτηρισμό του υλικού, οι έλεγχοι συμμόρφωσης και οι έλεγχοι επιτόπου επαλήθευσης.

materials with particle size below 4mm), κατά την οποία η εκχύλιση γίνεται σε ένα στάδιο, σε αναλογία εκχυλιστικού μέσου προς στερεό δείγμα 10 L/kg ξηρού υλικού, για μέγεθος κόκκου μικρότερο από 4 mm. Το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι υπερκάρθαρo νερό και αναμιγνύεται με το υλικό σε αναλογία 10 L/kg ($\pm 2\%$). Το σκεύος τοποθετείται στην ειδική συσκευή ανάδευσης (end-over-end tumbler), όπου ανακινείται με ταχύτητα 10rpm για $24 \pm 0,5$ ώρες. Η ανάδευση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($20 \pm 5^\circ\text{C}$). Μετά το πέρας της ανάδευσης, διαχωρίζεται η στερεή από την υγρή φάση μέσω διήθησης με αντλία κενού αέρος και μεμβράνες μεγέθους πόρων 0,45 μm (Whatman). Η υγρή φάση αποτελεί το εκχύλισμα, το οποίο φυλάσσεται σε $T < 4^\circ\text{C}$ μέχρι την ανάλυση του.

3.4.2. Μέθοδος εκχύλισης TCLP.

Η μέθοδος TCLP (EPA Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure) αποτελεί μια τυπική μέθοδο προσδιορισμού της κινητικότητας οργανικών και ανόργανων ρύπων σε υγρά, στερεά ή πολυφασικά απόβλητα. Σε γενικές γραμμές, η συγκεκριμένη μέθοδος προσομοιάζει τις συνθήκες και τις αντιδράσεις που επικρατούν εντός της κυψέλης ενός χώρου υγειονομικής ταφής και το εκχύλισμα που προκύπτει από τη μέθοδο, προσομοιάζει τη σύσταση των στραγγιδίων, αν το προς εξέταση απόβλητο τοποθετούταν σε ΧΥΤΑ.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο TCLP, είναι η εξής⁴:

1^ο βήμα: Επιλογή εκχυλιστικού μέσου.

Η επιλογή του εκχυλιστικού μέσου, γίνεται με βάση το pH του προς εξέταση αποβλήτου. Οι δύο εναλλακτικές είναι οι εξής:

- *Εκχυλιστικό μέσο #1:* Προστίθενται 5,7 mL καθαρό $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ σε 500 mL υπερκάρθαρου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται 64,3ml 1N NaOH, και αραιώνεται με υπερκάρθαρo νερό έως όγκου 1 L. Το pH του παραπάνω διαλύματος πρέπει να είναι $4,93 \pm 0,05$.
- *Εκχυλιστικό μέσο #2:* Αραιώνονται 5,7 mL καθαρό $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ με υπερκάρθαρo νερό έως όγκου 1 L. Το pH του παραπάνω διαλύματος πρέπει να είναι $2,88 \pm 0,05$.

Η διαδικασία επιλογής του εκχυλιστικού μέσου έχει ως εξής:

- Ζυγίζονται 5 g δείγματος και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL.
- Προστίθενται στο ποτήρι ζέσεως 96,5 mL υπερκάρθαρου νερού, καλύπτεται με ύαλο ορολογίου και αναδεύεται έντονα για 5min με μαγνητικό αναδευτήρα. Μετράται και καταγράφεται το pH. Αν $\text{pH} < 5$, επιλέγεται το εκχυλιστικό μέσο #1.
- Αν $\text{pH} > 5$, προστίθενται 3,5 mL 1N HCl, αναδεύεται ελαφριά και θερμαίνεται και διατηρείται στους 50°C για 10min.

⁴ Λαμβάνεται ως παραδοχή ότι το δείγμα δεν περιέχει πτητικά στοιχεία, όποτε και δεν εξετάζεται ως προς αυτή την παράμετρο. Επιπλέον αποτελείται από 100% στερεά και δεν χρειάζεται να υποβληθεί σε περαιτέρω μείωση της κοκκομετρίας του.

- Αφήνεται το διάλυμα να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετράται το pH. Αν pH<5, επιλέγεται το εκχυλιστικό μέσο #1. Αν pH>5, επιλέγεται το εκχυλιστικό μέσο #2.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, το pH στο 2^ο βήμα ήταν μεγαλύτερο από 5 και στο 4^ο μικρότερο του 5, οπότε επιλέχθηκε το εκχυλιστικό μέσο #1.

2^ο βήμα: Παραγωγή εκχυλίσματος TCLP

- Ζυγίζεται ποσότητα δείγματος και μεταφέρεται σε κατάλληλο δοχείο.
- Υπολογίζεται η ποσότητα του εκχυλιστικού μέσου που θα προστεθεί από την παρακάτω σχέση [1]:

$$\text{Ποσότητα εκχυλιστικού μέσου} = \frac{20 * \text{ποσοστό στερεών} * \text{βάρος δείγματος}}{100} \quad [1]$$

Η σύσταση του προς εξέταση υλικού είναι 100% στερεό, οπότε η σχέση [1] απλοποιείται σε:

$$\text{Ποσότητα εκχυλιστικού μέσου} = \frac{20 * \text{βάρος δείγματος}}{100} \quad [2]$$

και δεδομένου ότι δεν χρειάζεται να υποστεί περαιτέρω λειοτρίβηση και διήθηση για το διαχωρισμό της στερεής φάσης, προστίθεται προσεχτικά κατευθείαν το εκχυλιστικό μέσο στο δοχείο με το δείγμα.

- Το δοχείο τοποθετείται στη ειδική συσκευή ανάδευσης (end-over-end tumbler), όπου ανακινείται στις 30±2rpm για 18±2 ώρες. Η ανάδευση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (23±2°C).
- Μετά το πέρας του χρόνου, διαχωρίζεται η στερεή από την υγρή φάση με διήθηση με κενό αέρος. Η υγρή φάση αποτελεί το εκχύλισμα TCLP.
- Μέτρηση και καταγραφή του pH του εκχυλίσματος.
- Οξίνιση του εκχυλίσματος και του φίλτρου με τη στερεή φάση σε pH<2 με νιτρικό οξύ.
- Αποθήκευση του εκχυλίσματος και του φίλτρου με τη στερεή φάση στο ψυγείο σε T<4°C μέχρι την ανάλυση του διαλύματος.

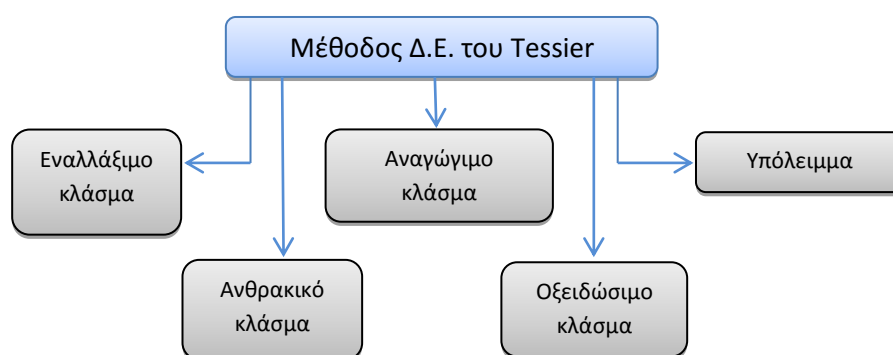
3.4.3. Μέθοδος Διαδοχικών Εκχυλίσεων.

Η μέθοδος των Διαδοχικών Εκχυλίσεων είναι μια τεχνική προσδιορισμού της κατανομής της χημικής μορφής των μετάλλων σε πολλαπλά κλάσματα διαφορετικής διαθεσιμότητας. Η κατανομή αυτή δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την κινητικότητα των μετάλλων, την βιοδιαθεσιμότητά τους καθώς και τη φυσικοχημική διαθεσιμότητά τους, και ως εκ τούτου, για τους κινδύνους διασποράς των ρύπων και την πιθανότητα ενδεχόμενης

περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η παροχή όλων αυτών των πληροφοριών δίνει σημαντικό πλεονέκτημα στη μέθοδο αυτή έναντι των μεθόδων ενός σταδίου, οι οποίες είναι μεν απλούστερες και ταχύτερες, εμφανίζουν δε τη δυσκολία εξεύρεσης και επιλογής κατάλληλου αντιδραστηρίου, το οποίο να προσβάλλει τις μη υπολειμματικές ενώσεις των μετάλλων, χωρίς να διαλύει όμως αποσαθρωμένους σχηματισμούς.

Κατά τη μέθοδο αυτή, προστίθενται διαδοχικά μια σειρά αντιδραστηρίων, τα οποία αντιδρούν με το προς εξέταση υλικό, δίνοντας μια αντίστοιχη σειρά εκχυλισμάτων. Σε κάθε βήμα πραγματοποιούνται διαφορετικές αντιδράσεις με στόχο των σχηματισμό συγκεκριμένων ενώσεων που θα οδηγήσουν στην ποσοτικοποίηση κάθε κλάσματος.

Η μέθοδος του Tessier (*Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, 1979) είναι η ευρύτερα διαδεδομένη μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων, από την οποία, προκύπτει η εξής κατηγοριοποίηση σε πέντε κλάσματα (Σχήμα 3.4):



Σχήμα 3.4: Κατανομή των μεταλλικών ενώσεων σε κλάσματα βάση της μεθόδου του Tessier.

Περιγραφή των κλασμάτων (Tessier et al., Παπασιώπη Ν.)

i. Εναλλάξιμο κλάσμα

Στο κλάσμα αυτό περιλαμβάνονται τα μεταλλοκατιόντα που συγκρατούνται με απλούς μηχανισμούς ρόφησης και ιοντοεναλλαγής στην επιφάνεια του υλικού. Αλλαγές στην ιοντική σύσταση μπορούν να επηρεάσουν τα φαινόμενα ρόφησης-εκρόφησης.

ii. Ανθρακικό κλάσμα

Στο κλάσμα αυτό περιλαμβάνονται οι ανθρακικές ενώσεις των μετάλλων και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του υλικού. Το κλάσμα αυτό μπορεί να είναι ασταθές σε αλλαγές του pH.

Το εναλλάξιμο και το ανθρακικό κλάσμα θεωρούνται *βιοδιαθέσιμα*, δηλαδή άμεσα προσλήψιμα από τα έμβια όντα (ανθρώπους, φυτά και ζώα).

iii. Αναγώγιμο κλάσμα (οξειδίων σιδήρου/μαγγανίου)

Περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε στην μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων είτε εγκλεισμένα στα οξείδια Fe και Mn. Σημειώνεται ότι συνήθως τα οξείδια κατιόντων που βρίσκονται σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα είναι πιο δυσδιάλυτα, π.χ. τα οξείδια/υδροξείδια τρισθενούς σιδήρου είναι πιο δυσδιάλυτα από τα αντίστοιχα του δισθενού σιδήρου. Το κλάσμα αυτό χαρακτηρίζεται ως αναγώγιμο, διότι η αποδέσμευση οφείλεται στην αναγωγή των μετάλλων σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι έχει πλέον αναγνωριστεί η δυνατότητα ύπαρξης και λειτουργίας των οξειδίων Fe και Mn ως συνδετικό υλικό μεταξύ σωματιδίων ή ως υλικό επικάλυψης αυτών. Τα οξείδια αυτά αποτελούν πυρήνες συγκέντρωσης μετάλλων και είναι θερμοδυναμικά ασταθή υπό ανοξικές συνθήκες.

iv. Οξειδώσιμο κλάσμα

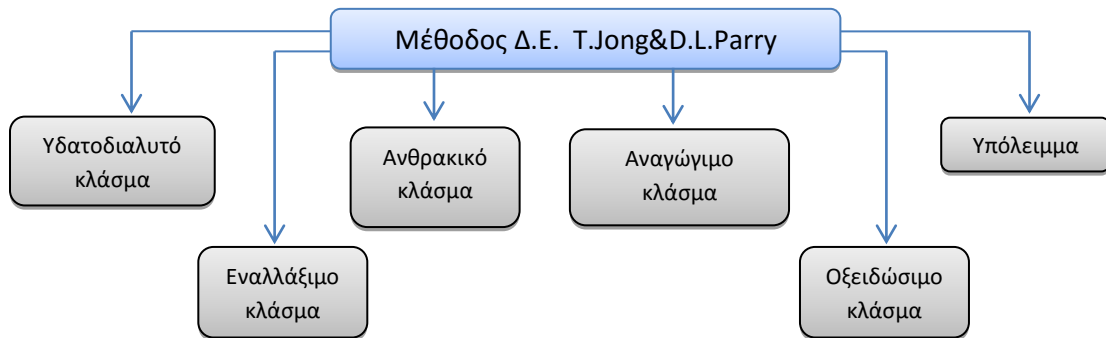
Περιλαμβάνει τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται σε μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων, όπως θειούχα ορυκτά, ή προσροφώνται στις οργανικές ενώσεις με τη δημιουργία ισχυρών χημικών συμπλόκων, οι οποίες προσβάλλονται σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες. Η δέσμευση μετάλλων σε οργανικές ενώσεις είναι σύνηθες φαινόμενο και μπορεί να έχει διάφορες μορφές: σε ζώντες μικροοργανισμούς (βιοσυσσώρευση), σε σωματίδια, ως επικάλυψη σε ορυκτά και άλλα. Σε οξειδωτικές συνθήκες, ενδέχεται οι ενώσεις αυτές να οξειδωθούν απελευθερώνοντας και πάλι τα δεσμευμένα διαλυμένα μεταλλικά στοιχεία στο περιβάλλον.

v. Υπόλειμμα

Έχοντας απομακρύνει όλα τα προηγούμενα κλάσματα, απομένει το υπόλειμμα, το οποίο περιέχει τις σταθερές μορφές των μετάλλων, όπως μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στη δομή των δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών, καθώς και άλλες δυσδιάλυτες μορφές των μετάλλων που δεν έχουν απομακρυνθεί στα προηγούμενα στάδια. Όλες αυτές οι μορφές πιθανώς να περιέχουν μεταλλικά στοιχεία στην κρυσταλλική τους δομή, τα οποία όμως δεν αναμένεται να ελευθερωθούν στο φυσικό περιβάλλον εντός εύλογου χρονικού διαστήματος και υπό φυσιολογικές συνθήκες.

Η μέθοδος του Tessier, ενώ έχει εφαρμοστεί ευρέως σε δείγματα εδαφών, ενδεχομένως να μην αποδίδει με ακρίβεια τα κλάσματα άλλων υλικών, όπως η αναερόβια ιλύς που μελετάται στην παρούσα εργασία, αλλά μπορεί να δώσει αποτελέσματα που να ερμηνευθούν ποιοτικά σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους φυσικοχημικού χαρακτηρισμού. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων των Tony Jong και David L. Parry (2004), στην οποία το προς μελέτη υλικό προέρχεται από αναερόβιο θειοαναγωγικό αντιδραστήρα, όπως και το υλικό που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία.

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια παραλλαγή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων του Tessier, όπου γίνεται κατηγοριοποίηση των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν σε υλικό που προκύπτει από αναερόβιο, θειοαναγωγικό βιοαντιδραστήρα που επεξεργάστηκε ελαφρώς όξινα, ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα νερά στα εξής έξη κλάσματα (Σχήμα 3.6), αντί των πέντε κλασμάτων της μεθόδου Tessier:



Σχήμα 3.6: Κατανομή των μεταλλικών ενώσεων σε κλάσματα βάση της μεθόδου των Jong&Parry.

Οι διαφορές των δύο μεθόδων εντοπίζονται στα εξής τρία σημεία:

- i. Στη μέθοδο του Tessier χρησιμοποιείται ξηρό υλικό, ενώ στη μέθοδο Jong&Parry το προς εξέταση υλικό είναι σε ημίρρευστη κατάσταση.
- ii. Στη μέθοδο Jong&Parry εισάγεται ένα ακόμα κλάσμα, το υδατοδιαλυτό κλάσμα, προκειμένου να εξεταστεί η αλληλεπίδραση του υλικού με το νερό.
- iii. Στη μέθοδο Jong&Parry παρεμβάλλεται ένα στάδιο έκπλυσης του στερεού υπολείμματος με υπερκάθαρο νερό ανάμεσα στις διαδοχικές εκχυλίσεις.

Η γενική υπόθεση, όπως και στη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων του Tessier, είναι ότι η βιοδιαθεσιμότητα και η κινητικότητα των μετάλλων μειώνεται σε κάθε στάδιο εκχύλισης της πειραματικής διαδικασίας. Συνεπώς τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα σε υδατοδιαλυτές ή εναλλάξιμες ενώσεις είναι πιο άμεσα βιοδιαθέσιμα, αντίθετα με τα μέταλλα του υπολείμματος που είναι ισχυρά ακινητοποιημένα και δεν αναμένεται να απελευθερωθούν στο φυσικό περιβάλλον υπό φυσιολογικές συνθήκες.

Μεθοδολογία

Η μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων που εφαρμόστηκε προέκυψε από συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων και τελικά πραγματοποιήθηκε ως εξής:

1^ο στάδιο: Υδατοδιαλυτό κλάσμα.

- Ζυγίζεται 0,5 g ξηρού υλικού και τοποθετείται σε δοχείο πολυαιθυλενίου, κατάλληλο για φυγοκέντρωση.
- Προστίθενται 5 mL UP H₂O.
- Το διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης στις 250rpm για 2 ώρες.
- Πραγματοποιείται φυγοκέντρωση στις 4000rpm για 30 λεπτά.
- Διηθείται το υπερκείμενο υγρό, οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο για χημική ανάλυση.
- Το στερεό παραμένει στο δοχείο και ακολουθεί το επόμενο στάδιο.

2° στάδιο: Εναλλάξιμο κλάσμα.

- Στο δοχείο με το στερεό υπόλειμμα προστίθενται 4 mL διαλύματος $MgCl_2$ 1M pH=7.
- Το διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης στις 250rpm για 1 ώρα.
- Πραγματοποιείται φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 30 λεπτά.
- Διηθείται το υπερκείμενο υγρό, οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο για χημική ανάλυση.
- Το στερεό παραμένει στο δοχείο και ακολουθεί το στάδιο της έκπλυσης.

Έκπλυση του υλικού⁵.

- Στο δοχείο με το στερεό προστίθενται 5 mL UP H_2O .
- Το διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης στις 250rpm για 15 λεπτά.
- Πραγματοποιείται φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 30 λεπτά.
- Διηθείται το υπερκείμενο υγρό, οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο για χημική ανάλυση.
- Το στερεό παραμένει στο δοχείο και ακολουθεί το επόμενο στάδιο.

3° στάδιο: Ανθρακικό κλάσμα.

- Στο δοχείο με το στερεό υπόλειμμα προστίθενται 4 mL διαλύματος CH_3COONa 1M pH=5.
- Το διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης στις 250rpm για 4 ώρες.
- Πραγματοποιείται φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 30 λεπτά.
- Διηθείται το υπερκείμενο υγρό, οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο για χημική ανάλυση.
- Το στερεό παραμένει στο δοχείο και ακολουθεί το στάδιο της έκπλυσης.

4° στάδιο: Αναγώγιμο κλάσμα.

- Στο δοχείο με το στερεό υπόλειμμα προστίθενται 10 mL διαλύματος $NH_2OH.HCl$ 0,04M 25% v.v. σε CH_3COOH .
- Το διάλυμα θερμαίνεται στους $96\pm 3^\circ C$ για 5 ώρες – αναδεύεται περιστασιακά χειροκίνητα.
- Αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.
- Πραγματοποιείται φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 30 λεπτά.
- Διηθείται το υπερκείμενο υγρό, οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο για χημική ανάλυση.
- Το στερεό παραμένει στο δοχείο και ακολουθεί το στάδιο της έκπλυσης.

⁵ Από το 2° στάδιο έως και το τελευταίο, ανάμεσα στα στάδια πραγματοποιείται έκπλυση του υλικού για την απομάκρυνση υπολειμμάτων του αντιδραστηρίου που προστέθηκε στο προηγούμενο βήμα και αποφυγή τυχόν ανωμαλιών στο επόμενο στάδιο.

5^ο στάδιο: Οξειδώσιμο κλάσμα.

- Στο δοχείο με το στερεό υπόλειμμα προστίθενται:
 - 1,5 mL HNO₃ 0,02M
 - 2,5 mL H₂O₂ 30% και HNO₃ (pH=2)
- Το διάλυμα θερμαίνεται στους 85±2°C για 2 ώρες – αναδεύεται περιστασιακά χειροκίνητα.
- Προστίθεται 1,5 mL H₂O₂ 30% και HNO₃ (pH=2).
- Το διάλυμα θερμαίνεται στους 85±2°C για 3 ώρες – αναδεύεται περιοδικά χειρονακτικά.
- Αφήνεται να ψυχθεί.
- Προστίθενται 2,5 mL CH₃COO(NH₄) 3,2M σε 20% v.v. HNO₃ και κατάλληλος όγκος υπερκίθρου νερού μέχρι τελικού όγκου 10 mL.
- Το διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης στις 250grm για 30 λεπτά.
- Πραγματοποιείται φυγοκέντρωση στις 4000grm για 30 λεπτά.
- Διηθείται το υπερκείμενο υγρό, οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο για χημική ανάλυση.
- Το στερεό παραμένει στο δοχείο και ακολουθεί το *στάδιο της έκπλυσης*.

6^ο στάδιο: Υπόλειμμα (χώνευση).

Η χώνευση του υπολείμματος έγινε σύμφωνα με την μέθοδο της *Όξινης Χώνευσης* (κεφάλαιο 3.3.2.1)

3.4.4. Μελέτη της επίδρασης του pH του εκχυλιστικού μέσου στην εκχυλισσιμότητα των μετάλλων.

Στα πλαίσια του χαρακτηρισμού του υλικού, εξετάστηκε η επίδραση του αρχικού pH του εκχυλιστικού μέσου στην αποδέσμευση των μεταλλικών στοιχείων, καθώς και η μεταβολή τόσο του pH όσο και της χημικής σύστασης του διαλύματος.

Κατά το πείραμα αυτό, εξετάστηκε η συμπεριφορά του υλικού σε τέσσερις διαφορετικές τιμές pH του εκχυλιστικού μέσου, σε pH 2,4,6 και 9.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

1^ο βήμα: Ρύθμιση αρχικού pH.

- Για τις τιμές pH 2 και 4, παρασκευάζονται διαλύματα UP νερού με προσθήκη HNO₃, τελικού όγκου 50 mL.
- Για την τιμή pH 6, χρησιμοποιήθηκε μόνο UP νερό, όγκου 50 mL.
- Για την τιμή pH 9, παρασκευάστηκε διάλυμα UP νερού με προσθήκη NaOH, τελικού όγκου 50 mL.

2° βήμα: Προσθήκη υλικού.

Προστίθεται υλικό και το εκχυλιστικό μέσο σε ονομαστική αναλογία 100 L/kg για κάθε μίγμα. Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζεται το αρχικό πραγματικό και το ονομαστικό pH και το βάρος του προστιθέμενου δείγματος.

Πίνακας 3.4: Τιμή pH εκχυλιστικού μέσου και βάρος στερεού δείγματος σε κάθε διάλυμα επαφής.

Ονομαστικό pH	Πραγματικό pH	Μάζα δείγματος (g)
2	2,321	0,4851
4	3,883	0,4904
6	6,357	0,4925
9	9,023	0,4942

3° βήμα: Λήψη δειγμάτων και επεξεργασία.

Αμέσως μετά την παρασκευή των τεσσάρων μιγμάτων με διαφορετικό αρχικό pH του εκχυλιστικού μέσου, οι φιάλες τοποθετούνται και αναδεύονται σε τράπεζα ανάδευσης στις 250rpm, με στόχο την ομογενοποίηση του μίγματος και την διατήρηση των στερεών σε αιώρηση. Περιοδικά, λαμβάνεται δείγμα 5 mL από κάθε φιάλη και διηθείται. Μετράται η τιμή pH του διηθήματος και ύστερα αυτό οξινίζεται και φυλάσσεται στο ψυγείο μέχρι την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης. Ο αριθμός και ο χρόνος (με t=0 την στιγμή τοποθέτησης στην τράπεζα ανάδευσης) των δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Αριθμός και χρόνος δειγματοληψιών.

Αριθμός δείγματος	Χρόνος δειγματοληψίας (h)
1ο	0,25
2ο	2
3ο	24
4ο	48
5ο	42
6ο	96
7ο	168

Το φίλτρο από τη διαδικασία διήθησης φυλάσσεται για αφυδάτωση και ζύγιση με στόχο:

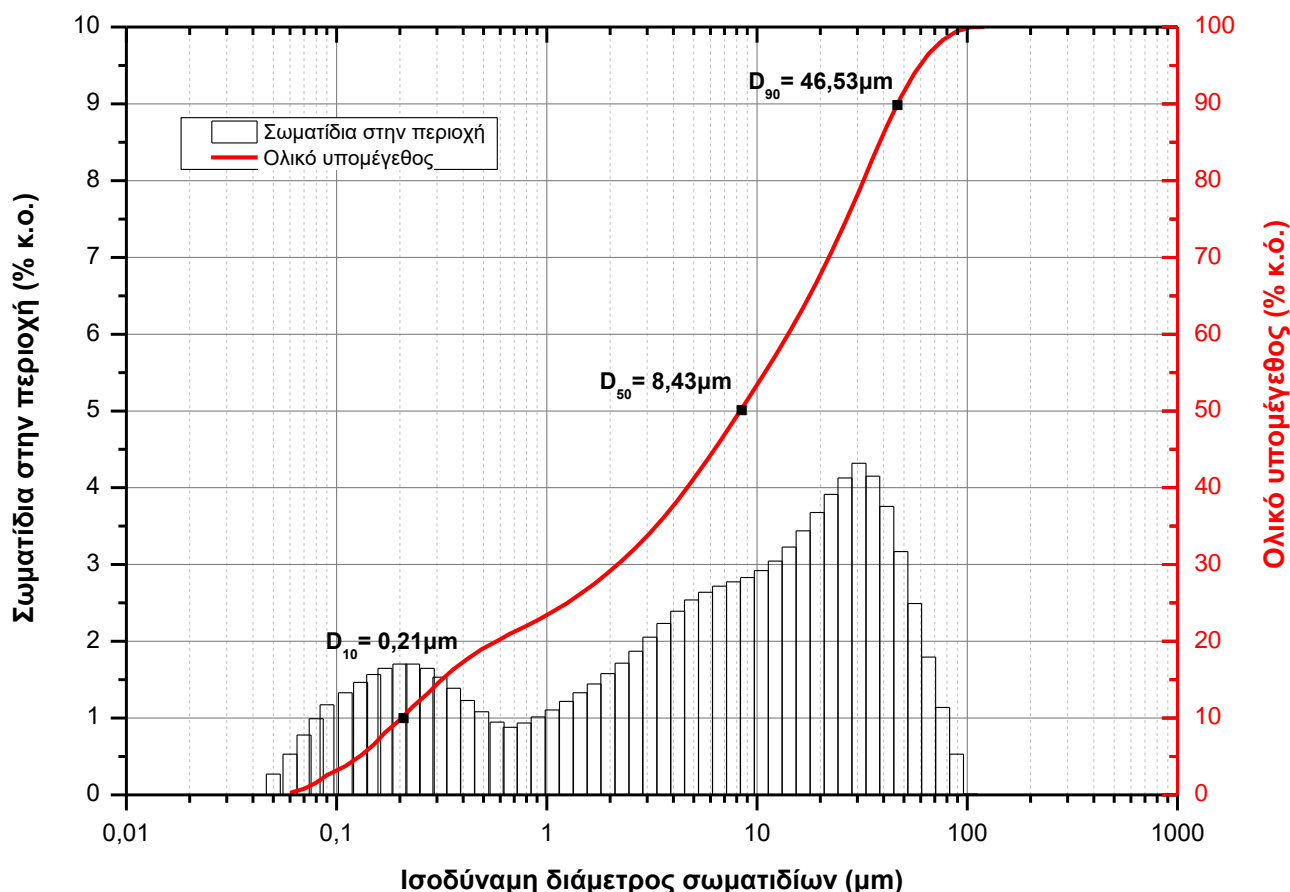
1. να εξετασθεί αν η διαδοχική μείωση της μάζας του στερεού είναι σταθερή σε κάθε δειγματοληψία, δηλαδή αν λαμβάνεται σχεδόν παρόμοια ποσότητα στερεού υλικού σε κάθε δείγμα, και
2. να υπολογίζεται με ακρίβεια η μάζα του δείγματος που απομένει στη φιάλη.

Κεφάλαιο 4^ο

Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1. Προσδιορισμός Κοκκομετρίας.

Η μέθοδος περίθλασης ακτίνας laser – σκέδασης ακτίνας laser μικρής γωνίας (Laser Diffraction Method – Low Angle Laser Light Scattering) έδωσε σημαντικά στοιχεία για το εύρος μεγέθους των κόκκων του προς εξέταση υλικού, καθώς και για την κατανομή τους στο εύρος αυτό. Στο διάγραμμα 4.1 φαίνονται τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης.



Διάγραμμα 4.1 : Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης από τη συσκευή LALLS.

Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρατηρείται ότι σχηματίζονται δύο επιμέρους κατανομές: η πρώτη αφορά τα λεπτόκοκκα σωματίδια μεγέθους 0,05-0,7 μm και η δεύτερη τα πιο χονδρόκοκκα μεγέθους 0,7-100 μm , και παρουσιάζουν μέγιστη τιμή 0,2 μm και 30 μm αντίστοιχα. Τα σημαντικότερα στοιχεία που προέκυψαν από την κοκκομετρική ανάλυση είναι:

- Το 50% των κόκκων του υλικού έχει διάμετρο μικρότερη των 8,5 μm , αφού $D_{50}=8,43\mu\text{m}$.

- Το εύρος μεγέθους είναι : 0,05 – 100 μm .
- Ενδεικτικές τιμές μεγέθους, πέρα της D_{50} :
 - $D_{10} = 0,21 \mu\text{m}$
 - $D_{90} = 46,53 \mu\text{m}$

Το γεγονός ότι το 90% του υλικού έχει διάμετρο μικρότερη από 47 μm και το 50% μικρότερη από 8,5 μm , δείχνει ότι το υλικό είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκο.

Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων του υλικού συνάδει και με αποτελέσματα των E. Remoundaki et al. (2008) και Π. Κούση (2014), όπου από αντιδραστήρα σχεδόν πανομοιότυπο ως προς την κατασκευή και την λειτουργία του, λήφθηκε δείγμα πληρωτικού υλικού από τον πυθμένα και αναλύθηκε με SEM. Τα αποτελέσματα έδειξαν την ύπαρξη στερεών εντός των πόρων του πληρωτικού υλικού, επιβεβαιώνοντας το ιδιαίτερα μικρό μέγεθος των στερεών. Επιπλέον, οι M.A.A. Schoonen and H.L. Barnes (1991) παρατήρησαν ότι όσο αυξάνεται το pH τόσο μειώνεται το μέγεθος των κόκκων, αφού για $\text{pH} < 4$ το μέγεθος των μεμονωμένων κόκκων ήταν 2-5 μm , ενώ για $\text{pH} > 6$ το μέγεθος ήταν 0,1-2 μm . Εντός του αντιδραστήρα το pH βρίσκεται σε ουδέτερες προς αλκαλικές τιμές ($\text{pH} = 6,8-7,1$), οπότε εξηγείται και το αποτέλεσμα του μικρού μεγέθους των κόκκων. Οι Rickard and Luther (1997) παρατήρησαν με δυσκολία σε ανάλυση με SEM την παρουσία άμορφου FeS σε σφαιροειδή συσσωματώματα, μεγέθους της τάξης των 35nm. Επίσης έδειξαν (Luther and Rickard, 2005) ότι, σύμφωνα με τον νόμο του Ostwald (Ostwald Step Rule), η πρώτη διακριτή μορφή θειούχου σιδήρου είναι νανοσωματιδιακός, μετασταθής μακιναβίτης, μεγέθους σωματιδίων 2 μm , ο οποίος αποτελεί το τέλος της διαδικασίας μετατροπής του διαλυμένου FeS σε σωματιδιακή μορφή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι παράγοντας στην κατανομή της κοκκομετρίας είναι και ο βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος⁶, καθώς, όταν είναι υψηλός ευνοείται η διαδικασία της πυρήνωσης και ο σχηματισμός ιδιαίτερα λεπτομερών σωματιδίων (Mersmann, 1999). Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό, με διαδικασίες συσσωμάτωσης σε περίπτωση που οι σχηματιζόμενες στερεές φάσεις έχουν εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα (Al-Tarazi et al., 2004), με το χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα (Samraio et al., 2009) και τη συγκέντρωση των θειούχων ιόντων, όπου σε περίπτωση περίσσειας μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαλύτων θειούχων σύμπλοκων (Veeken et al., 2003a) ή σε σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων με χειρότερες ιδιότητες καθίζησης (Bijmans et al., 2009b, Mokone et al., 2010).

⁶ Η κοκκομετρική κατανομή των κατακρημνισμάτων εξαρτάται κυρίως από την κινητική της καταβύθισης, δηλαδή από το ρυθμό σχηματισμού πυρήνων κρυστάλλωσης (πυρήνωσης) και το ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η κινητική των δύο αυτών ανταγωνιστικών διεργασιών ελέγχεται από το βαθμό υπερκορεσμού του διαλύματος (Mersmann, 1999)

4.2. Προσδιορισμός Υγρασίας και Πτητικών Στερεών.

Κατά τη διαδικασία θέρμανσης και πύρωσης, όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα 3.3.2, με βάση τις μεταβολές στο βάρος του υλικού, προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

- Ποσοστό υγρασίας στους 105 °C: 2,57% και
- Ποσοστό πτητικών στερεών, κατά την πύρωση του υλικού στους 550 °C: 14,7%.

Το μικρό ποσοστό υγρασίας υποδεικνύει ότι, κατά τη διαδικασία αφυδάτωσης και διατήρησης σε ατμόσφαιρα αζώτου, είχε απομακρυνθεί σχεδόν όλο το περιεχόμενο νερό και ότι το υλικό δεν συγκρατεί στη μάζα του σημαντικές ποσότητες νερού.

Επίσης αρκετά μικρό είναι και το ποσοστό των περιεχόμενων πτητικών στερεών. Τα πτητικά στερεά περιλαμβάνουν το οργανικό κλάσμα (υπολείμματα μικροβιακής βιομάζας, προϊόντα μεταβολισμού κ.λπ.). Άλλα ποσοστά τα οποία εμπεριέχονται στο παραπάνω 14,7% οφείλονται στην αποδέσμευση του κρυσταλλικού νερού και την πτητικοποίηση άλλων μη οργανικών ενώσεων, όπως αποδεικνύεται παρακάτω.

4.3. Προσδιορισμός Χημικής Σύστασης.

Με χρήση της συσκευής LECO CS200, προσδιορίστηκαν τα εξής στοιχεία:

- με μέτρηση του παραγόμενου CO₂, ο περιεχόμενος ολικός άνθρακας σε ποσοστό 5%.
- με μέτρηση του παραγόμενου SO₂, το περιεχόμενο ολικό θείο σε ποσοστό 31,22%.

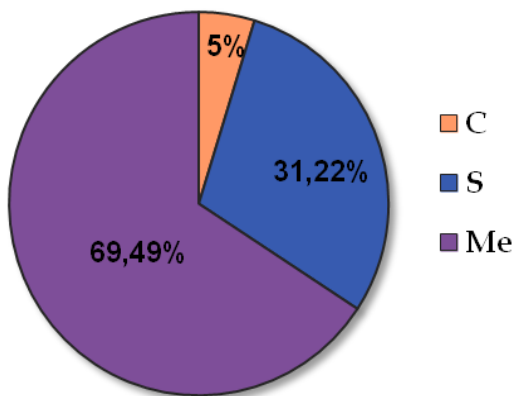
Οι προσδιορισμοί των μετάλλων (όξινη χώνευση – ICP-OES) έδωσαν τα παρακάτω εκατοστιαία ποσοστά στη μάζα του ξηρού υλικού:

- 14,8% Σίδηρος
- 18,74% Ψευδάργυρος
- 18,24% Χαλκός
- 17,71% Νικέλιο

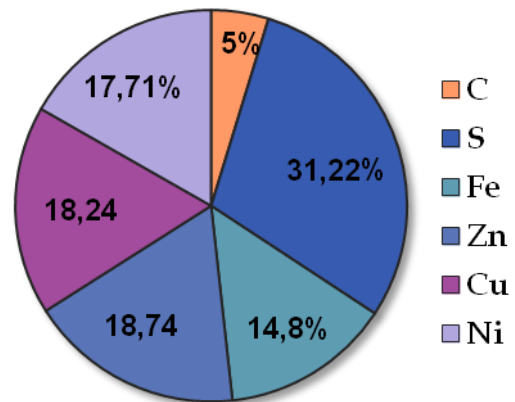
Τα παραπάνω αποτελέσματα δίνουν ένα πολύ ικανοποιητικό ισοζύγιο μάζας (105%) και παρουσιάζονται στο σχήμα 4.1.

Από τα παραπάνω στοιχεία της χημικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του υλικού σε ολικό άνθρακα, ολικό θείο και μέταλλα, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. τα μεταλλικά στοιχεία φαίνονται να βρίσκονται σε παραπλήσιες μεταξύ τους συγκεντρώσεις. Η σειρά από τη μέγιστη στην ελάχιστη περιεκτικότητα είναι Zn>Cu>Ni>Fe, με τα αντίστοιχα ποσοστά 18,74% > 18,24% > 17,71% > 14,8%.



Σχήμα 4.1.α



Σχήμα 4.1.β

Σχήμα 4.1.: Εκατοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος της ιλύος σε άνθρακα, θείο και σύνολο μετάλλων (α) και κάθε μετάλλου (β).

- από το ποσοστό των περιεχόμενων πτητικών στερεών που έχει ήδη υπολογιστεί (14,7%), οι οργανικές ενώσεις αποτελούν στην πραγματικότητα λιγότερο από το 5% του συνολικού υλικού, καθώς το ποσοστό του ολικού άνθρακα περιλαμβάνει και ποσότητα ανόργανου άνθρακα. Η αναντιστοιχία ποσοστού ολικού άνθρακα και ποσοστού πτητικών στερεών υποδηλώνει ότι οι οργανικές ενώσεις που πτητικοποιούνται αποτελούν λιγότερο από το 1/3 των πτητικών στερεών, ενώ τα υπόλοιπα 2/3 μπορεί να είναι θειούχες, ανθρακικές και άλλες ενώσεις που έχουν την ιδιότητα να διασπώνται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 550°C.

Σε μια προσπάθεια προσδιορισμού του ανόργανου άνθρακα, μετρήθηκε ο περιεχόμενος ολικός άνθρακας (με χρήση της LECO CS200) σε υλικό που έχει υποβληθεί σε πύρωση τους 550°C, όπου θεωρείται ότι έχει απομακρυνθεί όλος ο οργανικός άνθρακας. Το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτής ήταν 0% άνθρακα και μπορεί να υποδηλώνει δύο πράγματα:

- Τη μη-ύπαρξη ανόργανου άνθρακα, γεγονός που δεν μπορεί να είναι ορθό, καθώς η ανάλυση με XRD έδειξε την ύπαρξη ανθρακικών ενώσεων.
- Την διάσπαση αυτών των ανθρακικών ενώσεων, άρα και του ανόργανου άνθρακα σε θερμοκρασία μικρότερη των 550°C, με αποτέλεσμα την εξαγωγή του συμπεράσματος ότι μέχρι τη θερμοκρασία αυτή, δεν απελευθερώνεται μόνο ο οργανικός άνθρακας αλλά και ανόργανος, ή έστω σημαντικό μέρος αυτού.

Στη μέτρηση αυτή μελετήθηκε και το θείο και η ανάλυση έδειξε ότι ήταν σε ποσοστό 9,33% υποδεικνύοντας ότι μεγάλο ποσοστό των θειούχων ενώσεων απομακρύνεται κατά την πύρωση, συνεισφέροντας στην απώλεια πύρωσης.

Σχετικά με την σύγκριση των ποσοστών των πτητικών στερεών και του ολικού άνθρακα, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε υλικό σχεδόν ίδιο (ως προς την λειτουργία του αντιδραστήρα προέλευσης και τον τρόπο δημιουργίας του) με το προς εξέταση υλικό, (E. Remoundaki et al., 2008). Η χημική ανάλυσή του έδωσε: 7% περιεχόμενο ολικό άνθρακα, και 35% περιεχόμενα πτητικά στερεά (LOI). Τα ποσοστά αυτά επιβεβαιώνουν την χαμηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και την ύπαρξη πολλών μη οργανικών ενώσεων που πτητικοποιούνται έως τους 550°C, σε τέτοιας προέλευσης υλικά. Συγκρίνοντας ανά παράμετρο, η περιεκτικότητα σε ολικό άνθρακα είναι παρεμφερής (5% και 7%), ενώ η μεγάλη διαφορά στην περιεκτικότητα των πτητικών στερεών (14,7% και 35%), πιθανώς οφείλεται στις διαφοροποιήσεις της λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων και στις διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις που σχηματίζονται.

4.4. Προσδιορισμός Ορυκτολογικής Σύστασης.

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης του υλικού εφαρμόστηκε μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), δίνοντας ως αποτέλεσμα το παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Διάγραμμα 4.2). Οι κύριες κορυφές του ακτινοδιαγράμματος αναγνωρίστηκαν από βάση δεδομένων κρυσταλλικής δομής με ακτινοδιαγράμματα αναφοράς, Crystallography Open Database, COD (Grazulis et al., 2009) και στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι ενώσεις που εντοπίστηκαν.

Σαν πρώτο σχόλιο, με βάση τον πίνακα των ορυκτολογικών φάσεων (πίνακας 4.1), είναι σαφές ότι οι εντοπιζόμενες φάσεις στην πλειοψηφία τους αφορούν καθαρές (πχ σφαλερίτης, πυρίτης, κοβελίνης, μιλλερίτης) ή μικτές (πχ. χαλκοπυρίτης, βορνίτης) ενώσεις των μετάλλων με θείο, γεγονός αναμενόμενο λόγω της δράσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων. Επίσης, εντοπίζεται και ένα εύρος ανθρακικών ενώσεων (πχ. σιδερίτης), καθώς και οξειδίων των επιμέρους μετάλλων (πχ. μαγνητίτης, τενορίτης). Τα παραπάνω θα συγκριθούν και θα συνδυαστούν με τα αποτελέσματα της κλασματοποίησης του υλικού, σύμφωνα με τη δοκιμή των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Επίσης, είναι ιδιαίτερα εμφανές ότι το διάγραμμα δεν είναι ιδιαίτερα καθαρό, δηλαδή δεν παρουσιάζονται ξεκάθαρες κορυφές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις εντοπιζόμενες κρυσταλλικές δομές. Ο «θόρυβος» αυτός αντιπροσωπεύει την απουσία καθαρής κρυσταλλικής δομής, καθιστώντας το υλικό σε μεγάλο βαθμό άμορφο.

Παρόμοια εικόνα έδωσαν και αναλύσεις των E. Remoundaki et al. (2008), επιβεβαιώνοντας το παραπάνω αποτέλεσμα της επικράτησης άμορφων φάσεων σιδήρου, ψευδαργύρου και θείου και την ύπαρξη μαρκασίτη (orthorhombic marcasite), σφαλερίτη (face-centered cubic sphalerite) και βουρτσίτη (hexagonal wurtzite). Η άμορφη δομή έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές, οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα κατακρημνίσματα που σχηματίζονται από την επεξεργασία διαλυμάτων με θειοαναγωγικά βακτήρια είναι ασθενώς κρυσταλλοποιημένα, με τον μακιναβίτη (FeS) να αποτελεί την πρόδρομη κρυσταλλική δομή της σταθερότερης ένωσης θειούχου σιδήρου, του πυρίτη (FeS₂). Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει και τον κανόνα Ostwald, κατά τον οποίο

κατακρημνίζεται πρώτα η φάση με την υψηλότερη διαλυτότητα. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ο σχηματισμός άμορφου FeS και η δυσκολία στο μετασχηματισμό του σε FeS₂ σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C, απουσία ειδών θείου ενδιάμεσης οξειδωτικής κατάστασης (πολυθειούχα, πολυθειονικά ή θειοθειικά ιόντα) ή μόνο παρουσία υδρόθειου ή θειούχων ιόντων (M.A.A. Schoonen and H.L. Barnes, 1991). Παράγοντας για την απουσία ή απουσία ενδιάμεσων ειδών θείου είναι οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν, γι' αυτό στις έντονα αναγωγικές συνθήκες στις οποίες λειτουργούν οι θειοαναγωγικοί αντιδραστήρες δεν ευνοείται η ανάπτυξή τους, άρα και η επίτευξη υψηλού ρυθμού κρυστάλλωσης.

Σχετικά με τον ψευδάργυρο, σύμφωνα με τον Wells (1975), η σταθερή θειούχος φάση του είναι αποτέλεσμα επαναλήψεων σειρών μονάδων ZnS, με τα δύο στοιχεία σε τετραεδρική διάταξη. Η διαδικασία αντίδρασης ψευδαργύρου-θείου παράγει μια άμορφη φάση ZnS, με τάση σχηματισμού σφαλερίτη και συχνά με ίχνη της μετασταθούς δίμορφης φάσης του, του βουρτσιτή, ενώσεις που εντοπίστηκαν στην παρούσα ορυκτολογική ανάλυση.

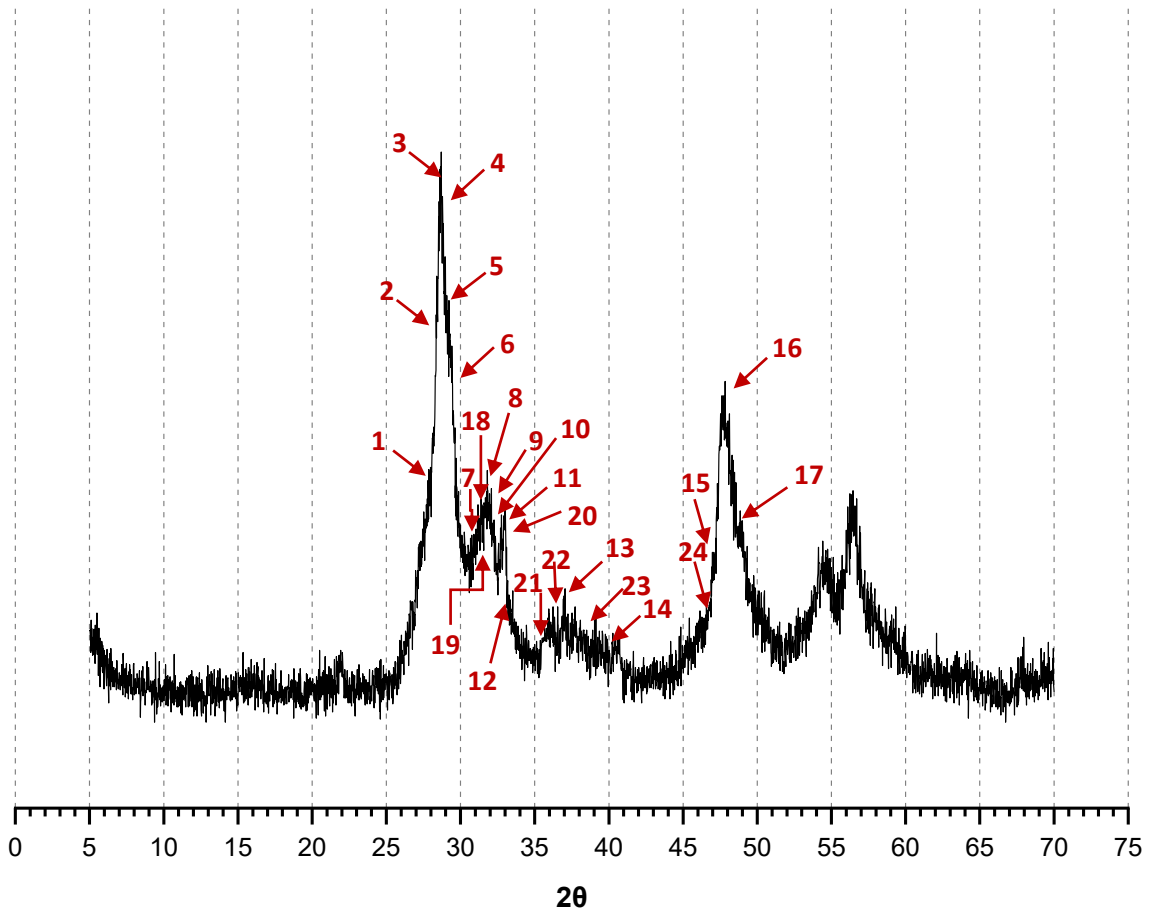
Το σύστημα του χαλκού είναι κάπως πιο περίπλοκο καθώς, παρουσία θειούχων ιόντων, ο Cu(II) ανάγεται σε Cu(I) πριν καταβυθιστεί σαν CuS (Luther et al., 1996, Luther et al., 2002) και παρατηρούνται διάφορες ενδιάμεσες φάσεις, ασταθείς και σταθερές, μεταξύ του χαλκοσίτη και του κοβελίτη, με διαφορετική αναλογία ατόμων χαλκού και θείου στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (Patrick et al., 1997).

Σε μια προσπάθεια επιβεβαίωσης των παραπάνω αποτελεσμάτων, υποβλήθηκε το υλικό σε θερμοβαρυστική ανάλυση (*Thermogravimetric Analysis-TGA*) σε ατμόσφαιρα ηλίου (He). Το αποτέλεσμα της ανάλυσης απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.3 όπου η κόκκινη γραμμή παρουσιάζει τη μεταβολή της ενέργειας (DSC), η μπλε γραμμή (TG) αναπαριστά τη μείωση της μάζας κατά τη θέρμανση του υλικού και η μαύρη γραμμή (DTG) είναι η πρώτη παράγωγος της TG.

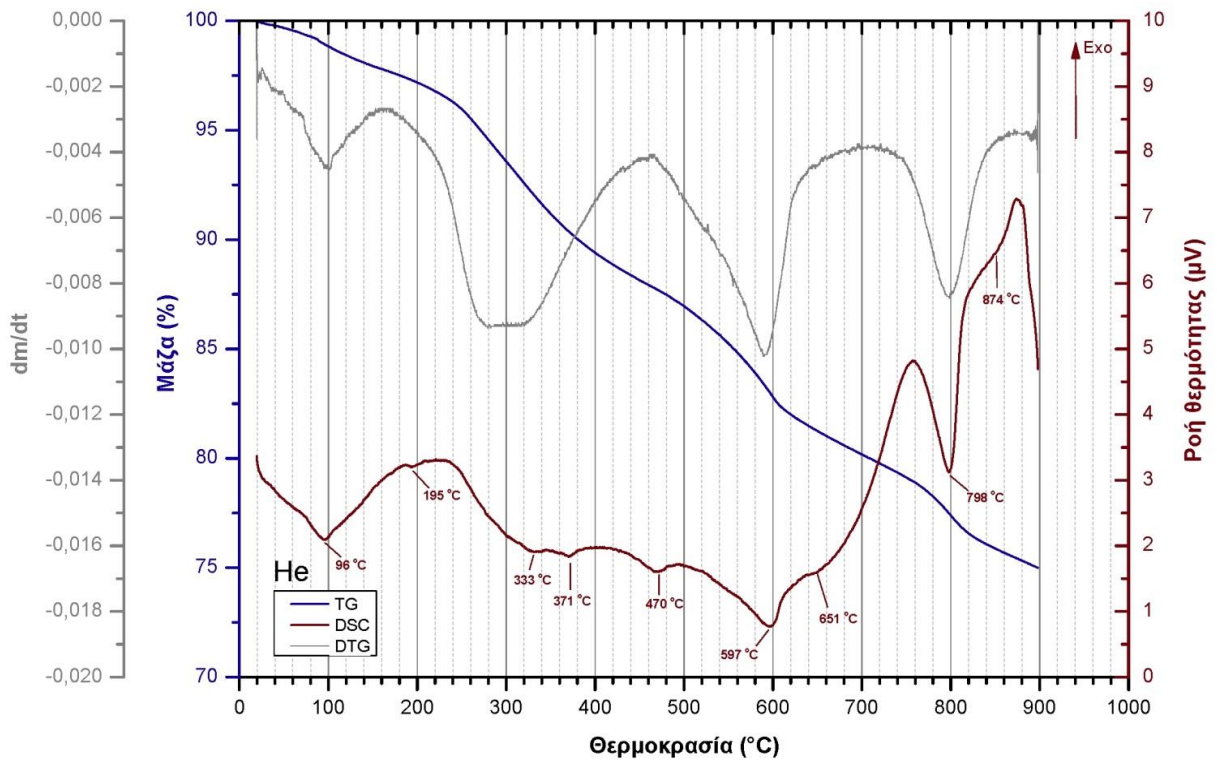
Από την DSC ξεχωρίζουν κάποια σημεία-κορυφές και ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, δύναται να προσδιοριστούν ποιες ορυκτολογικές φάσεις διασπώνται στην αντίστοιχη θερμοκρασία. Στο διάγραμμα 4.3 έχει επισημανθεί η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην εκάστοτε κορυφή.

Εξετάζοντας την ποσοστιαία μεταβολή της μάζας, δημιουργούνται τέσσερα αρχικά συμπεράσματα:

1. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, δηλαδή για αύξηση της θερμοκρασίας 0-900°C, σημειώνεται συνολική απώλεια μάζας 25%.
2. Για την περιοχή 0-100°C, παρατηρείται μείωση της μάζας κατά 2%. Το ποσοστό αυτό είναι πολύ κοντά στο ποσοστό της υγρασίας που υπολογίστηκε (2,57%) στην ενότητα 3.3.2. , με θέρμανση του υλικού στους 105°C.
3. Έως τους 200°C θεωρείται ότι αποδεσμεύεται και το κρυσταλλικό νερό.
4. Για την περιοχή 100-550°C, παρατηρείται μείωση της μάζας κατά 14%. Το ποσοστό αυτό προσεγγίζει το ποσοστό των πτητικών στερεών που υπολογίστηκε (14,7%) στην ενότητα 3.3.2. , με πύρωση του υλικού στους 550°C, μετά την ξήρανση



Διάγραμμα 4.2 : Ακτινοδιάγραμμα XRD.



Διάγραμμα 4.3 : Παρουσίαση αποτελεσμάτων θερμοβαρυντικής ανάλυσης (TGA).

Πίνακας 4.1 : Ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν στο υλικό.

Αριθμός κορυφής	Ορυκτολογική φάση	Ονομασία	Αριθμός κορυφής	Ορυκτολογική φάση	Ονομασία
1	CuFe ₂ S ₃	Κουμπανίτης	13	ZnO	Zincite
2	ZnS	Γουρζίτης	14	FeO	Γουσίτης
3	ZnS	Σφαλερίτης	15	Cu _{2,5} Fe _{0,5} S ₂	Βορνίτης
4	FeS ₂	Πυρίτης	16	Cu ₂ FeS ₂	Βορνίτης
5	Cu ₄ Fe ₅ S ₈	Haycockite	17	NiS	Μιλλερίτης
6	CuFeS ₂	Χαλκοπυρίτης	18	Ni _{4,5} S ₄	Godlevskite
7	Ni ₃ S ₂	Χιζελγουντίτης	19	CuCO ₃	-
8	CuS	Κοβελίνης	20	NiCO ₃	Gaspeite
9	Cu _{0,7} Fe _{0,3} S ₂	Φουκουχίλιτης	21	Fe ₃ O ₄	Μαγνητίτης
10	ZnCO ₃	Σμιθσονίτης	22	Fe ₂ O ₃	Μαγεμίτης
11	FeCO ₃	Σιδηρίτης	23	CuO	Τενορίτης
12	FeS ₂	Μαρκασίτης	24	Cu ₂ S	Χαλκοσίτης

Πίνακας 4.2 : Αναγνώριση ορυκτών με βάση τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης.

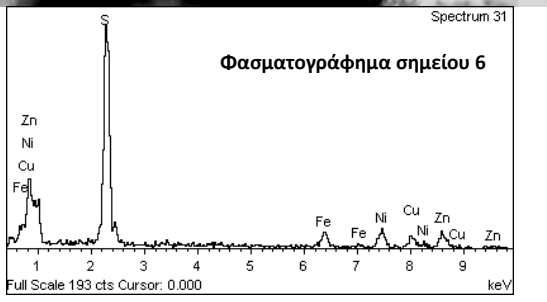
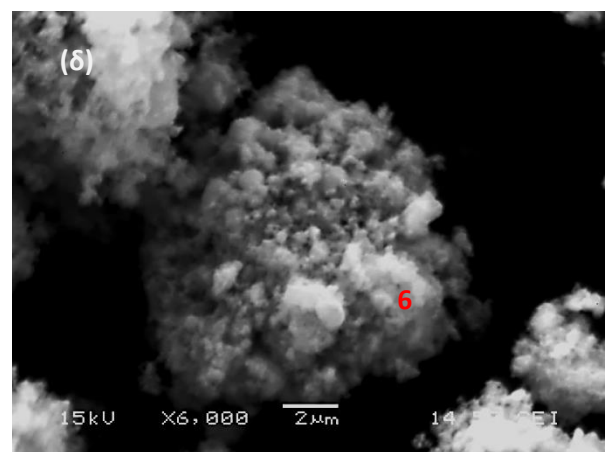
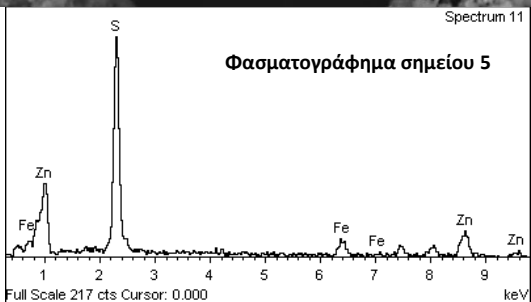
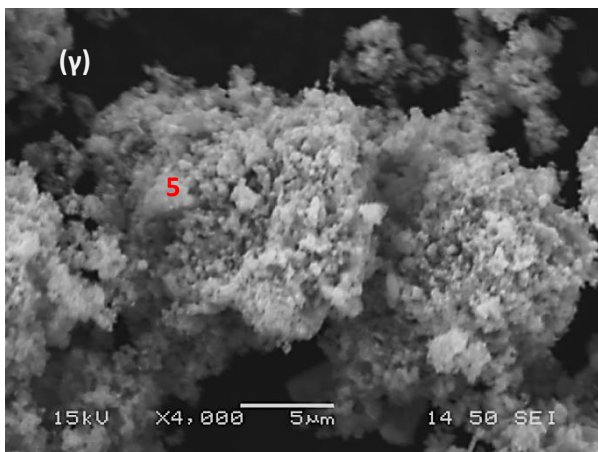
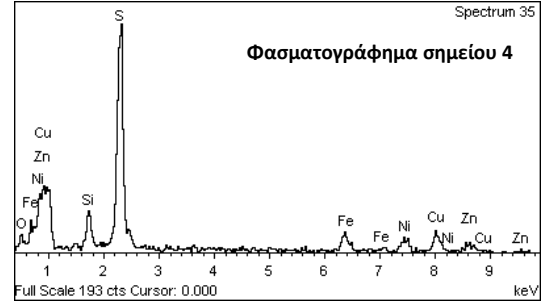
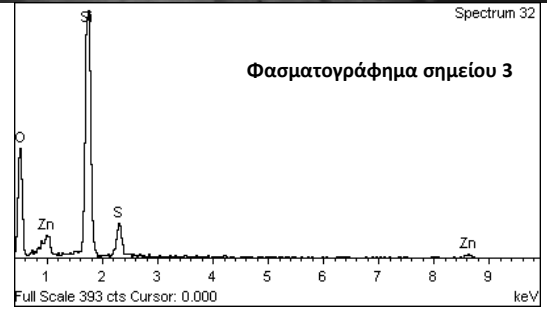
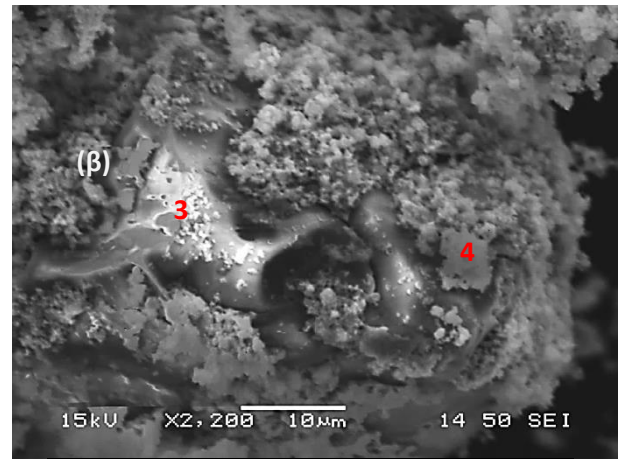
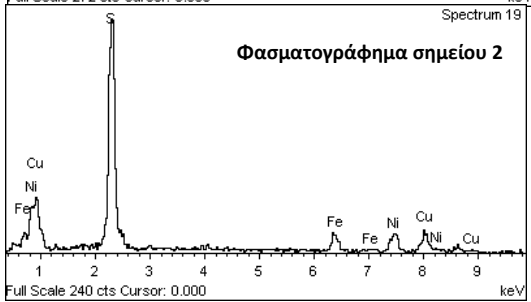
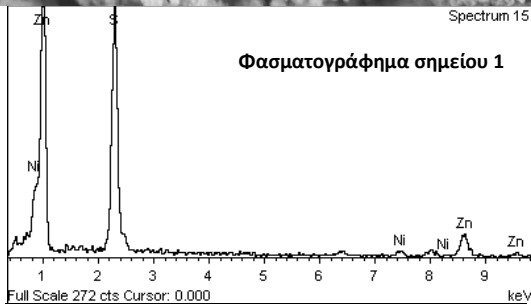
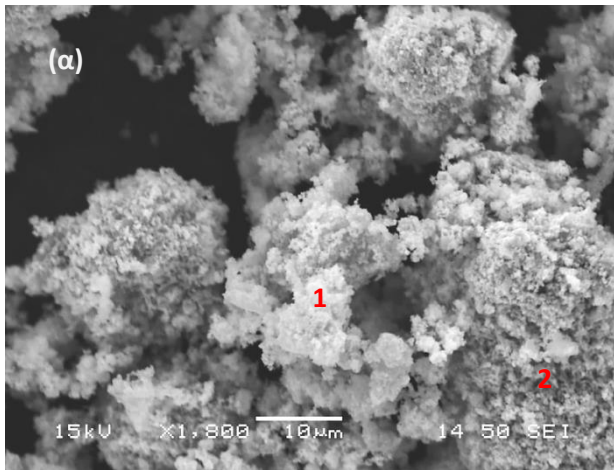
Εύρος T διαγράμματος (°C)	Ορυκτολογική φάση	Ενδόθερμη αντίδραση	Βιβλιογραφικό εύρος T (°C)
319-344 (333)	CuS (covellite)	$1,84\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_{1,84}\text{S} + 0,84\text{S}$	310-338
353-388 (371)	CuFeS ₂ (chalcopyrite)	$4\text{CuFeS}_2 \rightarrow 4\text{FeS} + 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2$	330-350
440-492 (470)	ZnCO ₃ (smithsonite)	$\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$	470-590
630-700 (651)	FeS ₂ (pyrite)	$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$	600-700
757-820 (798)	NiS (millerite)	-	790 (σημείο τήξης)
	Ni ₃ S ₂ (hezlewoodite)	-	830 (σημείο τήξης)
540-555	FeCO ₃ (siderite)	$\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$	540-555
798	CuFeS ₂ (chalcopyrite)	-	800

Με βάση βιβλιογραφικές αναφορές σχετικές με μετασχηματισμούς ενώσεων σε εντοπισμένες θερμοκρασιακές τιμές (M. Földvári, 2011, J.G. Dunn, 1997), προσδιορίστηκαν κάποιες φάσεις, οι οποίες διασπώνται στις θερμοκρασίες των κορυφών και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2. Οι ορυκτολογικές αυτές φάσεις αναγνωρίζονται και κατά την ανάλυση XRD (πίνακας 4.1), επιβεβαιώνοντας την παρουσία τους στο υλικό.

4.5. Προσδιορισμός Μορφολογίας και Στοιχεία για τη Χημική σύσταση.

Η ανάλυση του υλικού με σύστημα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, δίνει οπτική εικόνα του υλικού, αλλά και την δυνατότητα ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Η εικόνα 4.1 αποτελεί απεικόνιση του υλικού σε διάφορα σημεία της κινούμενης τράπεζας, στην οποία είναι τοποθετημένο το προς εξέταση υλικό, και με διαφορετική εστίαση. Σε κάθε στιγμιότυπο, επιλέχθηκε μια πληθώρα σημείων για επιτόπια χημική ανάλυση. Οι εικόνες που ακολουθούν συνοδεύονται από το φασματογράφημα ενός ή δύο σημείων.

Συνδυάζοντάς τις πληροφορίες των εικόνων με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής, της ορυκτολογικής και της χημικής ανάλυσης, λαμβάνεται μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα του υλικού. Επιβεβαιώνεται, αρχικά, το ιδιαίτερα μικρό μέγεθος των κόκκων και η απουσία κρυσταλλικής δομής, αφού διαπιστώνεται η επικράτηση άμορφων φάσεων θειούχων ενώσεων των μετάλλων. Επίσης από τα φασματογραφήματα, επιβεβαιώνεται η «καθαρότητα» του υλικού και η απουσία προσμίξεων από το θρεπτικό, αφού φαίνεται τα κυριαρχεί το θείο, σε συνύπαρξη με σίδηρο, ψευδάργυρο, χαλκό και νικέλιο, σε καθαρές ή μικτές θειούχες ενώσεις. Μικρές διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στην εικόνα 4.1.β, στο φασματογράφημα του σημείου 3, όπου εντοπίζεται υψηλή συγκέντρωση πυριτίου, που αποδίδεται στο υλικό κατασκευής του πληρωτικού υλικού του αντιδραστήρα (SiO_2), καθώς και στο φασματογράφημα του σημείου 4, όπου εντοπίζεται μικρή συγκέντρωση οξυγόνου, το οποίο, δεδομένων των συνθηκών αφυδάτωσης, ίσως οφείλεται σε ύπαρξη οξειδίων που δημιουργήθηκαν είτε εντός του αντιδραστήρα, είτε κατά την οξείδωση του υλικού κατά την προετοιμασία του προς ανάλυση.



Εικόνα 4.1 : Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων.

4.6. Εκχυλισιμότητα υλικού - Αποτελέσματα Μεθόδου EN12457-2:2002 και Μεθόδου TCLP και σύγκριση με την Οδηγία 2003/33/ΕΚ.

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του εκχυλίσματος που προέκυψε κατά την δοκιμή εκχύλισης με τη μέθοδο EN12457-2:2002 (κεφάλαιο 3.4.1), του εκχυλίσματος που προέκυψε κατά την δοκιμή εκχύλισης με τη μέθοδο TCLP (κεφάλαιο 3.4.2) και τα όρια που θέτει η Οδηγία 2003/33/ΕΚ για την διάθεση σε χώρο υγειονομικής ταφής επικίνδυνων και μη επικίνδυνων αποβλήτων. Η Οδηγία 2003/33/ΕΚ ορίζει αυτά τα όρια έπειτα από δοκιμή εκχύλισης με τη μέθοδο EN12457, όποτε είμαι άμεσα συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα της δοκιμής EN12457.

Πίνακας 4.3 : Αποτελέσματα μεθόδων EN12457-2:2002 και TCLP και ορίων της Οδηγίας 2003/33/ΕΚ για τα επικίνδυνα και τα μη επικίνδυνα απόβλητα.

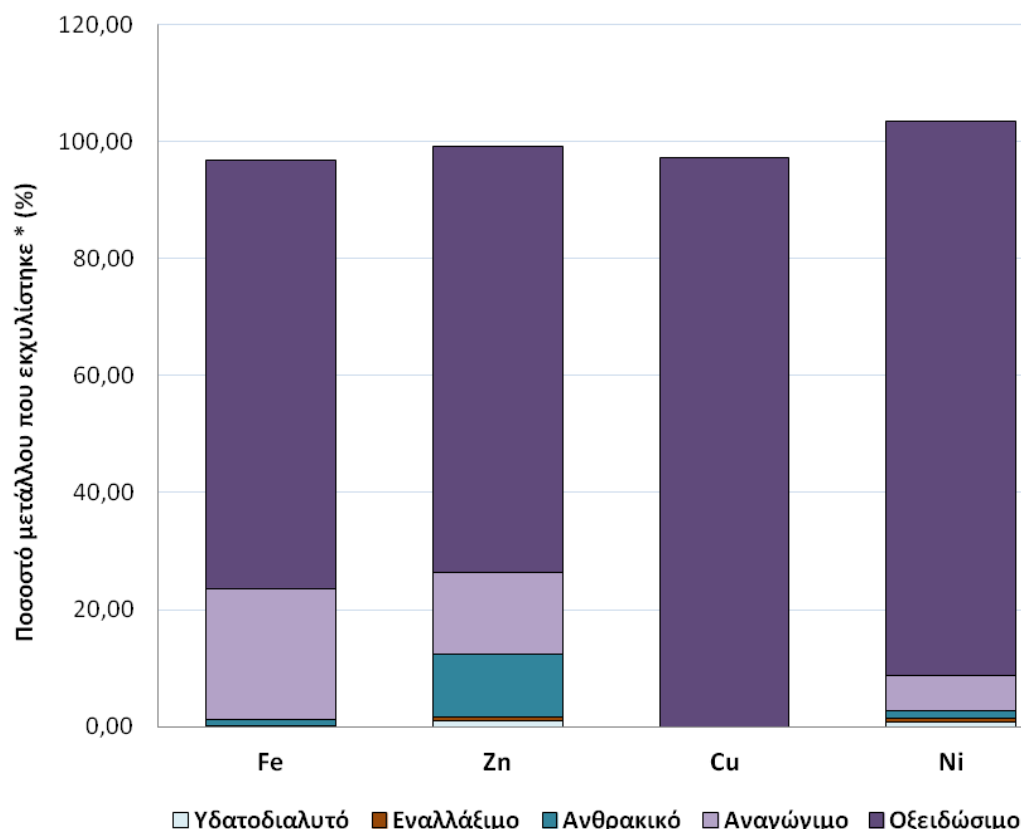
[mg/kgdw]	EN12457	TCLP	Όρια για επικίνδυνα απόβλητα	Όρια για μη επικίνδυνα απόβλητα
Fe	1623	3212	-	-
Zn	14260	42444	200	50
Cu	0	35	100	50
Ni	4355	11270	40	10
SO ₄ ⁻²	25135	47879	50000	20000

Από τον πίνακα 4.3, μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

1. *Σίδηρος (Fe):* παρ'όλο που η συγκέντρωση του Fe είναι πολύ υψηλή στο εκχύλισμα της EN, και με διπλάσια σχεδόν αυτή της TCLP, η Οδηγία δεν θέτει κάποιο όριο για το στοιχείο αυτό.
2. *Ψευδάργυρος (Zn) και Νικέλιο (Ni):* Για το Zn και το Ni, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα και των δύο μεθόδων είναι πολύ μεγαλύτερες από τα θεσπισμένα όρια για την διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων.
3. *Χαλκός (Cu):* για το Cu, ο οποίος φαίνεται να εκχυλίζεται μόνο στις έντονα οξειδωτικές συνθήκες της TCLP, η συγκέντρωσή του στο εκχύλισμα βρίσκεται ακόμα και κάτω από το όριο των 50 mg/kgdw που θέτει η Οδηγία για τα μη-επικίνδυνα απόβλητα.
4. *Θειικά ιόντα (SO₄⁻²):* Όσον αφορά τη συγκέντρωση των θειικών ιόντων, οι μετρούμενες τιμές βρίσκονται κάτω από το όριο των επικίνδυνων αποβλήτων, αλλά πάνω από το όριο των μη επικίνδυνων. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των θειικών ιόντων στο εκχύλισμα της EN είναι λίγο μεγαλύτερη του ορίου των μη επικίνδυνων αποβλήτων, απέχοντας πολύ όμως από το όριο των επικινδύνων, ενώ στο εκχύλισμα της TCLP η συγκέντρωση των θειικών ιόντων είναι πολύ κοντά στο όριο για τα επικίνδυνα απόβλητα.
5. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά γενικό κανόνα, για όλα τα στοιχεία, στη δοκιμή TCLP εκχυλίζονται διπλάσιες και άνω ποσότητες απ' ότι στην μέθοδο EN, γεγονός αναμενόμενο λόγω των έντονα οξειδωτικών συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση υλικό.

4.7. Δοκιμή Διαδοχικών Εκχυλίσεων – Κατανομή Μετάλλων σε Κλάσματα.

Στο παρακάτω διάγραμμα (διάγραμμα 4.4) παρουσιάζεται το τελικό αποτέλεσμα που προέκυψε από τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων (κεφάλαιο 3.4.3) και απεικονίζεται το ποσοστό του μετάλλου που εκχυλίστηκε σε κάθε βήμα, δηλαδή το ποσοστό του μετάλλου που ταξινομείται σε κάθε αντίστοιχο κλάσμα, ανά μέταλλο.



Διάγραμμα 4.4 : Κατανομή μετάλλων σε κλάσματα με βάση τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων.

*το ποσοστό έχει υπολογιστεί με αναγωγή της συγκέντρωσης Me στο εκχύλισμα ως προς την αρχική περιεκτικότητα κάθε μετάλλου στο υλικό, όπως αυτή παρουσιάστηκε στην ενότητα 4.3 στο σχήμα 4.1.β.

Στο διάγραμμα δεν έχει συμπεριληφθεί το κλάσμα του υπολείμματος. Κατά την εκτέλεση της δοκιμής, στο κλάσμα αυτό, όλες οι μεταλλικές αξίες ήταν σε ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση, γεγονός που υποδηλώνει ότι στο προηγούμενο βήμα, δηλαδή στο βήμα παραλαβής του οξειδώσιμου κλάσματος, τα μέταλλα δεν εκχυλίστηκαν και δεν απομακρύνθηκαν από το υλικό στο σύνολό τους. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στη διάρκεια της εκχύλισης, όπου πιθανώς να μην ολοκληρώθηκε η εκχύλιση, είτε στον

κορεσμό της υγρής φάσης σε μέταλλα και την αδυναμία περαιτέρω διαλυτοποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, γίνεται η παραδοχή ότι το κλάσμα του υπολειμματος εμπεριέχει το σύνολο του οξειδώσιμου κλάσματος, το οποίο για διάφορους λόγους δεν οξειδώθηκε πλήρως. Θεωρώντας λοιπόν αυτά τα δύο κλάσματα ως ένα ενιαίο, με την ονομασία «οξειδώσιμο», φαίνεται να περιέχεται σε αυτό το 73-97% των μετάλλων του αρχικού υλικού.

Μια ακόμα παρατήρηση που αξίζει να σημειωθεί, είναι ότι κατά την εκτέλεση του πειράματος, στο βήμα του οξειδώσιμου κλάσματος, η αντίδραση κατά την επαφή του υλικού με το αντιδραστήριο ήταν ιδιαίτερα έντονη, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη πολλών θειούχων ενώσεων, κάτι που αναμένεται να περιέχει το προς εξέταση υλικό. Επίσης, ενισχύει την προαναφερόμενη πιθανότητα για τη χρονική ανεπάρκεια του βήματος ή τον κορεσμό της υγρής φάσης σε αυτό το βήμα.

Η επικράτηση των θειούχων ενώσεων σε τέτοιου είδους υλικά, επιβεβαιώνεται και σε άλλη δημοσιευμένη πειραματική μελέτη με τροποποιημένη εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων του Tessier (T. Jong and D.L. Parry, 2004), όπου κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα βαρέα μέταλλα, κατά κύριο λόγο, είναι δεσμευμένα σε θειούχες ενώσεις στο οξειδώσιμο κλάσμα. Επίσης οι Buysk et al. (2000), μελετώντας την εκχυλισιμότητα του χαλκού, του ψευδαργύρου, του καδμίου και του μολύβδου, κατέληξαν ότι τα μεταλλικά αυτά στοιχεία ήταν δεσμευμένα στο οξειδώσιμο κλάσμα.

Πιο αναλυτικά για κάθε μεταλλική αξία:

1. *Σίδηρος*: η συγκέντρωση στο υδατοδιαλυτό και στο εναλλάξιμο κλάσμα είναι αμελητέα, ενώ στο ανθρακικό κυμαίνεται στο 1% περίπου. Σημαντικό ποσοστό της τάξης του 22% απελευθερώνεται στο αναγώγιμο κλάσμα και το 73% βρέθηκε να είναι στο οξειδώσιμο κλάσμα. Παρόμοια αποτελέσματα εξάγουν και οι T. Jong and D.L. Parry (2004)⁷, αναφέροντας ότι το 89% του περιεχόμενου σιδήρου εκχυλίζεται στο ανθρακικό, το αναγώγιμο και το οξειδώσιμο κλάσμα. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν και το ποσοστό του υπολειμματικού κλάσματος, όπως οι Gauthreaux et al. (1998) με >65% οξειδώσιμο και 21% υπολειμματικό κλάσμα σε ιζήματα βαλτώδους προέλευσης και οι Buysk et al. (2000) με 30% οξειδώσιμο και 50% υπολειμματικό σε ανεπεξέργαστα ποταμίσια ιζήματα πλούσια σε θειούχα ιόντα.
2. *Ψευδάργυρος*: το υδατοδιαλυτό και το εναλλάξιμο κλάσμα περιέχουν το καθένα λίγο λιγότερο από το 1% του συνολικού περιεχόμενου ψευδαργύρου. Το μέταλλο φαίνεται να είναι δεσμευμένο κατά περίπου 11% σε ανθρακικές ενώσεις, ενώ κατά 14% στο αναγώγιμο κλάσμα. Και πάλι η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζεται στο οξειδώσιμο κλάσμα σε ποσοστό 73%. Παρόμοια ποσοστά στο αναγώγιμο και στο οξειδώσιμο κλάσμα αναφέρουν και οι T. Jong and D.L. Parry (2004) (19,5% και 70% αντίστοιχα).

⁷ Να σημειωθεί ότι στα αποτελέσματα των T. Jong and D.L. Parry (2004), υπολογίζεται ξεχωριστά το υπολειμματικό κλάσμα κάθε μετάλλου (As, Fe, Ni, Zn, Cu), το οποίο καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό (1,5-11%)

3. **Χαλκός:** όλα τα κλάσματα εμφανίζουν μηδενική τιμή συγκέντρωσης (υδατοδιαλυτό, εναλλάξιμο, ανθρακικό, αναγώγιμο κλάσμα), εκτός από το οξειδώσιμο που αποτελεί και το 97% σύμφωνα με τις μετρήσεις. Παρόμοια αποτελέσματα για το χαλκό εξάγουν και οι T. Jong and D.L. Parry (2004), επισημαίνοντας ότι τα κλάσματα εκτός του οξειδώσιμου αποτελούν μόνο το 1,1%.
4. **Νικέλιο:** στο υδατοδιαλυτό και στο εναλλάξιμο κλάσμα εκχυλίζεται αντίστοιχα λιγότερο από 1% του συνολικά περιεχόμενου μετάλλου, ενώ στο ανθρακικό κλάσμα το ποσοστό πλησιάζει το 1,5%. Περίπου 6% του νικελίου εκχυλίζεται στο αναγώγιμο κλάσμα, ενώ και πάλι το οξειδώσιμο περιέχει σχεδόν το σύνολο του μετάλλου σε ποσοστό 95%. Στο στοιχείο αυτό υπάρχει διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων των T. Jong and D.L. Parry (2004), τόσο ως προς τις κυρίαρχες μορφές όσο και ως προς τα ποσοστά, αφού αναφέρουν ότι το νικέλιο είναι δεσμευμένο κυρίως στο ανθρακικό κλάσμα κατά 20% και στο οξειδώσιμο κατά 64%.

Συνοπτικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής των διαδοχικών εκχυλίσεων:

- Τα υψηλά ποσοστά οξειδώσιμου κλάσματος είναι αναμενόμενα αφού το υλικό είναι αποτέλεσμα αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με θειοαναγωγικά βακτήρια, όπου στην αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν αναμένεται η καταβύθιση των μετάλλων σε αυτή τη μορφή.
- Με βάση την βιοδιαθεσιμότητα και τα αριθμητικά αποτελέσματα, η σειρά εκχύλισης των μετάλλων είναι $Cu < Ni < Fe < Zn$ (με Fe και Zn να είναι πολύ κοντά στην κατάταξη αυτή), αποτέλεσμα σύμφωνο με εκείνο των T. Jong and D.L. Parry (2004).

Πρέπει να σημειωθεί, ότι τα αποτελέσματα της δοκιμής των διαδοχικών εκχυλίσεων δεν μπορούν να είναι άμεσα συγκρίσιμα με αποτελέσματα άλλων μελετών, λόγω διαφόρων παραμέτρων, όπως η ανομοιομορφία στις περιεχόμενες ενώσεις/φάσεις των μετάλλων ή μη-καταλληλότητα των αντιδραστηρίων με αποτέλεσμα την ατελή αποδέσμευση του σχετικού κλάσματος ή την διάλυση και άλλων ενώσεων πέραν του επιθυμητού κλάσματος.

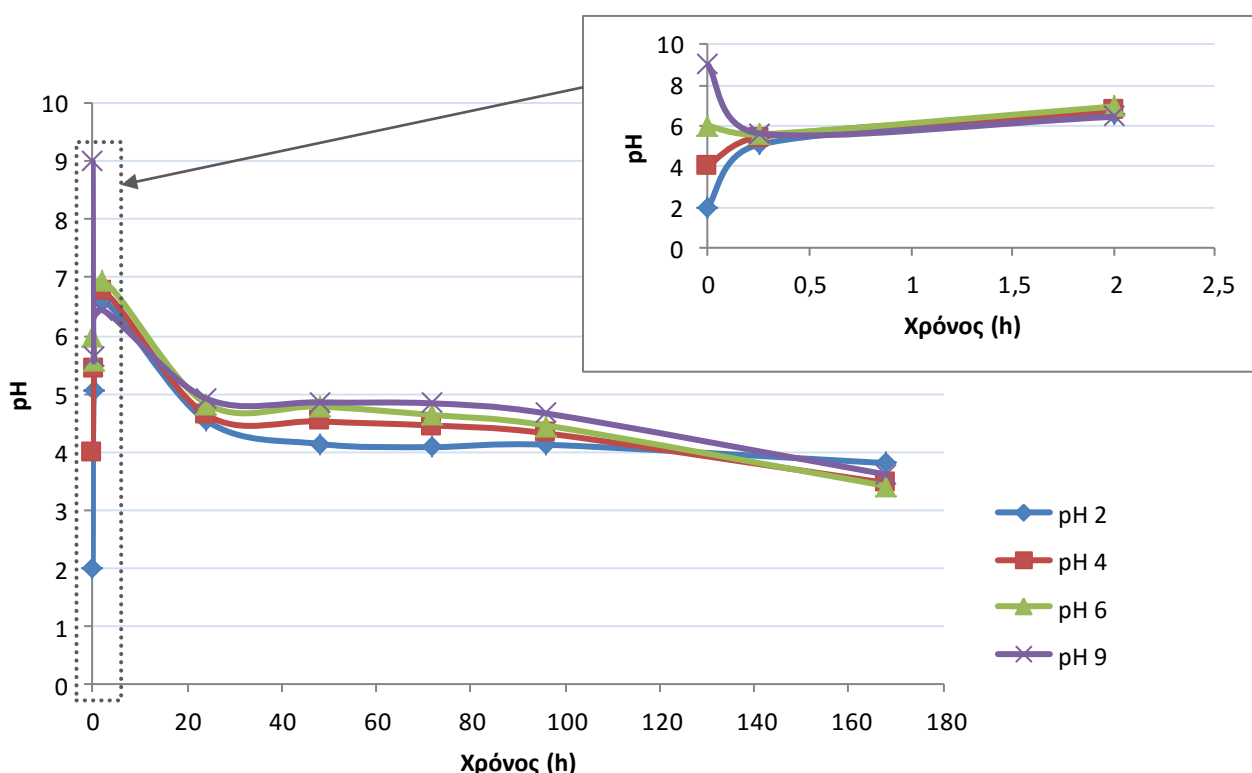
4.8. Μελέτη της επίδρασης του pH και μελέτη του χρόνου επαφής στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων.

4.8.1. Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου σε διαλύματα διαφορετικών αρχικών τιμών pH.

Από τη δοκιμή αυτή, δόθηκε η δυνατότητα παρατήρησης διάφορων παραμέτρων στη διάρκεια μιας εβδομάδας. Το πρώτο αντικείμενο παρατήρησης αφορά τη μεταβολή του pH κατά την πάροδο του χρόνου. Η αρχική τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου στα τέσσερα διαλύματα που δημιουργήθηκαν για την εκτέλεση του πειράματος ήταν 2,4,6,9 και το αποτέλεσμα της μεταβολής του pH παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.4 και στο Διάγραμμα 4.5.

Πίνακας 4.4 : Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές αρχικές τιμές pH.

Χρόνος (h)	pH			
0	2	4	6	9
0,25	5,06	5,44	5,57	5,63
2	6,6	6,77	6,95	6,44
24	4,54	4,64	4,83	4,98
48	4,13	4,52	4,78	4,85
72	4,08	4,45	4,63	4,83
96	4,12	4,32	4,45	4,66
168	3,80	3,46	3,41	3,61



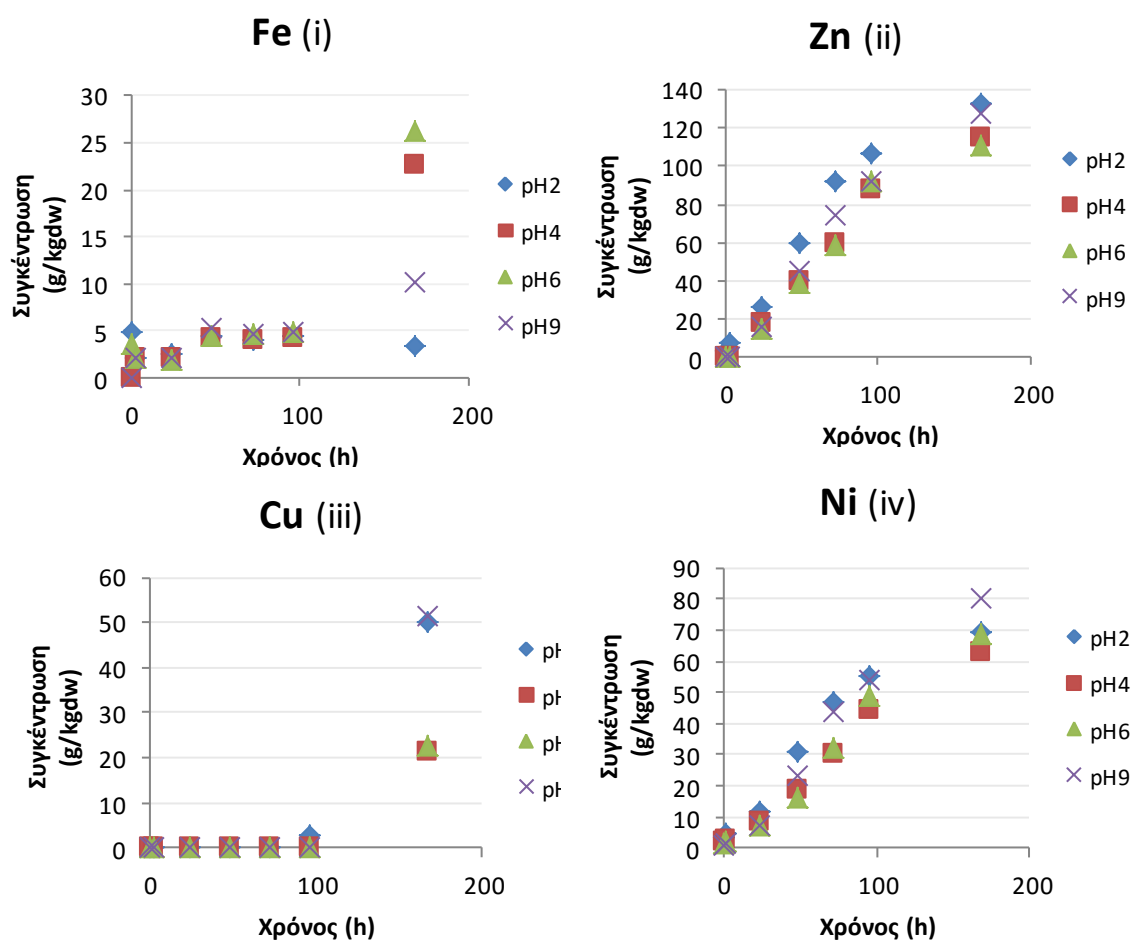
Διάγραμμα 4.5 : Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές αρχικές τιμές pH.

Ενώ η αρχική τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου διέφερε πολύ μεταξύ των διαλυμάτων, μετά από 15min ανάδευσης εκχυλιστικού μέσου-υλικού, σε δείγμα που διηθήθηκε, η τιμή του pH όλων των διαλυμάτων κυμαίνεται κοντά στο 5 (5,1-5,6). Στις 2h οι τιμές pH κυμαίνονται μεταξύ 6,5 και 6,9 και στο 24ωρο μεταξύ 4,5 και 4,9. Από εκεί και πέρα παρατηρείται μικρή πτώση του pH έως και το τελευταίο δείγμα που λήφθηκε μία εβδομάδα μετά από την έναρξη του πειράματος, όπου η τιμή pH των διαλυμάτων κυμαίνεται μεταξύ 3,4 και 3,8 (πίνακας 4.4). Γενικά είναι εμφανές ότι, ήδη από την πρώτη μέτρηση, η αλλαγή του pH είναι ομοιόμορφη σε κάθε ένα από τα τέσσερα διαλύματα, παρά το διαφορετικό

αρχικό pH τους, και ότι όποια και αν είναι η αρχική τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου, το υλικό έχει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity), ώστε να τα ρυθμίσει σε μια ενιαία τιμή, ακόμα και μέσα στα 15 πρώτα λεπτά κοντά στην τιμή pH του ίδιου του υλικού.

4.8.2. Εκχυλισιμότητα μετάλλων συναρτήσει pH και χρόνου ανά μέταλλο.

Σε δεύτερη φάση, από τη δοκιμή αυτή, παρατηρήθηκε η εκχυλισιμότητα κάθε μετάλλου στα τέσσερα διαλύματα κατά τη διάρκεια μιας εβδομάδας, εξεταζόμενα ανά μέταλλο, προκειμένου να εξετασθεί η συμπεριφορά τους και η επίδραση του αρχικού pH στην εκχυλισιμότητα. Το διάγραμμα 4.6 παρουσιάζει την εκχυλισιμότητα των τεσσάρων μετάλλων συναρτήσει του αρχικού pH και του χρόνου ανά μέταλλο.



Διάγραμμα 4.6 : Εκχυλισιμότητα μετάλλων συναρτήσει pH και χρόνου ανά μέταλλο –
i.Fe, ii.Zn, iii.Cu, iv.Ni

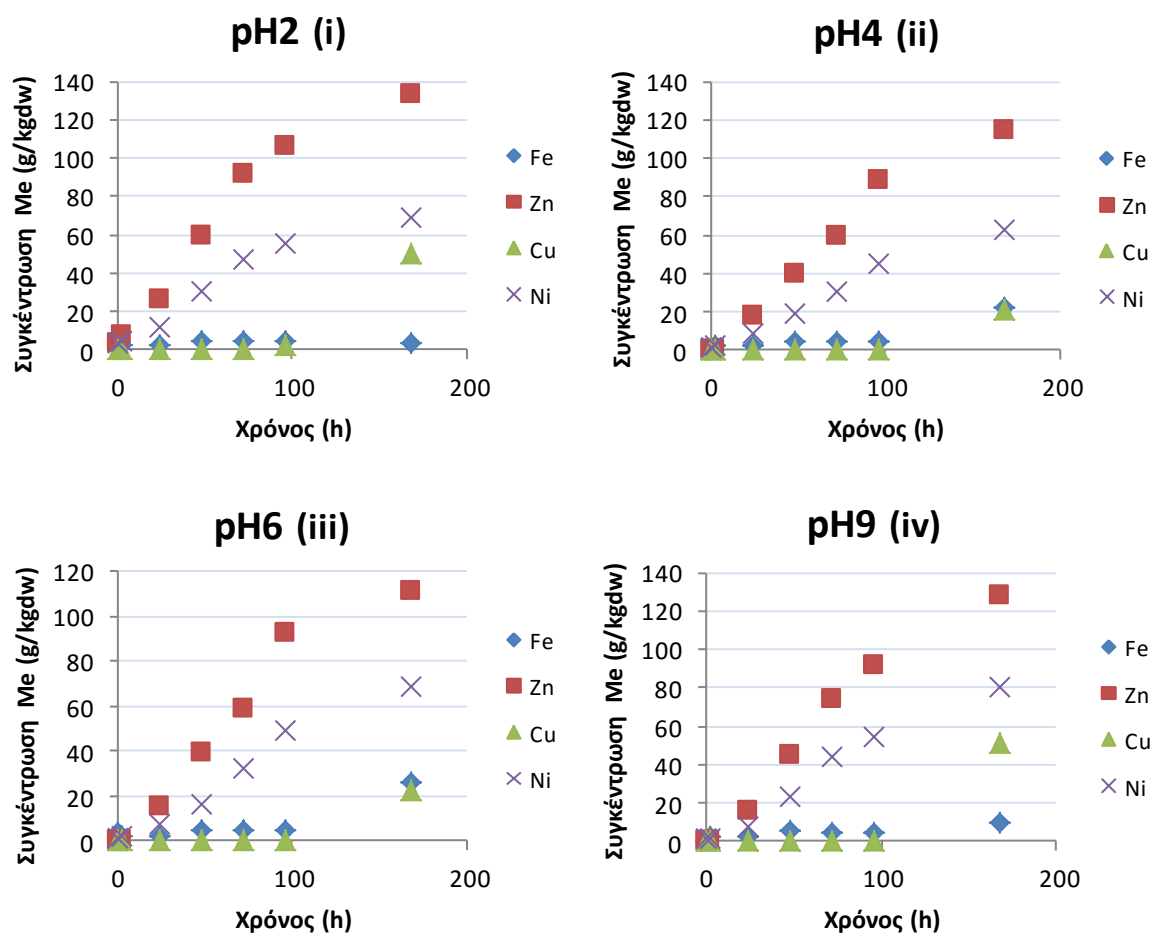
Εξετάζοντας το κάθε μέταλλο ξεχωριστά:

1. *Σίδηρος*: Φαίνεται ότι στα διαλύματα με αρχικό pH 4 και 9, οι τιμές συγκέντρωσης του σιδήρου 15min μετά την επαφή και ανάδευση του υλικού με την υγρή φάση, είναι σχεδόν μηδενικές και με το πέρασμα του χρόνου, η συγκέντρωση του μετάλλου στο εκχύλισμα αυξάνεται σταδιακά. Στα διαλύματα με αρχικές τιμές pH 2 και 6, ο σίδηρος φαίνεται να εκχυλίζεται αμέσως (πρώτο δείγμα στα 15min-4,9 g/kgdw και 3,6 g/kgdw αντίστοιχα), ενώ στη συνέχεια η εκχυλισιμότητα του μειώνεται. Αυτό δείχνει ότι το αρχικό pH των δύο αυτών διαλυμάτων ευνοεί την άμεση διαλυτοποίηση του σιδήρου. Ειδικά σε χαμηλές τιμές pH, ευνοείται η διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων, ενώ τα οξείδια παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή αντοχή. Στο επόμενο δείγμα (2h), οι αναλύσεις των εκχυλισμάτων δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Fe σε όλα τα διαλύματα είναι σχεδόν ίδια (2-2,1 g/kgdw) και από εκεί και πέρα διαφοροποιείται, αυξανόμενη με το χρόνο. Στη μια εβδομάδα, η συγκέντρωση στα διαλύματα 4 και 6 έχει αυξηθεί κατά πολύ στα 23 g/kgdw και 26 g/kgdw αντίστοιχα, ενώ στο διάλυμα 9 έχει μειωθεί στα 10 g/kgdw και στο διάλυμα 2 ακόμα χαμηλότερα, μόλις στα 3,3 g/kgdw.
2. *Ψευδάργυρος*: το στοιχείο παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά με την πάροδο του χρόνου, και στα τέσσερα διαλύματα. Ανεξαρτήτως του αρχικού pH, η πρώτη μέτρηση παρουσιάζει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (pH2: 3,6 g/kgdw, pH4, 6, 9: ~0 g/kgdw), και στα επόμενα δείγματα αυξάνεται σταδιακά, με την πιο αυξημένη εκχυλισιμότητα να εμφανίζεται στο διάλυμα με αρχικό pH2 γενικά. Οι συγκεντρώσεις στο τελευταίο δείγμα (1 εβδομάδα) κυμαίνονται από 111 g/kgdw έως 133 g/kgdw (pH2).
3. *Χαλκός*: παρουσιάζει μηδενική συγκέντρωση σε όλα τα διαλύματα για t=0,25-96h, με εξαίρεση το διάλυμα 2 με 2,6 g/kgdw στο εκχύλισμα στις 96h. Στη μια εβδομάδα, η εικόνα αλλάζει και για τα διαλύματα με αρχικά pH 2 και 9 η συγκέντρωση εκτοξεύεται στα 50 g/kgdw, ενώ για pH 4 και 6, η μετρούμενη συγκέντρωση είναι 21 g/kgdw και 23 g/kgdw αντίστοιχα. Η απότομη αύξηση της εκχυλισιμότητας ενδέχεται να οφείλεται σε επικάλυψη των σωματιδίων με άλλα στοιχεία σε προγενέστερο χρόνο και στην αποκάλυψη του «πυρήνα» θείου χαλκού και την εκχύλισή του σε χρόνο 1 εβδομάδας.
4. *Νικέλιο*: παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με τον ψευδάργυρο, με τη συγκέντρωση του στο διάλυμα 2 να υπερτερεί ελαφρώς και τη διαφορά ότι στη μία εβδομάδα η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 62 και 69 g/kgdw, εκτός από το διάλυμα 9 που εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, 79 g/kgdw.

4.8.3. Εκχυλισιμότητα μετάλλων συναρτήσει pH και χρόνου ανά διάλυμα διαφορετικού αρχικού pH.

Το τρίτο αντικείμενο παρατήρησης της δοκιμής αυτής ήταν η εκχυλισιμότητα κάθε μετάλλου στα τέσσερα διαλύματα κατά τη διάρκεια μιας εβδομάδας, εξεταζόμενα ανά διάλυμα διαφορετικού αρχικού pH, προκειμένου να εξετασθεί η συμπεριφορά τους και η σχέση ή ανεξαρτησία της εκχύλισης ανάλογα με το αρχικό pH του διαλύματος. Το

διάγραμμα 4.7 παρουσιάζει την εκχυλισιμότητα των τεσσάρων περιεχόμενων μετάλλων συναρτήσει του αρχικού pH και του χρόνου ανά αρχικό pH διαλύματος.



Διάγραμμα 4.7 : Εκχυλισιμότητα μετάλλων συναρτήσει pH και χρόνου ανά αρχικό pH διαλύματος – i.pH2, ii.pH4, iii.pH6, iv.pH9.

Από τη συγκριτική μελέτη της εκχυλισιμότητας κάθε μετάλλου συναρτήσει του χρόνου για κάθε τιμή αρχικού pH, παρατηρείται ότι:

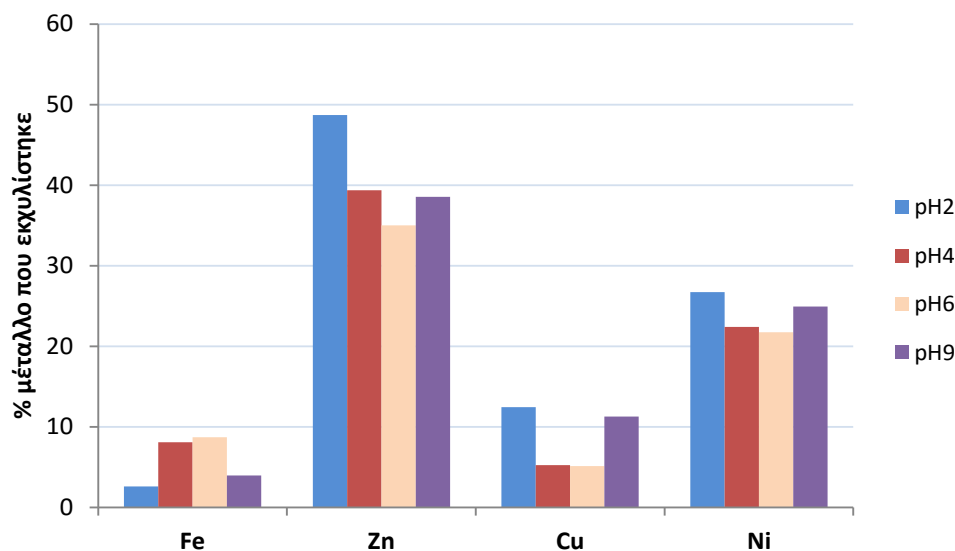
1. pH2: ο ψευδάργυρος, με διαφορά, παρουσιάζει την υψηλότερη εκχυλισιμότητα σε σχέση με τις λοιπές μεταλλικές αξίες του υλικού, ξεκινώντας από τα 3,6 g/kgdw την χρονική στιγμή $t=0,25$ h (λήψη πρώτου δείγματος) και αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του με την πάροδο του χρόνου, έως τα 133 g/kgdw στο τελευταίο δείγμα της μιας εβδομάδας (168h). Ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει και το νικέλιο, με παρόμοια τιμή συγκέντρωσης στην πρώτη μέτρηση, αλλά σχεδόν τη μισή τιμή στα υπόλοιπα δείγματα που λήφθηκαν, καταλήγοντας στα 69 g/kgdw στην τελευταία μέτρηση

(168h). Ο σίδηρος παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά, εκχυλίζοντας ήδη σχεδόν 5 g/kgdw εντός των 15 πρώτων λεπτών ανάδευσης του υλικού με την υγρή φάση αρχικού pH2, ενώ στην δεύτερη μέτρηση, στις 2h, έχει μειωθεί στα 2 g/kgdw. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, πιθανώς η συμπεριφορά αυτή να οφείλεται στην διάσπαση ανθρακικών ενώσεων του σιδήρου ή οποία ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Από εκεί και πέρα αυξάνεται σταδιακά, αλλά με πολύ χαμηλό βαθμό, έως την τελευταία μέτρηση όπου δίνει τιμή μόλις 3,3 g/kgdw. Τέλος, ο χαλκός, από την πρώτη έως την μέτρηση της τρίτης ημέρας, δίνει μηδενική συγκέντρωση στο εκχύλισμα, την τέταρτη μέρα έχουν εκχυλιστεί 2,6 g/kgdw, και στην μέτρηση της μίας εβδομάδας η τιμή έχει εκτιναχθεί στα 50 g/kgdw.

2. *pH4*: σε γενικές γραμμές, η εκχυλισσιμότητα των μετάλλων είναι παρόμοια με αυτήν του διαλύματος με αρχικό pH2, με ελάχιστες διαφοροποιήσεις στην εκχυλιστική συμπεριφορά τους. Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης, ξεκινώντας από 0,5 g/kgdw και φτάνοντας σταδιακά με την πάροδο του χρόνου στα 115 g/kgdw. Το νικέλιο στην πρώτη μέτρηση δίνει περίπου 2 g/kgdw και αυξάνεται έως τα 63 g/kgdw, όπου παρατηρείται πάλι ότι είναι σχεδόν η μισή τιμή του ψευδαργύρου. Η συμπεριφορά του σιδήρου στο διάλυμα αυτό είναι λίγο διαφορετική με εκείνη του pH2, όπου στην πρώτη μέτρηση έχει μηδενική συγκέντρωση, στις 2h δίνει 2 g/kgdw, αυξάνεται σταδιακά μέχρι τα 4,3 g/kgdw στις 96h και στις 168h έχει αυξηθεί σημαντικά στα 22,7 g/kgdw. Και τελειώνοντας με το χαλκό, από την πρώτη έως και την τέταρτη μέρα (96h) δεν εκχυλίζεται, ενώ στη μέτρηση των 168h έχει συγκέντρωση στο εκχύλισμα 21,3 g/kgdw.
3. *pH6*: στο διάλυμα αυτό και πάλι επικρατεί ποσοτικά ο ψευδάργυρος, ο οποίος σταδιακά φτάνει τελικά στα 111,4 g/kgdw, όπως και το νικέλιο, το οποίο ξεκινά από 1,3 g/kgdw και φτάνει στα 68,5 g/kgdw. Ο σίδηρος συμπεριφέρεται όπως στο διάλυμα με αρχικό pH2, όπου εκχυλίζει κάποια ποσότητα σε άμεσο χρόνο (15min), στις δύο επόμενες μετρήσεις (2h, 24h) μειώνεται σταδιακά έως τα 2 g/kgdw, στη συνέχεια αυξάνεται έως τα 4,8 g/kgdw και τελικά στην τελευταία μέτρηση εμφανίζει ιδιαίτερα ξαφνική άνοδο στα 26,3 g/kgdw. Ο χαλκός, όπως στο διάλυμα με pH4, έχει μηδενική συγκέντρωση εκτός από την τελευταία μέτρηση, η οποία δίνει 23 g/kgdw.
4. *pH9*: όπως και τα τρία προηγούμενα διαλύματα, έτσι και σε αυτό, ο ψευδάργυρος είναι το στοιχείο που εκχυλίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα, ξεκινώντας από μηδενική συγκέντρωση, αυξανόμενη κατά τη διάρκεια της εβδομάδας και φτάνοντας τελικά στα 128 g/kgdw. Το νικέλιο ακολουθεί την ίδια πορεία, αλλά και πάλι με χαμηλότερο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης και τελική τιμή στις 168h τα 80 g/kgdw. Ο σίδηρος ξεκινά από μηδενική τιμή συγκέντρωσης, αυξάνεται στις 24h στα 2gr/kgdw και στις 48h στα 5,4 g/kgdw, και στην επόμενη μέτρηση παρουσιάζει μικρή μείωση (4,75 g/kgdw στις 72h). Ύστερα παρουσιάζει ανοδική πορεία και στην τελευταία μέτρηση φτάνει τα 10 g/kgdw. Τέλος ο χαλκός, και πάλι βρίσκεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής σε μηδενικά επίπεδα και στο τελευταίο δείγμα έχει εκτοξευθεί στα 51,5 g/kgdw.

4.8.4. Ολική εκχυλισιμότητα μετάλλων μετά από μια εβδομάδα.

Το διάγραμμα 4.8 παρουσιάζει συνοπτικά την εκχυλισιμότητα των τεσσάρων μετάλλων στο τέλος της δοκιμής, δηλαδή μετά το πέρας μιας εβδομάδας (168h), αναφορικά με την συνολική περιεχόμενη ποσότητα κάθε μεταλλικής αξίας στο υλικό.



Διάγραμμα 4.8 : Ποσοστιαία εκχυλισιμότητα μετάλλων σε χρόνο μιας εβδομάδας συναρτήσει της αρχικής τιμής pH του εκχυλιστικού μέσου, ανά μεταλλική αξία.

Παρατηρώντας το διάγραμμα και εξετάζοντας τα ποσοστά στα οποία εκχυλίστηκε κάθε μέταλλο σε κάθε ένα από τα διαλύματα με διαφορετικό αρχικό pH, γίνονται οι εξής παρατηρήσεις:

1. *Ψευδάργυρος*: όπως έχει ήδη επισημανθεί, παρουσιάζει με διαφορά τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα περιεχόμενα μέταλλα, σε όλα τα διαλύματα του πειράματος, με εκείνο του pH2 στο οποίο στη μια εβδομάδα έχει εκχυλίσει περίπου το 50% της συνολικής περιεχόμενης ποσότητας ψευδαργύρου. Ακολουθούν τα διαλύματα με αρχικό pH4 και pH9 με ποσοστό 39% και τέλος το pH6 με 35%.
2. *Νικέλιο*: Αρκετά μεγάλα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρουσιάζει και το νικέλιο, τα οποία βρίσκονται σε παραπλήσιες τιμές σε όλα τα διαλύματα, κοντά στο 25%. Όπως και ο ψευδάργυρος, το νικέλιο παρουσιάζει την υψηλότερη εκχυλισιμότητα στο διάλυμα με pH2, σε ποσοστό 27% της αρχικής ποσότητας, ακολουθεί το pH9 με 25%, ενώ στα ενδιάμεσα pH το ποσοστό εκχυλισιμότητας είναι περίπου 22%.
3. *Σίδηρος*: Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζει ο σίδηρος, ο οποίος εμφανίζει μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα στα διαλύματα με αρχικό pH4 και pH6 όπου εκχυλίζεται σε ποσοστό 8,5% περίπου, στο pH9 4% και στο pH2 μόλις 2,5%.

4. Χαλκός: όπως και ο σίδηρος, έχει πολύ μικρά ποσοστά εκχυλισιμότητας. Μεγαλύτερα ποσοστά παρουσιάζει στα διαλύματα με αρχικό pH2 και pH9, περίπου 12%, και στα άλλα δύο διαλύματα μόλις 5%.
5. Μετά από σύγκριση των αποτελεσμάτων του διαλύματος με αρχικό pH6 του δείγματος των 24h με τα αποτελέσματα της EN12457 (λαμβάνοντας υπόψη όμως τον διαφορετικό τρόπο ανάδευσης και την διαφορετική αναλογία L/S), μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι είναι απαραίτητη η μελέτη του pH για το χαρακτηρισμό της εκχυλισιμότητας
6. Από τα διαγράμματα των προηγούμενων παραγράφων προκύπτει ότι η εκχύλιση των μετάλλων δεν φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας ακόμα και μετά από μία εβδομάδα. Επίσης παραμένει προς διερεύνηση η συμπεριφορά του υλικού σε περίπτωση ανανέωσης του εκχυλιστικού μέσου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοιες εργασίες και πειραματικές δοκιμές για τέτοιου είδους υλικά και την αλληλεπίδρασή τους με το pH του εκχυλιστικού μέσου σε βάθος χρόνου, δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία, με αποτέλεσμα να μην δύναται ο συσχετισμός και η σύγκριση με αποτελέσματα άλλων ερευνητών, δίνοντας στη δοκιμή αυτή ένα πρωτότυπο προβάδισμα.

Κεφάλαιο 5^ο
Συμπεράσματα

Στο 4^ο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν αναλυτικά τα αποτελέσματα όλων των πειραματικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με στόχο τον χαρακτηρισμό της αφυδατωμένης ιλύος που προήλθε από αναερόβιο θειοαναγωγικό αντιδραστήρα, όπως αυτός περιεγράφη στο κεφάλαιο 3.1 Οι πειραματικές δοκιμές διαχωρίστηκαν σε δύο πειραματικούς κύκλους:

1. 1^{ος} πειραματικός κύκλος: Στόχος ήταν ο προσδιορισμός των φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του υλικού. Πιο συγκεκριμένα οι δοκιμές αφορούσαν την εφαρμογή πρότυπων μεθόδων για τον προσδιορισμό: της κοκκομετρίας, των πτητικών στερεών, των ποσοτήτων των περιεχόμενων μετάλλων (σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού και νικελίου), του περιεχόμενου ολικού και ανόργανου άνθρακα, του περιεχόμενου ολικού θείου, των ορυκτολογικών φάσεων των μετάλλων και των μορφολογικών χαρακτηριστικών της ιλύος, με συνδυασμένη στοιχειακή ανάλυση των κόκκων.
2. 2^{ος} πειραματικός κύκλος: στόχος ήταν ο πειραματικός προσδιορισμός της εκχυλισιμότητας των μετάλλων που προκύπτουν από την εφαρμογή πρότυπων μεθόδων. Οι δοκιμές του κύκλου αυτού περιελάμβαναν την μέθοδο έκπλυσης EN 12457-2:2002 που αποτελεί τη δοκιμή συμμόρφωσης για την έκπλυση κοκκωδών αποβλήτων υλικών και ιλύων σύμφωνα με την οδηγία 2003/33/EK, την μέθοδο TCLP-EPA Method 1311, τη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων για την κατανομή των μετάλλων σε τάξεις ομοίων χαρακτηριστικών της συμπεριφοράς τους ως προς την κινητικότητα και την δοκιμή κινητικής pH-χρόνου για τη μελέτη της επίδρασης του pH του εκχυλιστικού μέσου και του χρόνου εκχύλισης στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων.

Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η εξέταση και ο χαρακτηρισμός της ιλύος, προκειμένου, σε επόμενο στάδιο, να αξιολογηθεί η δυνατότητα διάθεσης της σε χώρο υγειονομικής ταφής (επικίνδυνων) αποβλήτων ή η αξιοποίηση της ιλύος και η πιθανότητα ανάκτησης των μετάλλων.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω:

1. Η ιλύς του αντιδραστήρα αποτελεί ιδιαίτερα λεπτόκοκκο υλικό. Το συμπέρασμα αυτό τεκμηριώνεται από την εξέταση του υλικού με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνας laser (LALLS), από την οποία προκύπτει ότι το 90% του υλικού έχει διάμετρο μικρότερη από 47 μm και το 50% μικρότερη από 8,5 μm. Επιπλέον, οι εικόνες του υλικού από το μικροσκόπιο (SEM) επιβεβαιώνουν το πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων.
2. Η περιεκτικότητα της ιλύος σε οργανικό φορτίο είναι πολύ χαμηλή, καθώς από τη χημική ανάλυσή της προέκυψε ότι ο ολικός άνθρακας αποτελεί το 5% της μάζας του δείγματος. Ο οργανικός άνθρακας αποτελεί ένα μέρος του ολικού περιεχόμενου άνθρακα, καθώς από άλλες μεθόδους (XRD και δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων) προκύπτει ότι υπάρχουν ανθρακικές ενώσεις.

3. Το υλικό έχει υψηλή συγκέντρωση σε μέταλλα, αφού από τη χημική ανάλυση και το ισοζύγιο μάζας προκύπτει ότι τα περιεχόμενα μέταλλα αποτελούν στο σύνολό τους το 69,5% της μάζας του. Πιο συγκεκριμένα, σίδηρος, ψευδάργυρος, χαλκός και νικέλιο βρίσκονται περίπου σε ίσα μεταξύ τους ποσοστά (14,8%, 18,74%, 18,24% και 17,71% αντίστοιχα), ενώ το ολικό θείο βρίσκεται σε συγκέντρωση περίπου 31%
4. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εκτός από στοιχεία για την μορφολογία και την κοκκομετρία, δίνει εικόνα και της χημικής σύστασης του υλικού. Από την ανάλυση αυτή προκύπτει ότι πρόκειται για ένα «καθαρό» υλικό, καθώς όλα τα σημεία ανάλυσης έδωσαν μόνο θείο και τα τέσσερα περιεχόμενα μέταλλα, με σαφή απουσία οξυγόνου από τυχόν φαινόμενα οξειδωσης ή άλλα στοιχεία που πιθανώς να προέρχονταν από το θρεπτικό υλικό που είχε προστεθεί στον αντιδραστήρα για την ανάπτυξη της βιομάζας.
5. Ο ορυκτολογικός προσδιορισμός κατέληξε στον εντοπισμό κυρίως, καθαρών (σφαλερίτη, πυρίτη, χιζελγουντίτη, κοβελίνη και άλλων) και μικτών (κουμπανίτη, χαλκοπυρίτη και άλλων) ενώσεων των μετάλλων με θείο, αλλά και κάποιων ανθρακικών ενώσεων (πχ. σιδηρίτης, σμισθονίτης) και οξειδίων (πχ. μαγνητίτη, τενορίτη). Επίσης, μέσω της εικόνας του ακτινοδιαγράμματος XRD, διαφαίνεται ότι πρόκειται για άμορφο ή μικροκρυσταλλικό υλικό, γεγονός το οποίο οφείλεται στις συνθήκες που επικρατούν εντός του SRB αντιδραστήρα: θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C, ουδέτερο προς αλκαλικό pH, αναερόβιες και αναγωγικές συνθήκες.
6. Από την διαδικασία ταξινόμησης των μετάλλων σε κλάσματα προέκυψε ότι:
 - Για το σίδηρο: 73% θειούχες ενώσεις
22% οξείδια του σιδήρου
 - Για τον ψευδάργυρο: 73% θειούχες ενώσεις
14% οξείδια του ψευδαργύρου
11% ανθρακικές ενώσεις
 - Για τον χαλκό: 97% θειούχες ενώσεις
 - Για το νικέλιο: 95% θειούχες ενώσεις
6% οξείδια του νικελίου
7. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την EN 12457 και την TCLP με τα όρια που θεσπίζει η Οδηγία 2003/33/EC για διάθεση επικίνδυνων ή μη-επικίνδυνων αποβλήτων σε κατάλληλο αντίστοιχα χώρο υγειονομικής ταφής, προκύπτουν τα εξής:
 - Για το σίδηρο: η Οδηγία δεν θεσπίζει όριο.
 - Για τον ψευδάργυρο: η συγκέντρωση που προέκυψε από τις δύο μεθόδους ξεπερνά το θεσπισμένο όριο για τη διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων.
 - Για τον χαλκό: η συγκέντρωση που προέκυψε από τις δύο μεθόδους είναι κάτω από το θεσπισμένο όριο για τη διάθεση μη-επικίνδυνων αποβλήτων.

- Για το νικέλιο: η συγκέντρωση που προέκυψε από τις δύο μεθόδους ξεπερνούν το θεσπισμένο όριο για τη διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων.
- Θεϊκά ιόντα: η συγκέντρωση που προέκυψε και από τις δύο μεθόδους ξεπερνά το θεσπισμένο όριο για τα μη-επικίνδυνα απόβλητα, αλλά είναι κάτω από το όριο των επικίνδυνων αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των θεϊκών ιόντων στο εκχύλισμα της EN είναι λίγο μεγαλύτερη του ορίου των μη-επικίνδυνων αποβλήτων, απέχοντας πολύ όμως από το όριο των επικίνδυνων, ενώ της TCLP είναι πολύ κοντά στο όριο για τα επικίνδυνα απόβλητα.

Με βάση τα παραπάνω, είναι σαφές ότι η ιλύς δεν μπορεί να διατεθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Θα πρέπει επομένως να εξετασθεί το ενδεχόμενο περαιτέρω επεξεργασίας ή αξιοποίησής της για ανάκτηση των μεταλλικών αξιών.

8. Κατά την δοκιμή της επίδρασης του αρχικού pH του εκχυλιστικού μέσου στην εκχυλισσιμότητα των μετάλλων, σε διαλύματα αρχικού pH 2, 4, 6 και 9, μετά από 15min ανάδευσης το pH και των τεσσάρων διαλυμάτων ισορροπεί στην περιοχή 5-5,6. Περαιτέρω μεταβολές στο pH με την πάροδο του χρόνου, είναι ομοιόμορφες σε όλα τα διαλύματα: στις 2h – pH≈6,7, σε 24-96h - pH≈4,5, στις 168h - pH≈3,5.

Επίσης, παρά την ενιαία τιμή pH των τεσσάρων διαλυμάτων μετά τα 15min, η αρχική τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου φαίνεται να επηρεάζει την εκχύλιση των μετάλλων, αφού υπάρχουν διαφοροποιήσεις τόσο στην συμπεριφορά κάποιων μετάλλων, όσο και στις ποσότητες που εκχυλίζονται.

Με βάση τα ποσοστά των μετάλλων που εκχυλίστηκαν σε μια εβδομάδα, η σειρά εκχυλισσιμότητας από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο ποσοστό, είναι ψευδάργυρος > νικέλιο > χαλκός > σίδηρος. Τα ποσοστά εκχυλισσιμότητας είναι:

- Zn: 35% - 49%, με μέγιστο ποσοστό στο διάλυμα με αρχικό pH2.
- Ni: 22% - 27%, με μέγιστο ποσοστό στο διάλυμα με αρχικό pH2.
- Cu: 5% - 12%, με μέγιστο ποσοστό στο διάλυμα με αρχικό pH2.
- Fe: 3% - 6%, με μέγιστο ποσοστό στο διάλυμα με αρχικό pH6.

9. Η εκχυλισσιμότητα του σιδήρου στο διάλυμα με αρχικό pH2 εντός των 15 πρώτων λεπτών και στη μια εβδομάδα, οφείλεται στην διάλυση των ανθρακικών ενώσεων του σιδήρου (αν και είναι λίγες στο υλικό), φαινόμενο το οποίο ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Ο σίδηρος είναι κυρίως υπό την μορφή οξειδίων και θειούχων ενώσεων, μορφές οι οποίες είναι πολύ δυσδιάλυτες όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.1.

10. Σε χαμηλές τιμές pH ευνοείται και η εκχύλιση του χαλκού, αν και πραγματοποιείται σε μικρό ποσοστό αφού από τη δοκιμή των διαδοχικών εκχυλίσεων προέκυψε ότι το 97% του μετάλλου βρίσκεται στο οξειδώσιμο κλάσμα (που στην πραγματικότητα

είναι το οξειδώσιμο και το υπολειμματικό κλάσμα), όπου σύμφωνα με τον πίνακα 2.1 οι ενώσεις αυτές είναι πρακτικά αδιάλυτες.

Στα δείγματα της μιας εβδομάδας παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση, ίσως οφείλεται σε πιθανή επικάλυψη των θειούχων ενώσεων με ενώσεις άλλων μετάλλων, οι οποίες καθώς διαλυτοποιούνται με την πάροδο του χρόνου, αποκαλύπτουν τον «πυρήνα» του σχηματιζόμενου σωματιδίου, δηλαδή τον θειούχο χαλκό, επιτρέποντας την εκχύλισή του και δικαιολογώντας την παρουσία του στο εκχύλισμα της μιας εβδομάδας.

11. Τέλος, η ύλη που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία θα μπορούσε να ταξινομηθεί, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (ΕΚΑ) με τους κωδικούς 19 08 11* ή/και 19 08 12 (πίνακας 5.1). Ο κωδικός 19 08 11* αποδίδεται λόγω της ύπαρξης μιλλερίτη, ο οποίος, ως θειούχο νικέλιο, κατατάσσεται στις επικίνδυνες ουσίες της Οδηγίας 2001/59/ΕΚ (Αρ. καταλόγου 028-006-00-9).

Πίνακας 5.1: Απόσπασμα από τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων με ερμηνεία των κωδικών.

19 08 11*	λάσπες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες από τη βιολογική κατεργασία αποβλήτων βιομηχανικών υδάτων
19 08 12	λάσπες από τη βιολογική κατεργασία αποβλήτων βιομηχανικών υδάτων εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο 19 08 11

Βιβλιογραφία

- Al-Tarazi, Mousa, Heesink, A. Bert M., Azzam, Mohammed O. J., Yahya, Salah Abu, Versteeg, Geert F. (2004). Crystallization kinetics of ZnS precipitation; an experimental study using the mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR) method. *Crystal Research and Technology*, 675-685.
- Barber William P., Stuckey, David C. (1999). The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. *Water Research*, 1559-1578.
- Barber William P., Stuckey David C. (2000). Effect of sulphate reduction chemical oxygen demand removal in an anaerobic baffled reactor. *Water Environment Research*, 593-601.
- Bayrakdar, Alper, Sahinkaya, Erkan, Gungor, Murat, Uyanik, Sinan, Atasoy, A. Dilek (2009). Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater. *Bioresource Technology*, 4354-4360.
- Bekmezci, Ozan K., Ucar, Deniz, Kaksonen, Anna H., Sahinkaya, Erkan (2011). Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 670-676.
- Bijmans, Martijn F.M., Dopson, Marc, Ennin, Frederick, Lens, Piet N.L., Buisman, Cees J.N. (2008a). Effect of sulfide removal on sulfate reduction at pH 5 in a hydrogen fed gas-lift bioreactor. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1809-1818.
- Bijmans, Martijn F. M., Peeters, Tom W. T., Lens, Piet N. L., Buisman, Cees J. N. (2008b). High rate sulfate reduction at pH 6 in a pH-auxostat submerged membrane bioreactor fed with formate. *Water Research*. 2439-2448.
- Bijmans, Martijn F. M., van Helvoort, Pieter-Jan, Buisman, Cees J. N., Lens, Piet N. L. (2009b). Effect of the sulfide concentration on zinc bio-precipitation in a single stage sulfidogenic bioreactor at pH 5.5. *Separation and Purification Technology*, 243-248.
- Bijmans, M. F. M., Buisman, C. J. N., Meulepas, R. J. W., Lens, P. N. L. (2011). Sulfate reduction for inorganic waste and process water treatment. *Comprehensive Biotechnology*. 435-446.
- Characklis, William G., Marshall, Kevin C. (1990a). Biofilms: a basis for an interdisciplinary approach. *Biofilms*, 3-15.
- Colleran E., Finnegan S., O'Keeffe R.B. (1994). Anaerobic digestion of high-sulphate-content wastewater from the industrial production of citric acid. *Water Science & Technology*, 263-273.
- Colleran E, Pender S., Philpott U., O'Flaherty V., Leahy B. (1998). Full-scale and laboratory-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Biodegradation*, 233-245.
- Colleran, S., Pender, S. (2002). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sulphate-containing wastewaters. *Water Science & Technology*, 231-235.
- de Luca, Gilles, de Philip, Pascale, Dermoun, Zorah, Rousset, Marc, Verméglio, André (2001). Reduction of technetium(VII) by *Desulfovibrio fructosovorans* is mediated by the nickel-iron hydrogenase. *Applied and Environmental Microbiology*, 4583-4587.
- Dean, J.A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry*.
- DSMZ (2005). Medium 63 – *Desulfovibrio* medium.
- DSMZ (2005). Cultivation of anaerobes: special instructions.
- Dunn J.G. (1997). The oxidation of sulphide minerals. *Thermochimica Acta Elsevier*.
- Dvorak D.H., Hedin R.S., Edenborn H.M., McIntire P.E. (1992). Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 609-616.
- El Bayoumy, Mahmoud A., Bewtra, Jatinder K., Ali, Hamdy I., Biswas, N. (1999). Sulfide production by sulfate reducing bacteria with lactate as feed in an upflow anaerobic fixed film reactor. *Water, Air & Soil Pollution*, 67-84.
- Elliott, Phillip, Ragusa, Santo, Catcheside, David (1998). Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Water Research*, 3724-3730.
- Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I., Morin, D. (2001). Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chemical Engineering Science*, 1639-1645.
- Fortin, D., Beveridge, T. J. (1997). Microbial sulfate reduction within sulfidic mine tailings: Formation of diagenetic Fe sulfides. *Geomicrobiology Journal*, 1-21.

- Földvári M. (2011). Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, *Geological Institute of Hungary*.
- Gadd G. M. (2001). Microbial metal transformations. *Journal of Microbiology*, 83-88.
- Geesy G.G., Jang L., Jolley J.G., Hankins M.R., Iwaoka T, Griffiths P.R. (1988). Binding of meta ions by extracellular polymer of biofilm bacteria. *Water Science & Technology*, 161-165.
- Goldstein J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig, A.D., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E. (1992). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.
- Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, Robert T., Yokochi, A. F. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A. (2009). Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structure. *Journal of Applied Crystallography*, 726-729.
- Grobicki, A., Stuckey, D.C. (1992). Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor. *Water Research*, 371-378.
- Gupta, A., Flora, J.R.V., Gupta, M., Sayles, G.D., Suidan, M.T. (1994). Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats--I. Kinetic studies and experiments. *Water Research*, 781-793.
- Henry M.P., Donlon B.A., Lens P.N., Colleran E.M. (1996). Use of anaerobic hybrid reactors for treatment of synthetic pharmaceutical wastewaters containing organic solvents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 251-264.
- Herrera L., Duarte S., Hernandez J. (1993). Sulfate elimination to improve water quality of mine process effluents. I. Sequencing batch bioreactor growth kinetics of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 279-289.
- Hockin, Simon L., Gadd, Geoffrey M. (2007). Bioremediation of metals and metalloids by precipitation and cellular binding. *Sulphate-reducing bacteria: Environmental and engineered systems*, 405-434.
- Huisman J.L., Schouten G., Schultz C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 106-113.
- Hwu, C. S., Molenaar, G., Garthoff, J., van Lier, J. B., Lettinga, G. (1997a). Thermophilic high-rate anaerobic treatment of wastewater containing long-chain fatty acids: impact of reactor hydrodynamics. *Biotechnology Letters*, 447-451.
- Johnson, D.B. (2000). Biological removal of sulfurous compounds from inorganic wastewaters. *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*, 175-205.
- Jong T., Parry D.L. (2004). Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, 278-285.
- Jong, T., Parry, D.L. (2006). Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor. *Water Research*, 2561-2571.
- Kaksonen A.H., Franzmann P.D., Puhakka J.A. (2004). Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 332-343.
- Kaksonen A.H., Plumb J., Robertson W., Franzmann P., Gibson J., Puhakka J. (2004). Culturable diversity and community fatty acid profiling of sulfate-reducing fluidized-bed reactors treating acidic, metal-containing wastewater. *Geomicrobiology Journal*, 469-480.
- Kaksonen A.H., Plumb J.J., Robertson W.J., Riekkola-Vanhanen M., Franzmann P.D., Puhakka J.A. (2006). The performance, kinetics and microbiology of sulfidogenic fluidized-bed treatment of acidic metal- and sulfate-containing wastewater. *Hydrometallurgy*, 204-213.
- Kaksonen A.H., Puhakka J.A. (2007). Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*, 541-564.
- Kieu H.T.Q., Müller E., Harald H. (2011). Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria. *Water Research*, 3863-3870.
- Kousi P., Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Tsezos M. (2007). A study of the operating parameters of a sulphate-reducing fixed-bed reactor for the treatment of metal-bearing wastewater. *Advanced Materials Research*, 230-234.
- Kousi P., Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Tsezos M. (2009). Precipitation of metals in a fixed-bed sulphate-reducing reactor under theoretical stoichiometric lactate/sulphate ratio. *Towards sustainable development: Assessing the footprint of resource utilization and hazardous waste management, Proceedings of the 3rd AMIREG International Conference, Athens, Greece*. 237-242.

- Kousi P., Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Battaglia-Brunet F., Jouliau C., Kousteni V., Tsezos M. (2011). Metal precipitation in an ethanol-fed, fixed-bed sulphate-reducing bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 667-684.
- Kousi P., Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Tsezos Marios. (2011). Metal precipitation in an ethanol-fed, fixed-bed sulphate-reducing bioreactor. *Biohydrometallurgy: Biotech key to unlock mineral resources value, Proceedings of the 19th International Biohydrometallurgy Symposium (IBS 2011)*, Changsha, China. 1078-1084.
- Kousi P., Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Tsezos M. (2015). Sulphate-reducing bioreactors: current practices and perspectives. *IWA Balkan Young Water Professionals 2015, Thessaloniki- Conference Proceedings*.
- Laanbroek H.J., Geerligs H.J., Sijtsma L., Veldkamp H. (1984). Competition for sulfate and ethanol among *Desulfobacter*, *Desulfobulbus* and *Desulfovibrio* species isolated from intertidal sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 329-334.
- Lens P.N.L., Omil F., Lema J.M., Hulshoff Pol L.W. (2000). Biological treatment of organic sulfate-rich wastewaters. *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*, 153-173.
- Lens P.N.L., Sipma J., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (2000). Effect of nitrate on acetate degradation in a sulfidogenic staged reactor. *Water Research*, 31-42.
- Lens P.N.L., Gastesi R., Lettinga G. (2003). Use of sulfate reducing cell suspension bioreactors for the treatment of SO₂ rich flue gases. *Biodegradation*, 229-240.
- Lens P.N.L., Klijn R., van Lier J.B., Lettinga G. (2003). Effect of specific gas loading rate on thermophilic (55°C) acidifying (pH 6) and sulfate reducing granular sludge reactors. *Water Research*, 1033-1047.
- Lloyd J.R., Nolting H.-F., Solé V.A., Bosecker K., Macaskie L.E. (1998). Technetium reduction and precipitation by sulfate-reducing bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 45-58.
- Lovley D.R., Phillips E.J. (1992). Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 850-856.
- Lovley D.R., Widman P.K., Woodward J.C., Phillips E.J. (1993). Reduction of uranium by *cytochrome c3* of *Desulfovibrio vulgaris*, 3572-3576.
- Lovley D.R. (1993). Dissimilatory metal reduction. *Annual Review of Microbiology*, 263-290.
- Lovley D.R., Roden E.E., Phillips E.J.P., Woodward J.C. (1993). Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Marine Geology*, 41-53.
- Luther G.W., Rickard D.T., Theberge S., Olroyd A. (1996). Determination of metal (bi)sulfide stability constants of Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by voltammetric methods. *Environmental Science & Technology*, 671-679.
- Luther G. W., Theberge S.M., Rozan T.F., Rickard D., Rowlands C.C., Oldroyd A. (2002). Aqueous copper sulfide clusters as intermediates during copper sulfide formation. *Environmental Science & Technology*, 394-402.
- McDonald H.B., Parkin G.F. (2009). Effect of sulfide inhibition and organic shock loading on anaerobic biofilm reactors treating a low-temperature, high-sulfate wastewater. *Water Environment Research*, 265-288.
- Merck (2012). Yeast extract, granulated. *Merck Microbiology Manual*.
- Mersmann A. (1999). Crystallization and precipitation. *Chemical Engineering and Processing*, 345-353.
- Mokone T.P., van Hille R.P., Lewis A.E. (2000). Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 10-18.
- Morse, John W., Millero, Frank J., Cornwell, Jeffrey C., Rickard, David (1987), The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters, *Earth-Science Reviews*. 1-42
- Naggal S., Chuichulcherm S., Livingston A., Peeva L. (2000). Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study. *Biotechnology and Bioengineering*, 533-543.
- Nevatalo L.M., Bijmans M.F.M., Lens P.N.L., Kaksonen A.H., Puhakka J.A. (2010). The effect of sub-optimal temperature on specific sulfidogenic activity of mesophilic SRB in an H₂-fed membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 363-368.
- O'Flaherty V., Collieran E. (1999). Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. I: Process disturbance and remediation. *Bioresource Technology*, 101-107.
- O'Flaherty V., Colohan S., Mulkerrins D., Collieran E. (1999). Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. II: Microbial interactions and toxic effects. *Bioresource Technology*, 109-120.
- Ozdemir S., Cirik K., Akman D., Sahinkaya E., Cinar O. (2013). Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioresource Technology*, 135-143.

- Patrick R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M., England K.E.R., Helz G.R., Garner C.D., Vaughan D.J. (1997). The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023-2036.
- Remoundaki E., Kousi P., Jouliau C., Battaglia-Brunet F., Hatzikioseyan A., Tsezos M. (2008). Characterization, morphology and composition of biofilm and precipitates from a sulphate-reducing fixed-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 514-524.
- Rickard D., Luther G.W. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135-147.
- Rinzema A., Lettinga G. (1988). Anaerobic treatment of sulfate-containing waste water. *Biotreatment Systems, Vol. III*, 65-109.
- Rittmann B.E. (1982). Comparative performance of biofilm reactor types. *Biotechnology and Bioengineering*, 1341-1370.
- Sahinkaya E., Ozkaya B., Kaksonen A.H., Puhakka J.A. (2007). Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, 1064-1072.
- Sahinkaya E., Ozkaya B., Kaksonen A.H., Puhakka J.A. (2007). Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at 8 and 65°C temperatures is limited by acetate oxidation. *Water Research*, 2706-2714.
- Sahinkaya E. (2009). Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *Journal of Hazardous Materials*, 105-113.
- Sahinkaya E., Yucesoy, Z. (2010). Biotreatment of acidic zinc- and copper-containing wastewater using ethanol-fed sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 989-997.
- Sampaio R.M.M., Timmers R.A., Xu Y., Keesman K.J., Lens P.N.L. (2009). Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 256-265.
- Schoonen M.A.A., Barnes H.L. (1991a). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1498-1504.
- Schoonen M.A.A., Barnes H.L. (1991b). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1505-1514.
- Schreyer B.H., Coughlin R.W. (1999). Effects of stratification in a fluidized bed bioreactor during treatment of metalworking wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 129-140.
- Sierra-Alvarez R., Hollingsworth J., Zhou Michael S. (2007). Removal of copper in an integrated sulfate reducing bioreactor - Crystallization reactor system. *Environmental Science & Technology*, 1426-1431.
- Sipma J., Lens P., Vieira A., Miron Y., van Lier J.B., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1999). Thermophilic sulphate reduction in upflow anaerobic sludge bed reactors under acidifying conditions. *Process Biochemistry*, 509-522.
- Sipma J., Lens P., Vieira A., Miron Y., van Lier J.B., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1999). Thermophilic sulphate reduction in upflow anaerobic sludge bed reactors under acidifying conditions. *Process Biochemistry*, 509-522.
- Speece R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 416A-427A.
- Steed V.S., Suidan M.T., Gupta M., Miyahara T., Acheson C.M., Sayles G.D. (2000). Development of a sulfate-reducing biological process to remove heavy metals from acid mine drainage. *Water Environment Research*, 530-535.
- Stucki G., Hanselmann K.W., Hurzeler R.A. (1993). Biological sulfuric acid transformation: Reactor design and process optimization. *Biotechnology and Bioengineering*, 303-315.
- Tabak H.H., Govind R. (2003a). Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 2. Membrane bioreactor system for sulfate reduction. *Biodegradation*, 437-452.
- Tayali N.E. and Bates, C.J. (1990). Particle sizing technique in multi-phase flows: A review, *Flow. Meas. And Instrumentation, Vol.1*, 77-105.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry*, 844-851.
- Tsukamoto T.K., Miller G.C. (1999). Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*, 1365-1370.
- Vallero M.V.G., Lettinga G., Lens P.N.L. (2005). High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *Journal of Membrane Science*, 217-232.

- van Houten B.H.G.W. (2006). Microbial aspects of synthesis gas fed bioreactors treating sulfate and metal rich wastewaters. Ph.D thesis. Wageningen, Wageningen University.
- van Houten B.H.G.W., Roest K., Tzeneva V.A., Dijkman H., Smidt H., Stams A.J.M. (2006). Occurrence of methanogenesis during start-up of a full scale synthesis gas-fed reactor treating sulfate and metal-rich wastewater. *Water Research*, 553-560.
- van Houten B., van Doesburg W., Dijkman H., Copini C., Smidt H., Stams A. (2009). Long-term performance and microbial community analysis of a full-scale synthesis gas fed reactor treating sulfate- and zinc-rich wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 555-563.
- van Houten R.T., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1994). Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnology and Bioengineering*, 586-594.
- van Houten R.T., Oude Elferink S.J.W.H., van Hamel S.E., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1995). Sulphate reduction by aggregates of sulphate-reducing bacteria and homo-acetogenic bacteria in a lab-scale gas-lift reactor. *Bioresource Technology*, 73-79.
- van Houten R.T., van der Spoel H., van Aelst A.C., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1996). Biological sulfate reduction using synthesis gas as energy and carbon source. *Biotechnology and Bioengineering*, 136-144.
- Veeken A.H.M., Akoto L., Hulshoff Pol L.W., Weijma J. (2003). Control of the sulfide (S^{2-}) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor. *Water Research*, 3709-3717.
- Vossoughi M., Shakeri M., Alemzadeh I. (2003). Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/ SO_4 ratios. *Chemical Engineering and Processing*, 811-816.
- Webb J.S., McGinness S., Lappin-Scott H.M. (1998). Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *Journal of Applied Microbiology*, 240-248.
- Wells A.F. (1975). Structural Inorganic Chemistry. London, Oxford University Press.
- White C., Gadd G.M. (2000). Copper accumulation by sulfate-reducing bacterial biofilms. *FEMS Microbiology Letters*, 313-318.
- Zhou W., Apkarian R., Wang Z.L., Joy D. (2007). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications. *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1-40.
- Γιδαράκος Ε. (2006). Επικίνδυνα απόβλητα: Διαχείριση-Επεξεργασία-Διάθεση, 239-416.
- Κομνίτσας Κ., Ξενίδης Α. (2001). Όξινη απορροή μεταλλείων. Δημιουργία - επιπτώσεις και Τεχνικές αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. *Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ*, V, 19-36.
- Κοντόπουλος Α. (1998). Όξινη απορροή μεταλλείων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, Αθήνα.
- Κούση Π. (2014). Παράμετροι βιοκαταβύθισης ιόντων μετάλλων σε βιολογικούς αντιδραστήρες κλίνης, Διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, Αθήνα.
- Πασπαλιάρης Ι., Παπασιώπη Ν., Ξενίδης Α., Μυλωνά Ε., Βαξεβανίδου Κ., Γιαννοπούλου Ι., Μπάρτζας Γ. (2013). Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών. Εργαστηριακές Ασκήσεις. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών. Εργαστήριο Μεταλλουργίας.