

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

Προσδιορισμός τοξικότητας αποβλήτων δοκιμών  
επίπλευσης

---

Τσώλη Χαραλαμπία

Εξεταστική Επιτροπή: Κ. Κομνίτσας (επιβλέπων)

Γ. Αλεβίζος, Αν. Καθηγητής

Μ. Γαλετάκης, Καθηγητής

Χανιά 2017

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την ανάθεση του θέματος και τις πολύ εύστοχες παρατηρήσεις και συμβουλές κατά την εκπόνηση της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο για την άριστη συνεργασία στη διπλωματική εργασία και στο προπτυχιακό και ευχαριστώ πολύ τον καθηγητή Μιχαήλ Γαλετάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ευάγγελο Πετράκη για την καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας και την πολύτιμη βοήθειά του. Επιπλέον, ευχαριστώ την κ. Άννα Κρητικάκη και κ. Όλγα Παντελάκη για τις συμβουλές που μου παρείχαν στην εκπόνηση της διπλωματικής.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους γονείς μου, Γιώργο και Φωτεινή για τη στήριξη, οικονομική και ψυχική, που παρείχαν και θα συνεχίσουν να παρέχουν και την αδερφή μου Μαρία για τη συμπαράστασή της όλα τα χρόνια.

Ευχαριστώ επίσης τους φίλους μου, Ζωντανό Φ., Ηλιόπουλο Γ., Μπατιστάτο Ν., Σπαντιδάκη Σ., Νησανάκη Γ., Πετρόπουλο Π., Πανουτσόπουλο Θ., Μπουλούγαρη Α. για τις αξέχαστες στιγμές που μοιραστήκαμε όλα τα φοιτητικά χρόνια.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	8
ABSTRACT .....	9
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
2.1 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ .....	11
2.2 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ.....	11
2.3 ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ.....	12
2.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΔΡΑΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ .....	14
2.4.1 ΣΥΛΛΕΚΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ .....	14
2.4.2 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	15
2.4.3 ΑΦΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ .....	17
2.5 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ .....	18
2.6 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ.....	19
3.ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ .....	21
3.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ .....	21
3.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	22
3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ .....	24
3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ .....	26
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	29
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ .....	29
4.1.1 ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ .....	29
4.1.2 ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (biochar).....	31
4.1.3 SILICA FUME .....	37
4.2 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ .....	38
4.2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	38
4.2.2 ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ .....	39

4.3 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ .....	41
4.3.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	41
4.3.2 ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ .....	41
4.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΥΓΡΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ .....	43
4.5 ΜΕΤΡΗΣΗ COD .....	44
4.6 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΟΥ ΣΥΖΕΥΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-MS) ..	46
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	47
5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ICP-MS.....	47
5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ COD ΥΓΡΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ.....	48
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ COD ΥΓΡΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ...	50
5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	52
5.5 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	53
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	54

## **Κατάλογος Εικόνων**

Εικόνα 2 1: Κελί επίπλευσης αφρού εργοστάσιο εμπλουτισμού Ολυμπιάδας (metalleiachalkidikis.gr)	12
Εικόνα 2.2: Στάδια επίπλευσης .....	13
Εικόνα 2.3 : Διάγραμμα ροής εργοστασίου-επίπλευση γαληνίτη και σφαλερίτη.....	20
Εικόνα 3.1: Διαλυτότητα μετάλλων με την επίδραση του pH (Van der Sloot, 1991) .....	23
Εικόνα 3.2:Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με καταβύθιση μετάλλων (Wang et al., 2004) .....	24
Εικόνα 3.3: Διαχωρισμός COD (Metcalf & Eddy, 2006).....	28
Εικόνα 3.4: Κατανομή κλασμάτων COD σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα (Fall et al., 2012) .....	28
Εικόνα 4.1: I.T Μεγαλόπολης (αριστερά) και I.T Πτολεμαΐδας (δεξιά) .....	30
Εικόνα 4.2: Τριαδικό διάγραμμα $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$ .....	31
Εικόνα 4.3 : Πριονίδι (αριστερά) και βιοεξανθράκωμα Sd 350 (δεξιά).....	32
Εικόνα 4.4: Διάγραμμα προσρόφησης Pb και Cu για διάφορες συγκεντρώσεις biochar (Komnitsas et al., 2014).....	34
Εικόνα 4.5: Μηχανισμοί απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με biochar (Ahmad et al., 2014): .....	35
Εικόνα 4.6: Μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικών ρύπων (Ahmad et al., 2014):.....	36
Εικόνα 4.7: Silica fume (αριστερά) και συμπλέγματα silica fume σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM (δεξιά), (Patel et al., 2015).....	37
Εικόνα 4.8: Σιαγονωτός σπαστήρας-αναπαράσταση λειτουργίας.....	38
Εικόνα 4.9: Ραβδόμυλος-αναπαράσταση λειτουργίας.....	38
Εικόνα 4.10.: Μηχανή επίπλευσης Denver .....	39
Εικόνα 4.11 : Σύστημα διήθησης υπό κενό .....	40
Εικόνα 4.12 : Λειτουργία κυψέλης επίπλευσης.....	41
Εικόνα 4. 13: Κύκλωμα επίπλευσης γαληνίτη και σφαλερίτη .....	42
Εικόνα 4.14: Δείγματα υδραργύρου, θερμοαντιδραστήρας και φασματοφωτόμετρο (αριστερά προς δεξιά). .....	44
Εικόνα 4.15: (αριστερά προς δεξιά) Τιμή COD 0, 400, 800, 1200, 1500 mg/L.....	45

Εικόνα 4.16: Τα μέρη ενός φασματοφωτόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.....	46
---	----

## **Κατάλογος Πινάκων**

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση συλλεκτών, (Σταμπολιάδης, 2006).....	15
Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση ρυθμιστικών αντιδραστηρίων, (Σταμπολιάδης, 2006).....	16
Πίνακας 2.3: Κυριότερα αφριστικά αντιδραστήρια, (Σταμπολιάδης, 2006) .....	17
Πίνακας 3.1: Ρυπογόνα στοιχεία αποβλήτων επίπλευσης .....	22
Πίνακας 3.2 : Σύγκριση μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εμπλουτισμού .....	25
Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση Ι.Τ Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας (Τύπου, 1999) .....	30
Πίνακας 4.2: Ποιοτικά χαρακτηριστικά biochar Sd350 (Komnitsas et al., 2016).....	33
Πίνακας 4.3: Προσρόφιση φαινολών (%) για διάφορες συγκεντρώσεις SD 400 (Komnitsas & Zaharaki, 2016) .....	36
Πίνακας 4.4: Χρόνος επίπλευσης και ποσότητα αντιδραστηρίων για τα τέσσερα στάδια επίπλευσης ..	40
Πίνακας 4.5: Αντιδραστήρια, χρόνος και pH για τα στάδια επίπλευσης γαληνίτη και σφαλερίτη .....	43
Πίνακας 4.6: Αναλογίες δειγμάτων υγρών επίπλευσης .....	44
Πίνακας 5.1: Συγκέντρωση μετάλλων mg/L στα υγρά επίπλευσης μικτών θειούχων.....	47
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα COD υγρών επίπλευσης μαγνησίτη .....	48
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα μετρήσεων COD μικτών θειούχων.....	50

## **Κατάλογος Διαγραμμάτων**

Διάγραμμα 5.1: Απομάκρυνση COD υγρών επίπλευσης μαγνησίτη.....	49
Διάγραμμα 5.2: Απομάκρυνση COD υγρών επίπλευσης μικτών θειούχων .....	51



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία προσδιορίστηκε η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων μαγνησίτη και μικτών θειούχων από δοκιμές επίπλευσης. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης των ρυπογόνων συστατικών που περιέχονται στα υγρά επίπλευσης με τη χρήση διάφορων πρόσθετων. Τα υλικά που εξετάστηκαν είναι η Ιπτάμενη Τέφρα (I.T) Μεγαλόπολης, η Ιπτάμενη Τέφρα (I.T) Πτολεμαΐδας, η silica fume (κόνις διοξειδίου του πυριτίου) και το βιοεξανθράκωμα από πριονίδι (biochar Sd 350). Παράλληλα διερευνήθηκε και ο χρόνος αντίδρασης των πρόσθετων υλικών με τα υγρά επίπλευσης.

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επίπλευσης με μετάλλευμα μαγνησίτη και μικτών θειούχων. Τα υγρά απόβλητα που συλλέχθηκαν, αναμίχθηκαν σε διάφορες αναλογίες με τα πρόσθετα υλικά και προέκυψαν 34 δείγματα. Στα δείγματα εξετάστηκε το οργανικό φορτίο με τη μέτρηση του COD (Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου), σημαντικού περιβαλλοντικού δείκτη για την εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης των αποδεκτών. Τέλος, διαπιστώθηκε σύμφωνα με τα ισχύοντα νομοθετικά όρια τα δείγματα που μπορούν να διατεθούν σε υδάτινο αποδέκτη.



## ABSTRACT

In this diploma thesis the toxicity of magnesite and mixed sulphide wastewater was specified by flotation tests. The purpose of this work is to study the removal of pollutants contained in flotation fluids by using various additives. The materials examined are Megalopolis fly ash, Ptolemaidas fly ash, silica fume and biochar from sawdust (Sd 350). In addition, the reaction time of the additive materials with the flotation fluids was also investigated.

Specifically, flotation tests were performed with magnesite ore and mixed sulphides. The collected wastewater, mixed in various proportions with the additive materials and 34 samples were obtained. Organic load was tested in the samples by measuring the COD (Chemical Oxygen Demand), an important environmental indicator for assessing the level of contamination. Finally, it was determined the samples that can be disposed to a waterway recipient with current legislation.

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μεταλλευτικές δραστηριότητες όπως η εξόρυξη και ο εμπλουτισμός, παράγουν εκτενείς σωρούς στερεών και υγρών αποβλήτων, που απαιτούν επεξεργασία προτού διατεθούν σε χώρους απόθεσης ή υδάτινους αποδέκτες. Η αυξανόμενη μεταλλευτική δραστηριότητα παράγει υγρά απόβλητα πέντε με επτά δισεκατομμυρίων τόνων το χρόνο παγκοσμίως. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται από εναπομείναντα λεπτομερή στερεά, το προστιθέμενο νερό της μεθόδου εμπλουτισμού και τα αντιδραστήρια επεξεργασίας του μεταλλεύματος. Τα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων εξαρτώνται και από το είδος του μεταλλεύματος. Το κόστος διαχείρισης και επεξεργασίας και οι αυστηρότερες νομοθετικές ρυθμίσεις παγκοσμίως τονίζουν την ανάγκη για ανακύκλωση παρά την απόθεση των αποβλήτων.

Η συμβατική μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν μεταλλικά ιόντα είναι η κατακρήμνιση και καθίζηση ως υδροξείδια ή αδιάλυτα άλατα. Η μέθοδος μειονεκτεί λόγω δημιουργίας μεγάλης ποσότητας ιλύος, επαναδιάλυση μετάλλων που έχουν κατακρημνιστεί ως υδροξείδια και αναποτελεσματικότητα χημικής κατακρήμνισης σε υγρά απόβλητα που περιέχουν διαλυμένα μέταλλα. Οι νέες μέθοδοι επεξεργασίας πρέπει να ανταποκρίνονται σε τομείς όπως η ανακύκλωση του επεξεργασμένου νερού στη διαδικασία του εμπλουτισμού, η ανάκτηση ορυκτών από το απόρριμμα και η απομάκρυνση χημικών αντιδραστηρίων. Επιπλέον, η έρευνα νέων μεθόδων έχει στραφεί στη χρήση βιομηχανικών και αγροτικών παραπροϊόντων ως μέσα απομάκρυνσης ρύπων και σταθεροποίησης υγρών αποβλήτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην απομάκρυνση ρύπων υγρών αποβλήτων (τελμάτων) επίπλευσης. Τα τέλματα της επίπλευσης προέρχονται από επίπλευση μεταλλεύματος μαγνησίτη και μικτών θειούχων. Τα υλικά που εξετάστηκαν είναι ιπτάμενες τέφρες διαφορετικής σύστασης, βιοεξανθράκωμα από πριονίδι και silica fume (κόνις διοξειδίου του πυριτίου, microsilica).

## 2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων περιλαμβάνει όλες τις μεθόδους που εφαρμόζονται στο εξορυσσόμενο μέταλλευμα για την αύξηση της περιεκτικότητας στο χρήσιμο συστατικό. Οι κατεργασίες εμπλουτισμού δε μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ορυκτών μόνο αυξάνουν τη συγκέντρωση του χρήσιμου ορυκτού στο τελικό προϊόν, το συμπύκνωμα. Οι κυριότερες μέθοδοι εμπλουτισμού είναι η επίπλευση, ο μαγνητικός διαχωρισμός, ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός με βαρέα διάμεσα και ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός. Η επιτυχία των μεθόδων εμπλουτισμού στηρίζεται στην κατάλληλη προετοιμασία του εξορυσσόμενου μεταλλεύματος.

Το μέταλλευμα μετά την εξόρυξή του υπόκειται σε διεργασίες που αποσκοπούν στη μείωση του μεγέθους των τεμαχίων του. Οι διεργασίες προεμπλουτισμού περιλαμβάνουν τη θραύση και τη λειοτρίβηση. Η θραύση είναι το πρώτο στάδιο διεργασιών εμπλουτισμού, διενεργείται με θραυστήρες σιαγονωτούς, κωνικούς, περιστροφικούς και πραγματοποιείται σε πολλά στάδια ανάλογα με το μέγεθος του θραυσμένου προϊόντος που κυμαίνεται μεταξύ 10mm έως 2mm.

Το επόμενο στάδιο είναι η λειοτρίβηση του μεταλλεύματος για την περαιτέρω μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων του. Η λειοτρίβηση γίνεται εν ξηρώ ή εν υγρώ αναλόγως με τη μέθοδο εμπλουτισμού που θα ακολουθηθεί. Το μέταλλευμα λειοτριβείται σε μύλους με τη βοήθεια χαλύβδινων σφαιρών ή ράβδων. Σε αρκετές περιπτώσεις, η λειοτρίβηση πραγματοποιείται σε δύο στάδια με ραβδόμυλους και σφαιρόμυλους. Το τελικό μέγεθος τεμαχιδίων των διαδικασιών κατάτμησης εξαρτάται από τη μέθοδο εμπλουτισμού. Το μικρότερο μέγεθος τεμαχιδίων συναντάται στον εμπλουτισμό με τη μέθοδο της επίπλευσης.

### 2.2 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ

Η επίπλευση είναι μία μέθοδος εμπλουτισμού μεταλλευμάτων και χαρακτηρίζεται ως η πιο ενδεδειγμένη για την αντιμετώπιση προβλημάτων εμπλουτισμού και διαχωρισμού μεταλλευμάτων. Η μέθοδος της επίπλευσης υπερτερεί

άλλων από οικονομική άποψη διότι επιτρέπει την αξιοποίηση κοιτασμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε χρήσιμα ορυκτά σημαντικής οικονομικής αξίας.

Γενικά, η επίπλευση είναι μέθοδος διαχωρισμού, που εκμεταλλεύεται τη διαφορά των επιφανειακών ιδιοτήτων του μεταλλεύματος και του στείρου. Η μέθοδος στηρίζεται στη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών που μετατρέπουν τις υδρόφιλες επιφάνειες ορισμένων τεμαχιδίων σε υδρόφοβες ευνοώντας την προσκόλληση τους σε φυσαλίδες αέρα που δημιουργούνται στον πολφό. Στη συνέχεια το σύστημα, τεμαχιδίων-φυσαλίδων ανέρχεται στην επιφάνεια του πολφού, διότι το ειδικό βάρος του συστήματος είναι μικρότερο από το ειδικό βάρος του νερού όπου απομακρύνεται με κατάλληλα μέσα. Διαφορετικές μέθοδοι δημιουργίας φυσαλίδων αντιστοιχούν σε διαφορετικές τεχνικές επίπλευσης όπως, (Λαζαρίδης, 1991) :

- Ηλεκτρολυτική
- Διασκορπισμένου αέρα
- Διαλελυμένου αέρα

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας επίπλευση διασκορπισμένου αέρα και συγκεκριμένα επίπλευση αφρού (froth flotation) κατά την οποία οι παραγόμενες φυσαλίδες σχηματίζονται από διαμοιρασμό του διοχετευόμενου αέρα με τη βοήθεια ακροφυσίων και μηχανικού αναδευτήρα. (Εικόνα 2.1).

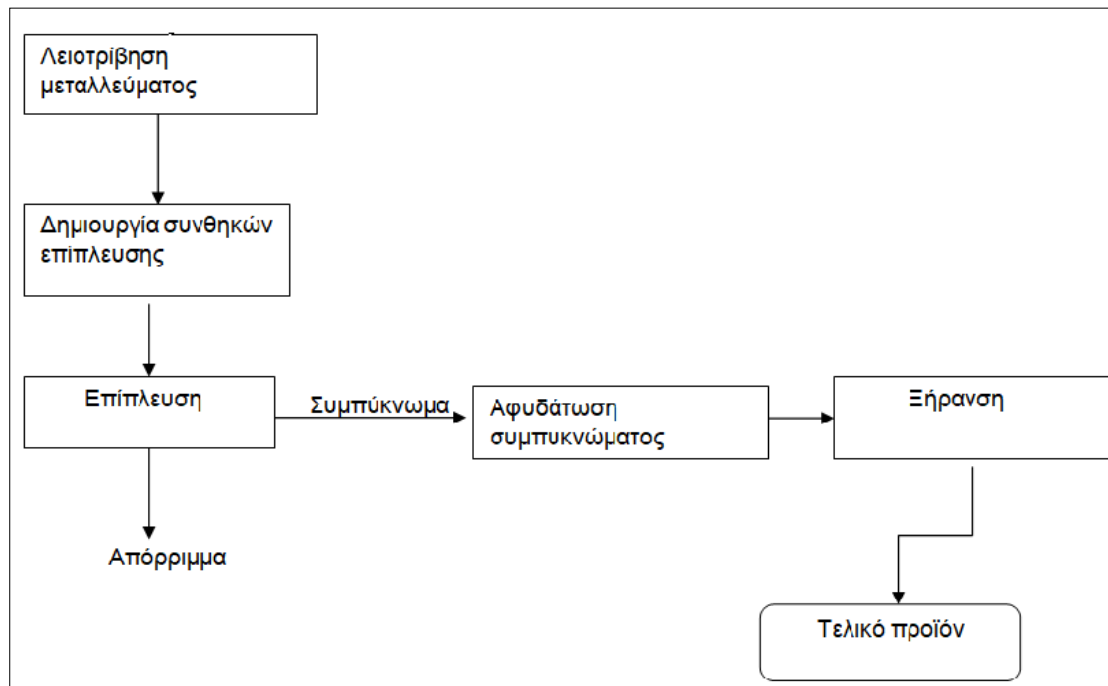


Εικόνα 2 1: Κελί επίπλευσης αφρού εργοστάσιο εμπλουτισμού Ολυμπιάδας (metalleiachalkidiki.gr)

## 2.3 ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

Ο εμπλουτισμός αποτελείται από τα κάτωθι στάδια (Εικόνα 2.2):

- Λειοτριβήση του μεταλλεύματος (grinding)
- Δημιουργία συνθηκών επίπλευσης (conditioning)
- Επίπλευση χρήσιμου ορυκτού (flotation)
- Αφυδάτωση συμπυκνώματος (dewatering) και παραγωγή εμπλουτίσματος



Εικόνα 2.2: Στάδια επίπλευσης

Η λειοτριβήση του μεταλλεύματος δεν αποτελεί στάδιο της επίπλευσης αλλά το μέγεθος των τεμαχιδίων επηρεάζει σημαντικά την επιτυχία της επίπλευσης. Η λειοτριβήση πραγματοποιείται εν υγρώ με ραβδόμυλο ή σφαιρόμυλο. Μία συνήθης εργοστασιακή διάταξη είναι η λειοτριβήση σε δύο στάδια με χρήση ραβδόμυλου σε πρώτο στάδιο, που λειτουργεί σε ανοικτό κύκλωμα και με σφαιρόμυλο σε δεύτερο στάδιο, που λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα.. Βιβλιογραφικά, το μέγιστο μέγεθος κόκκου που μπορεί να ανυψώσει η φυσαλίδα είναι 300μm, ενώ κόκκοι μεγέθους μικρότερου των 5μm δε συμπεριφέρονται εκλεκτικά και σε περιπτώσεις είναι αναγκαία η απομάκρυνση των ψιλών τεμαχιδίων πριν την επίπλευση (desliming) διότι, η παρουσία ψιλών τεμαχιδίων στον πολφό, μειώνει την ταχύτητα της επίπλευσης, ενώ προκαλεί και την καταστολή της όπου χρησιμοποιούνται κατιονικοί συλλέκτες. Γενικά, η υπερλειοτριβήση πρέπει να αποφεύγεται διότι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας των κόκκων οδηγεί σε αύξηση της κατανάλωσης των αντιδραστηρίων με συνέπεια μεγαλύτερο κόστος επίπλευσης.

Το στάδιο της δημιουργίας κατάλληλων συνθηκών επίπλευσης περιλαμβάνει την προσθήκη αντιδραστηρίων και συνδέεται άρρηκτα με την επιτυχία της επίπλευσης. Τα αντιδραστήρια στοχεύουν στη δημιουργία τέτοιων συνθηκών ώστε να μετατραπούν τα τεμαχίδια του ορυκτού προς επίπλευση σε υδρόφοβα ή υδρόφιλα. Η κύρια ποσότητα αντιδραστηρίων προστίθεται στο κελί της επίπλευσης όπου με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα θα αναμιχθούν τα προστιθέμενα αντιδραστήρια με τον πολφό μεταλλεύματος-νερού για συγκεκριμένο χρόνο (στάδιο προοδοποίησης).

Το κύριο στάδιο της διαδικασίας είναι η επίπλευση του χρήσιμου ορυκτού και η παραγωγή συμπυκνώματος. Συγκεκριμένα στην κυψέλη επίπλευσης δημιουργούνται φυσαλίδες με την εισαγωγή αέρα στον πολφό μέσω του μηχανισμού ανάδευσης. Τα υδρόφοβα τεμαχίδια του ορυκτού προσκολλώνται στις φυσαλίδες που δημιουργήθηκαν με αποτέλεσμα τη δημιουργία αφρού. Ο σταθερός αφρός που δημιουργείται αποτελεί το συμπύκνωμα της επίπλευσης, το οποίο απομακρύνεται με μηχανικά μέσα.

Τελικό στάδιο της επίπλευσης είναι η αφυδάτωση του συμπυκνώματος. Το συμπύκνωμα που παράχθηκε θα υποβληθεί σε πύκνωση και διήθηση για να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας. Η τελική μορφή του συμπυκνώματος πραγματοποιείται με την ξήρανσή του σε περιστροφικές καμίνους.

## 2.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΔΡΑΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

Τα αντιδραστήρια της επίπλευσης ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες βάση της δράσης τους, συλλεκτικά, ρυθμιστικά και αφριστικά. Επιπλέον υπάρχει και μία κατηγορία αντιδραστηρίων τα κροκιδωτικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στο στάδιο της αφυδάτωσης του συμπυκνώματος.

### 2.4.1 ΣΥΛΛΕΚΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα συλλεκτικά αντιδραστήρια ή συλλέκτες είναι οργανικά αντιδραστήρια που προσροφώνται στην επιφάνεια των τεμαχιδίων του ορυκτού. Η βασική λειτουργία ενός συλλέκτη είναι να καταστήσει τα τεμαχίδια του ορυκτού υδρόφοβα ώστε να επιτευχθεί ο βέλτιστος εμπλουτισμός του ορυκτού. Η ικανότητα ενός συλλέκτη να προσροφηθεί στο επιθυμητό ορυκτό χωρίς τη συνεπίπλευση στείρων καλείται εκλεκτικότητα και θεωρείται η κυριότερη ιδιότητα για την επιλογή κατάλληλου

συλλέκτη. Οι συλλέκτες κατανέμονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη σύνθεση του μορίου τους:

- Ετεροπολικοί συλλέκτες (ανιονικοί-κατιονικοί), που αποτελούνται από δύο ομάδες την πολική (υδρόφιλη) και τη μη πολική (υδρόφοβη).
- Μη πολικοί συλλέκτες, με σύσταση μόνο μη πολικής ομάδας, είναι αδιάλυτοι στο νερό και χρησιμοποιούνται σε φυσικά υδρόφοβα ορυκτά όπως γαιάνθρακες και θείο. Επιπλέον οι συλλέκτες ταξινομούνται και σε υπο-κατηγορίες και ομάδες ανάλογα της σύστασής τους όπως παρατίθεται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση συλλεκτών, (Σταμπολιάδης, 2006)

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	ΥΠΟ-ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	ΟΜΑΔΕΣ
<b>Ανιονικοί</b>	<i>Οξυδρυλικοί</i>	Άλατα λιπαρών οξέων
		Άλατα αλκυλοθειικών οξέων
		Άλατα θειικών εστέρων των λιπαρών οξέων
		Άλατα θειικών εστέρων των αμινών
		Άλατα των αλκυλοσουλφονικών οξέων
		Δι-αλκυλοσουλφονικά άλατα
	<i>Σουλφυδρυλικοί</i>	Μερκαπτάνες
		Ξανθογονικά άλατα
		Άλατα των αλκυλοθειοκαρβαμιδικών οξέων
		Διθειοφωσφορικά άλατα
<b>Κατιονικοί</b>		Θειοκαρβανιλίδια
		Άλατα των πρωτοταγών αμινών
		Άλατα των δευτεροταγών αμινών
		Άλατα των τριτοταγών αμινών
<b>Μη Ιονικοί</b>		Άλατα των τεταρτοταγών ενώσεων του αμμωνίου
		Διάφορα έλαια

#### 2.4.2 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα ρυθμιστικά αντιδραστήρια (modifiers) χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών επίπλευσης με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της εκλεκτικότητας του συλλέκτη. Η δράση των ρυθμιστικών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την πολυπλοκότητα της σύστασης του κάθε ορυκτού. Τα ρυθμιστικά αντιδραστήρια επηρεάζουν πολλούς παράγοντες κατά την επίπλευση και η επιλογή του κατάλληλου ρυθμιστικού δεν εξαρτάται μόνο από το είδος του ορυκτού αλλά και

από τον τύπο του συλλέκτη και την παρουσία και ποσότητα διαλυτών αλάτων και ψιλών τεμαχιδίων στον πολφό της επίπλευσης. Η ταξινόμηση των ρυθμιστικών αντιδραστηρίων είναι ιδιαίτερα δύσκολη λόγω της πολυδιάστατης δράσης τους ανάλογα το είδος του ορυκτού. Μία τυπική κατηγοριοποίηση σε ομάδες με τα κυριότερα ρυθμιστικά αντιδραστήρια παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2 2: Ταξινόμηση ρυθμιστικών αντιδραστηρίων, (Σταμπολιάδης, 2006)

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	
1.	<b>ΜΕΣΑ ΡΥΘΜΙΣΗΣ PH:</b> ΟΞΕΑ-> $H_2SO_4$ , $HCl$ ΒΑΣΕΙΣ-> $Ca(OH)_2$ , $NaOH$ ΑΛΑΤΑ-> $Na_2CO_3$
2.	<b>ΜΕΣΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ:</b> ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ- > άμυλο, αμυλόζη, δεξτρίνες
3.	<b>ΜΕΣΑ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ:</b> ΑΝΙΟΝΙΚΑ-> $CN$ , $PO_4$ , $CO_3$ , $S$ ΚΑΤΙΟΝΙΚΑ-> $Ba$ , $Ca$ , $Cu$ , $Pb$ , $Zn$ , $Ag$
4.	<b>ΜΕΣΑ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ:</b> ΑΝΙΟΝΙΚΑ-> $CN$ , $CO_3$ , $SO_3$ , $PO_4$ ΚΑΤΙΟΝΙΚΑ-> $Ca$ , $Ba$
5.	<b>ΜΕΣΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ:</b> ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ $NaOH$ $Na_2CO_3$



### 2.4.3 ΑΦΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αφριστικά αντιδραστήρια αποτελούνται από ουδέτερα μόρια και δρουν στη διαδικασία της επίπλευσης βελτιστοποιώντας τη διασπορά του αέρα στον πολφό, σταθεροποιώντας τις φυσαλίδες και δημιουργώντας σταθερό αφρό στην επιφάνεια του κελιού επίπλευσης. Τα αφριστικά είναι διαλυτά στο νερό και αποτελούνται όπως και τα μόρια των συλλεκτών από δύο ομάδες, πολική και μη πολική, γεγονός που προσθέτει στα αφριστικά αντιδραστήρια και συλλεκτικές ιδιότητες. Το καταλληλότερο όμως αφριστικό οφείλει να είναι απαλλαγμένο από συλλεκτικές ιδιότητες και να είναι δραστικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Στον Πίνακα 2.3 παρατίθενται τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.

Πίνακας 2.3: Κυριότερα αφριστικά αντιδραστήρια, (Σταμπολιάδης, 2006)

Αφριστικό μέσο	Χημικός τύπος
Αλειφατικές αλκόλες	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ , $n=3-5$
4-μεθυλο-2-πεντανόλη	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
Δι-ακετο-αλκοόλη	$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO CH}_3$
2-εθυλο-3-εξανόλη	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$
Κυκλικές αλκοόλες	
Πευκέλαιο	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$
Έλαιο ευκαλύπτου	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$
Φαινόλες	
Κρεσόλη	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
Ξυλενόλη	$\text{HOCH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$
Πολυ-προπυλενο-γλυκόλες	$\text{R}(\text{OC}_3\text{H}_6)_n\text{OH}$ , $n=2-5$

## 2.5 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ

Ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ορυκτά της Ελλάδας. Ο μαγνησίτης σχηματίζεται από τη χημική αποσάθρωση του σερπεντίνη ή του ολιβίνη. Από την εκμετάλλευση του μαγνησίτη προκύπτουν τρεις μορφές προϊόντων, ο μαγνησίτης σε φυσική κατάσταση, η καυστική μαγνησία με φρύξη σε θερμοκρασία 800-900 °C και η δίπυρος μαγνησία με φρύξη σε θερμοκρασία πάνω από 1600 °C. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα μαγνησίτη απαντώνται στην Εύβοια και στη Χαλκιδική.

Τα κοιτάσματα μαγνησίτη του Ελληνικού χώρου απαντούν με μορφή φλεβών και τέμνουν πετρώματα των οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Ο σχηματισμός του μαγνησίτη οφείλεται στη χημική εξαλλοίωση βασικών πετρωμάτων που περιέχουν ολιβίνη και πυρόξενους με την επίδραση διάφορων οξυανθρακούχων διαλυμάτων σε πρώτη φάση σε μαγνησίτη και σερπεντίνη και σε δεύτερη από σερπεντίνη σε μαγνησίτη, (Καρανίκα, 1993).

Ο εμπλουτισμός μαγνησίτη πραγματοποιείται με πολλές μεθόδους ανάλογα με τις επικρατούσες αναλογίες, μαγνησίτη και σερπεντίνη του εξορυσσόμενου μεταλλεύματος. Οι συνηθέστερες μέθοδοι εμπλουτισμού είναι ο μαγνητικός διαχωρισμός, η χειροδιαλογή και η επίπλευση. Η επίπλευση μαγνησίτη διαφοροποιείται διότι θα επιπλεύσει ο σερπεντίνης ενώ καταβυθίζεται ο μαγνησίτης. Η αντίστροφη επίπλευση μαγνησίτη μπορεί να παράξει πολύ καθαρό μαγνησίτη με πολύ χαμηλό ποσοστό πυριτικών και πραγματοποιείται με κατιονικούς συλλέκτες σε διάλυμα που περιέχει πετρέλαιο.

Ο κύριος συλλέκτης που χρησιμοποιείται είναι η τεταρτοταγής αμίνη (κατιονικός συλλέκτης) και δρα περιορίζοντας την ενυδάτωση του σερπεντίνη μετατρέποντας τον σε υδρόφοβο. Επιπλέον, το πετρέλαιο, μη πολικό αντιδραστήριο, δρα ως βοηθητικός συλλέκτης στην επίπλευση σερπεντίνη, διαβρέχοντάς τον καλύτερα από το νερό και δημιουργώντας ένα αδιάβροχο στρώμα στην επιφάνεια του σερπεντίνη, περιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την κατανάλωση συλλέκτη (Καρανίκα, 1993). Η προσθήκη αντιδραστηρίων για την αντίστροφη επίπλευση μαγνησίτη ολοκληρώνεται με τη χρήση πευκέλαιου ως αφριστικό. Το πευκέλαιο θεωρείται ιδανικό λόγω υψηλής διαλυτότητας και περιορισμένων συλλεκτικών

ιδιοτήτων. Τέλος, η προσθήκη ρυθμιστικού αντιδραστηρίου δεν είναι απαραίτητη διότι ο σερπεντίνης θα επιπλεύσει σε περιοχή ουδέτερων και αλκαλικών τιμών pH.

## 2.6 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Τα μικτά θειούχα ανήκουν στις οικονομικά σημαντικές ομάδες ορυκτών διότι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μετάλλων όπως μόλυβδος, ψευδάργυρος, χαλκός, άργυρος. Η παραγωγή των μετάλλων προέρχεται από τον εμπλουτισμό του μικτού θειούχου μεταλλεύματος που περιέχει τα χρήσιμα ορυκτά γαληνίτη PbS, σφαλερίτη ZnS και σιδηροπυρίτη FeS<sub>2</sub>. Τα υπόλοιπα ορυκτά που συνιστούν το μέταλλευμα όπως αρσеноπυρίτης, χαλκοπυρίτης, χαλκοσίνης, ροδοχρωσίτης, ασβεστίτης, χαλαζίας, άστριοι κ.ά αποτελούν τα στείρα.

Ο εμπλουτισμός του μεταλλεύματος μικτών θειούχων επιτυγχάνεται μόνο με διαφορετική επίπλευση. Ο όρος διαφορετική επίπλευση αναφέρεται στο διαχωρισμό όμοιων ορυκτών μεταξύ τους και περιλαμβάνει τρεις φάσεις από τις οποίες προκύπτει συμπύκνωμα γαληνίτη, συμπύκνωμα σφαλερίτη και συμπύκνωμα σιδηροπυρίτη (Εικόνα 2.3).

Η πρώτη φάση αφορά την επίπλευση γαληνίτη καταστέλλοντας παράλληλα την επίπλευση σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη. Τα αντιδραστήρια που προστίθενται για την επίπλευση του γαληνίτη είναι:

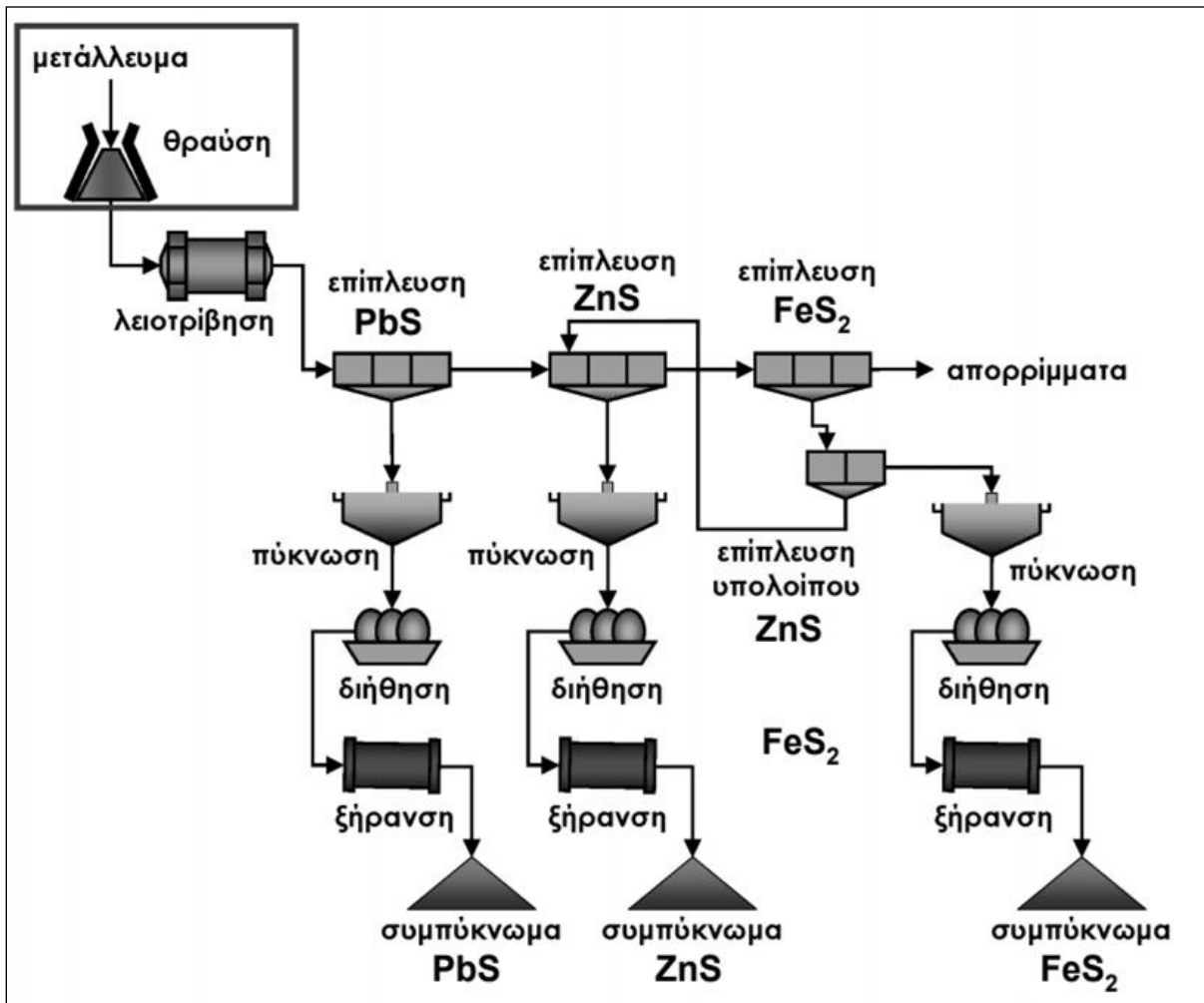
- Ισοπροπυλοξανθογονικό νάτριο (γενική ονομασία xanthate) ως συλλέκτης
- Κυανιούχο νάτριο, ρυθμιστικό αντιδραστήριο για την καταστολή επίπλευσης σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη
- MIBC (Methyl Isobutyl Carbinol), αφριστικό αντιδραστήριο
- Υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub> ως μέσο ρύθμισης του pH στην περιοχή τιμών 8,3-8,4

Η δεύτερη φάση σχετίζεται με την επίπλευση σφαλερίτη και την καταστολή της επίπλευσης σιδηροπυρίτη. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

- Ισοπροπυλοξανθογονικό νάτριο (γενική ονομασία xanthate) ως συλλέκτης
- Θεϊικός χαλκός CuSO<sub>4</sub> ως ρυθμιστικό αντιδραστήριο ενεργοποίησης σφαλερίτη

- MIBC(Methyl Isobutyl Carbinol), αφριστικό αντιδραστήριο
- Υδροξείδιο του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  για καταστολή του σιδηροπυρίτη και αύξηση του pH σε εύρος τιμών 10,4-10,5

Η τρίτη φάση περιλαμβάνει την επίπλευση του σιδηροπυρίτη. Στην παρούσα διπλωματική δεν πραγματοποιήθηκε επίπλευση σιδηροπυρίτη συνεπώς θα συμμετέχει στο απόρριμμα της επίπλευσης μαζί με τα υπόλοιπα στείρα.



Εικόνα 2.3 : Διάγραμμα ροής εργοστασίου-επίπλευση γαληνίτη και σφαλερίτη

### 3.ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΕΛΜΑΤΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

#### 3.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

Ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων στοχεύει στην αύξηση της περιεκτικότητας του χρήσιμου ορυκτού (συμπύκνωμα) αποδεσμεύοντάς το από τα στείρα (απόρριμμα). Η αυξημένη ανάγκη εφαρμογής κατεργασιών εμπλουτισμού οδηγεί και σε εκτενείς σωρούς απορριμμάτων-αποβλήτων που δρουν ζημιογόνα στο οικοσύστημα. Ιδιαίτερα, η επίπλευση ως μέθοδος εμπλουτισμού παράγει τοξικά απόβλητα που απαιτούν ειδικές κατεργασίες απομάκρυνσης επικίνδυνων ενώσεων.

Τα απόβλητα της επίπλευσης παράγονται στο τελικό στάδιο της αφυδάτωσης και λήψης του συμπυκνώματος. Συγκεκριμένα, για την απόληψη του συμπυκνώματος απομακρύνεται το νερό σε παχυντές και σχηματίζεται ένας πυκνός πολφός στερεών. Ο πολφός θα διηθηθεί ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της περιεχόμενης υγρασίας και θα οδηγηθεί για ξήρανση. Η διαδικασία της ξήρανσης αφορά μόνο το συμπύκνωμα ενώ το απόρριμμα της επίπλευσης και το διήθημα φιλτραρίσματος του πολφού, αποβάλλονται σε λεκάνες απορροής. Συγκεκριμένα, το απόρριμμα της επίπλευσης είναι ένας πολφός που συνίσταται από στείρα, το περιεχόμενο νερό της επίπλευσης και τα προστιθέμενα αντιδραστήρια. Το απόρριμμα της επίπλευσης θα υποστεί επεξεργασία προτού αποτεθεί σε λίμνη τελμάτων.

Τα απόβλητα αυτά προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση λόγω των προστιθέμενων επιφανειοδραστικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων που τα απαρτίζουν. Τα απόβλητα επίπλευσης με την απόθεσή τους ως τέλματα ρυπαίνουν το υδάτινο σύστημα και απειλούν την εδαφική σταθερότητα. Περιέχουν βαρέα μέταλλα (μόλυβδο, ψευδάργυρο, χρώμιο, χαλκό, αρσενικό κ.ά), επικίνδυνα ανιόντα (κυανίου, θειικά) και επιβλαβείς οργανικές ενώσεις. Ιδιαίτερα τα θειούχα ορυκτά των αποβλήτων οξειδώνονται με την επίδραση φυσικοχημικών διεργασιών και δημιουργούν όξινα διαλύματα με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ανιόντων και ιόντων βαρέων μετάλλων. Τα διαλύματα που προκύπτουν από τις διεργασίες οξείδωσης αναφέρονται διεθνώς ως όξινη απορροή μεταλλείων (acid mine drainage) και χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλό pH (<3,5) (Κομνίτσας, 2001). Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τα κυριότερα ρυπογόνα συστατικά των αποβλήτων επίπλευσης και την αντίστοιχη περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Πίνακας 3.1: Ρυπογόνα στοιχεία αποβλήτων επίπλευσης

Ρύπος	Περιβαλλοντική επιβάρυνση
<b>Αιωρούμενα στερεά</b>	Ανάπτυξη συσσωμάτων ιλύος και δημιουργία αναερόβιων συνθηκών σε υδάτινο αποδέκτη
<b>Βιοαποικοδομήσιμα οργανικά</b>	Η βιολογική αποικοδόμηση οδηγεί στην ελάττωση φυσικών πηγών οξυγόνου και δημιουργία σηπτικών συνθηκών
<b>Ρύποι προτεραιότητας</b>	Οργανικά και ανόργανα συστατικά με αυξημένη οξεία τοξικότητα
<b>Βαρέα μέταλλα</b>	Τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις και κίνδυνος βιοσυσσώρευσης

### 3.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

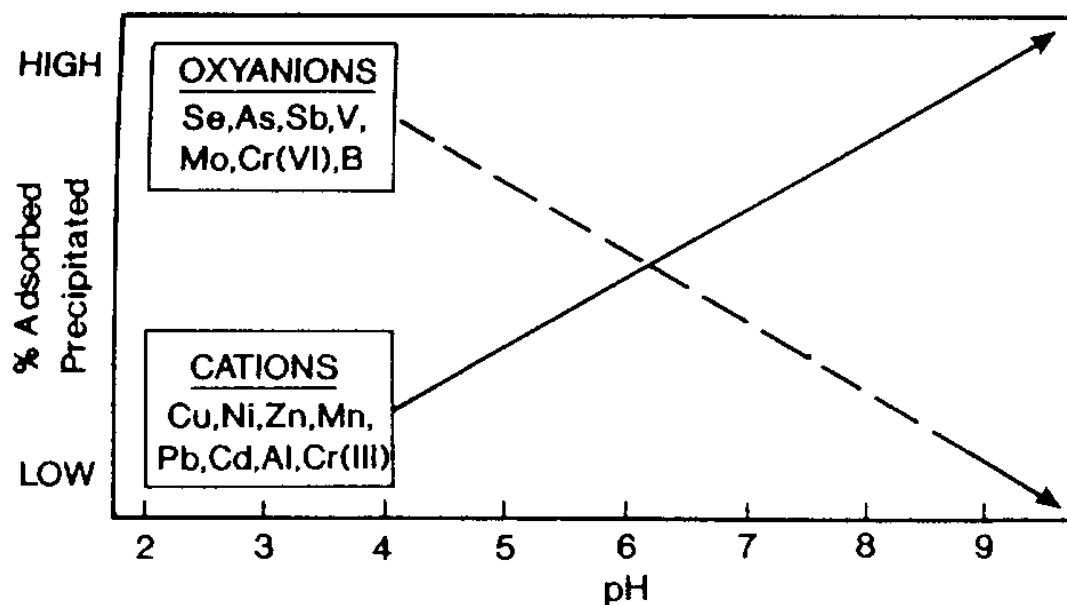
Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του γήινου φλοιού και περιλαμβάνουν στοιχεία με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου όπως μόλυβδος, ψευδάργυρος, χρώμιο, νικέλιο, χαλκός, κάδμιο, αρσενικό, υδράργυρος κ.ά. Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα διότι δεν αποδομούνται με φυσικές διεργασίες αλλά παραμένουν στο περιβάλλον αυξάνοντας τη μέση συγκέντρωση στο οικοσύστημα.

Η επικινδυνότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από (Wang&Chen, 2006)

- Το είδος των μετάλλων, ορισμένα από τα οποία είναι τοξικά και σε χαμηλές συγκεντρώσεις
- Τη διάρκεια της τοξικής επίδρασής τους στο περιβάλλον
- Την τάση να βιοσυσσωρεύονται και να δεσμεύονται από μικροοργανισμούς

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων εμπλουτισμού κρίνεται απαραίτητη διότι με την απόθεσή τους σε λίμνες τελμάτων, τα βαρέα μέταλλα ακολουθούν φυσικές περιβαλλοντικές διόδους. Η φυσική μεταφορά των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον εξαρτάται από πλήθος παραγόντων με κυριότερους το pH και τη μορφή του μετάλλου. Η διαλυτότητα των μετάλλων μεταβάλλεται ανάλογα με το pH (Εικόνα

3.1). Τα μέταλλα στα υγρά απόβλητα βρίσκονται σε διαλυτή ή αδιάλυτη μορφή. Διαλυτή μορφή εμφανίζουν όταν είναι ελεύθερα ή προσκολλημένα σε διαλυτές οργανικές ενώσεις και αδιάλυτη όταν είναι ενωμένα σε αιωρούμενα στερεά. Τα αδιάλυτα συσσωματώματα βαρέων μετάλλων και στερεών απομακρύνονται πιο εύκολα με καταβύθιση ή δέσμευσή τους.

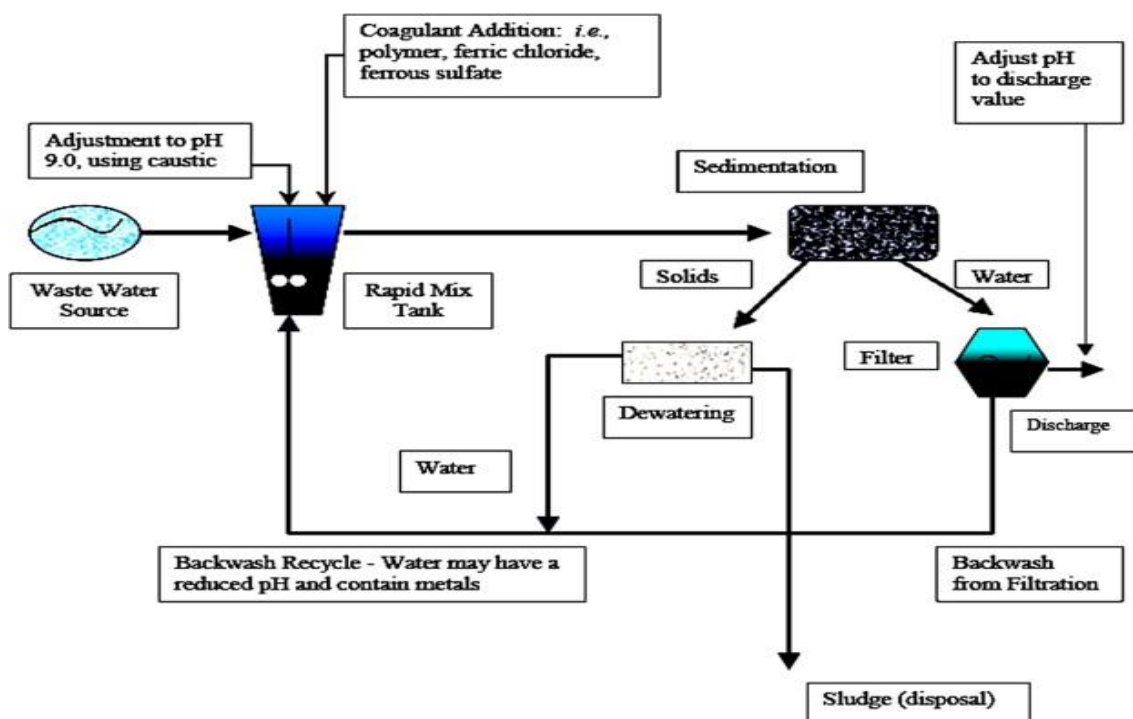


Εικόνα 3.1: Διαλυτότητα μετάλλων με την επίδραση του pH (Van der Sloot, 1991)

Ειδικά, βαρέα μέταλλα που βρίσκονται σε τέλματα μεταναστεύουν σε γειτονικά περιβάλλοντα με διαλυτή ή αδιάλυτη μορφή και συσσωρεύονται σε υπερβολικές ποσότητες σε εδάφη και ιζήματα. Η ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον, όχι μόνο λόγω τοξικής επιρροής σε μικροοργανισμούς, φυτά και ζώα αλλά και συσσώρευσης στα συστατικά του εδάφους. Η επίδραση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη μπορεί να αποβεί καταστροφική σε ζωντανούς μικροοργανισμούς, αντικαθιστώντας μεταλλικά ιόντα, εμποδίζοντας ζωτικές λειτουργικές ομάδες και σε ορισμένες περιπτώσεις εμποδίζοντας την αναπνοή του εδάφους. Τα βαρέα μέταλλα εισχωρούν στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα μέσω πρόσληψης τους από φυτά. Το εκτεταμένο ριζικό σύστημα των φυτών και η ικανότητά του να απορροφά ιοντικές ενώσεις ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, εντείνουν την απορρόφηση των μετάλλων από τα εδάφη στα φυτά (Azhari et al., 2017).

### 3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

Οι μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εμπλουτισμού ποικίλλουν και εξαρτώνται όχι μόνο από την ικανότητα απομάκρυνσης ρυπαντικών στοιχείων αλλά και από το κόστος επεξεργασίας. Η συνηθέστερη μέθοδος αφορά τη χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου (υδράσβεστο) για την καταβύθιση των μεταλλικών κατιόντων με τη μορφή υδροξειδίων των μετάλλων. Παράλληλα πραγματοποιείται και ρύθμιση του pH σε αλκαλικές τιμές (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με καταβύθιση μετάλλων (Wang et al., 2004)

Η ευρεία εφαρμογή της μεθόδου πραγματοποιείται λόγω διαθεσιμότητας και χαμηλού κόστους των αντιδραστηρίων καταβύθισης (υδράσβεστος) στις περισσότερες χώρες (Mirbagheri & Hosseini, 2004). Επιπλέον, η κατακρήμνιση των μετάλλων με υδράσβεστο είναι μια ασφαλής μέθοδος βιομηχανικής κλίμακας που δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό. Όμως, για να είναι επιτρεπτή η διάθεση των υγρών αποβλήτων σε υδάτινο αποδέκτη με τη χρήση χημικής κατακρήμνισης απαιτείται μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων. Επιπλέον, μειονεκτεί λόγω αργής κατακρήμνισης



των μετάλλων και παραγωγής εκτεταμένης ποσότητας ιλύος που χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας και η απόθεσή της μακροπρόθεσμα, επιδρά ζημιογόνα στο περιβάλλον.

Η θέσπιση αυστηρότερων περιβαλλοντικών προτύπων οδήγησε στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εμπλουτισμού με το μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο και ιδανικά την ανακύκλωση του νερού στην παραγωγική διαδικασία. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι η ιοντοεναλλαγή, η ηλεκτρανάκτηση, η διήθηση με μεμβράνες, η ρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Παρόλο που οι μέθοδοι αυτές επιτυγχάνουν την απομάκρυνση των ρυπαντικών στοιχείων, δεν εφαρμόζονται ευρέως λόγω υψηλού κόστους εγκατάστασης και λειτουργίας. Ο Πίνακας 3.2 παραθέτει χαρακτηριστικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 3. 2 : Σύγκριση μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εμπλουτισμού

Τεχνικές επεξεργασίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<b>Διήθηση με μεμβράνη</b>	Υψηλή απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	Ακριβή, σύνθετη, ρύπανση μεμβράνης
<b>Ιοντοεναλλαγή</b>	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων , αμμωνιακών ιόντων, διαλυμένων στερεών	Απομάκρυνση συγκεκριμένων μεταλλικών ιόντων
<b>Ηλεκτρανάκτηση</b>	Χαμηλή χρήση χημικών, απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων	Υψηλό κόστος λειτουργίας και αρχικής επένδυσης
<b>Προσρόφηση</b>	Υψηλή απομάκρυνση ρύπων, μικρή παραγωγή ιλύος, εύκολος χειρισμός	Εκρόφηση
<b>Φωτοκατάλυση</b>	Μείωση μεταλλικών ιόντων και οργανικών ρύπων	Μεγάλη διάρκεια επεξεργασίας

Ένας τομέας με έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία είναι η απομάκρυνση ρύπων με βιομηχανικά και αγροτικά παρα-προϊόντα. Η επεξεργασία πραγματοποιείται με χρήση προσροφητικών μέσων χαμηλού κόστους και χωρίς οικονομική σημασία. Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι η ρόφηση δηλαδή η συγκράτηση ουσιών στην επιφάνεια των χρησιμοποιούμενων μέσων. Η ρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ο ρυπαντής μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού και συγκρατείται μέσω χημικών ή φυσικών

αλληλεπιδράσεων. Οι διεργασίες αυτές είναι η προσρόφηση, η ιοντοεναλλαγή, η συμπλοκοποίηση και η επιφανειακή καθίζηση (Barakat, 2011). Τα κυριότερα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι η ιπτάμενη τέφρα, διάφορες μορφές διοξειδίου πυριτίου και αγροτικά παρα-προϊόντα όπως κελύφη φυστικιών, πριονίδι, φλούδες πατάτας κ.ά. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν ενισχυμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, πορώδη δομή και διάφορες λειτουργικές ομάδες που δεσμεύουν μέταλλα, οργανικούς και ανόργανους ρύπους στην επιφάνειά τους. Η διαδικασία που χρησιμοποιεί αγροτικά παρα-προϊόντα ως προσροφητικά μέσα καλείται βιο-ρόφηση και είναι ένα είδος ρόφησης που περιλαμβάνει ένα προσροφητικό μέσο και το προσροφούμενο υγρό (Femina et al., 2017). Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία ρόφησης και απομάκρυνσης ρύπων είναι το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής και η ποσότητα του προσροφητικού μέσου.

### 3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

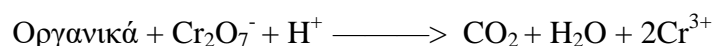
Τα κύρια ρυπαντικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων εμπλουτισμού που πρέπει να προσδιοριστούν είναι το οργανικό ρυπαντικό φορτίο μετρούμενο ως BOD ή COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυτά ανόργανα στερεά, τοξικές ενώσεις όπως βαρέα μέταλλα και το pH. Τα χαρακτηριστικά αυτά των αποβλήτων πρέπει να προσδιοριστούν και να απομακρυνθούν ανάλογα με την ισχύουσα νομοθεσία προτού διατεθούν σε κάποιο αποδέκτη.

Το οργανικό ρυπαντικό φορτίο αποτελεί συνήθως το κύριο ρυπαντικό φορτίο ενός αποβλήτου και η μέτρηση του πραγματοποιείται με το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Και οι δύο δείκτες προσδιορίζουν την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Το BOD όμως απαιτεί μικροοργανισμούς για την οξείδωση της οργανικής ύλης, συνεπώς η μέτρηση του COD υπερτερεί στα απόβλητα εμπλουτισμού διότι περιέχουν τοξικές ενώσεις, οι οποίες θανατώνουν τους μικροοργανισμούς και αποτρέπουν τη μέτρηση του BOD. Επιπλέον, η μέτρηση του COD πλεονεκτεί έναντι του BOD διότι οξειδώνει οργανικές ουσίες που δεν οξειδώνονται βιολογικά αλλά μόνο χημικά, οξειδώνοντας παράλληλα ανόργανες και τοξικές οργανικές ενώσεις.

Συγκεκριμένα, το COD είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό και παρέχει μια εκτίμηση της βιολογικής αποδόμησης ενός αποβλήτου. Η οξείδωση γίνεται παρουσία ισχυρού χημικού οξειδωτικού μέσου σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι :

- Διχρωμικό κάλιο  $K_2Cr_2O_7$  ως οξειδωτικό μέσο.
- Θεϊικός άργυρος  $Ag_2SO_4$  ως καταλύτης της αντίδρασης ενώ επιταχύνει και την οξείδωση αλειφατικών ενώσεων
- Θεϊικός υδράργυρος  $HgSO_4$  για τη δέσμευση ιόντων χλωρίου, βαρίου και ιωδίου
- Θεϊικό οξύ  $H_2SO_4$  για μείωση του pH

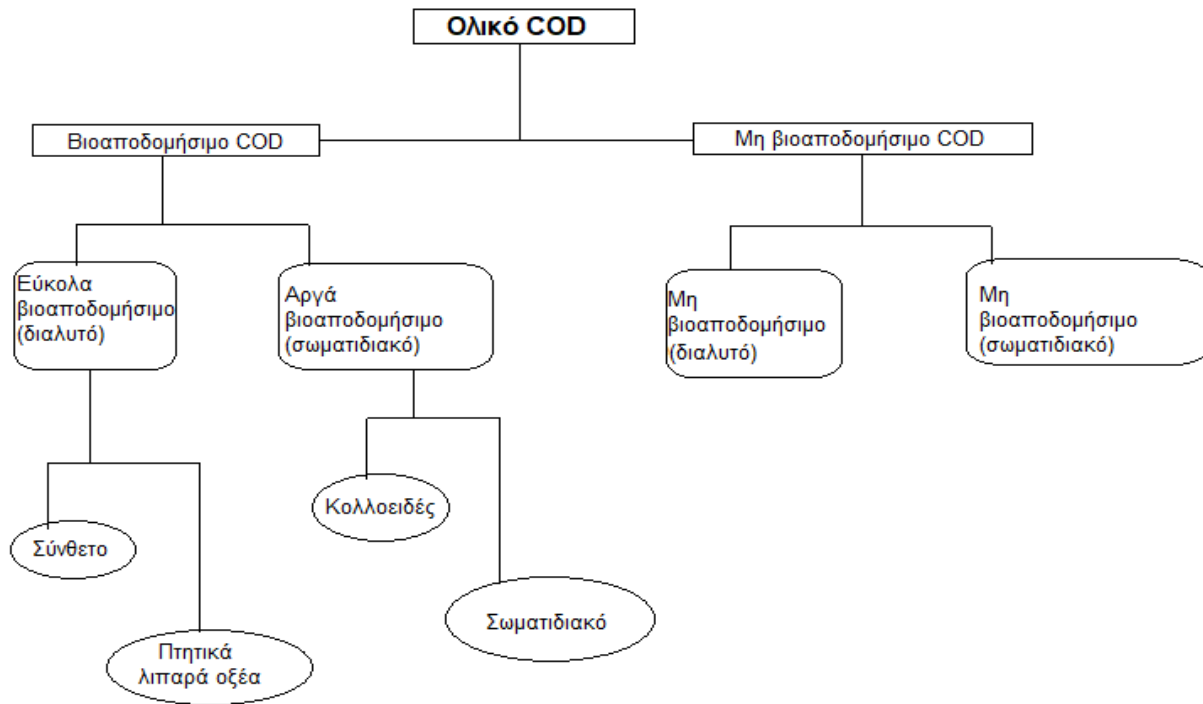
Η οργανική ύλη ανάγει ένα μέρος διχρωμικού καλίου και η τιμή του COD προσδιορίζεται από την αρχική και τελική συγκέντρωση οξειδωτικού με τη φωτομετρική μέθοδο. Η αντίδραση της οργανικής ύλης είναι η κάτωθι:



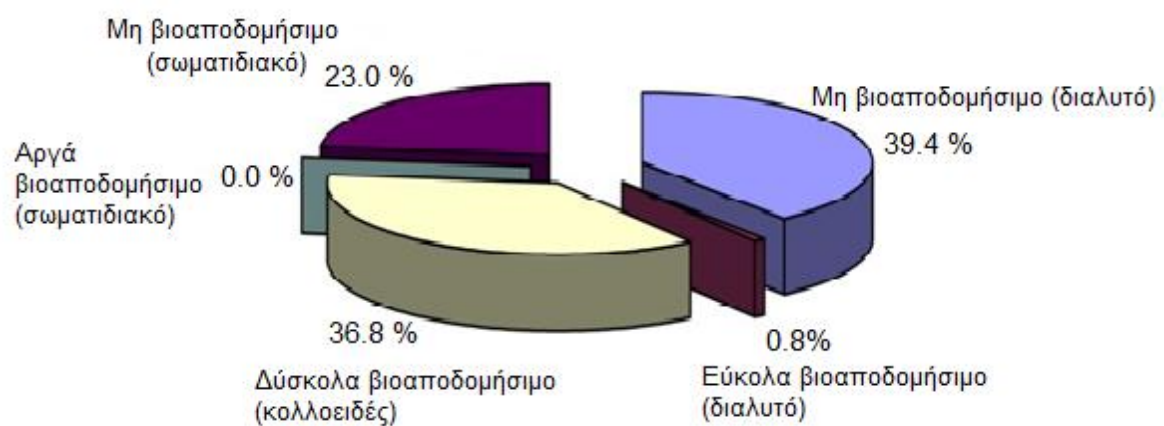
Η τιμή του COD θα προκύψει από μέτρηση του φωτόμετρου σε mg  $O_2/L$ . Υψηλή τιμή COD φανερώνει την ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης οργανικών, ανόργανων και τοξικών ουσιών και μικρής ποσότητας οξυγόνου με αποτέλεσμα τη ρύπανση του εκάστοτε υδάτινου αποδέκτη. Η ελληνική νομοθεσία για διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικό υδάτινο αποδέκτη σύμφωνα με το ΦΕΚ 160/Α/16-10-86 και την απόφαση Αριθμ. 30/οικ. 2885 καθορίζει ανώτατο επιτρεπτό όριο COD 160 mg/L.

Καθώς αναπτύσσονται νέες μέθοδοι επεξεργασίας για τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα αυξάνεται η ανάγκη μείωσης του COD. Το ολικό COD διαχωρίζεται ανάλογα με τις βιοαποδομήσιμες ή μη ενώσεις που περιέχονται (Εικόνα 3.3). Τα κυριότερα κλάσματα που συνιστούν το COD είναι το διαλυτό και το σωματιδιακό. Σαφής διαχωρισμός των δύο αυτών κλασμάτων δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, υπάρχουν όμως τεχνικές όπως η διήθηση και η καθίζηση αιωρούμενων στερεών που προσδιορίζουν την περιεκτικότητα του υγρού αποβλήτου σε διαλυτό COD και σωματιδιακό COD (Metcalf & Eddy, 2006). Στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα το

μεγαλύτερο ποσοστό κλασμάτων COD αφορούν μη βιοαποδομήσιμες ενώσεις (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.3: Διαχωρισμός COD (Metcalf & Eddy, 2006)



Εικόνα 3.4: Κατανομή κλασμάτων COD σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα (Fall et al., 2012)

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

#### 4.1.1 ΠΙΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα λεπτόκοκκο υλικό το οποίο παράγεται ως υπόλειμμα από την καύση του λιγνίτη, στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, και εισέρχεται στο ρεύμα της καπνοδόχου. Η ιπτάμενη τέφρα σε παγκόσμιο επίπεδο χρησιμοποιείται:

- Στην παραγωγή τσιμέντου, στα τσιμεντοπροϊόντα και στο σκυρόδεμα
- Στην κατασκευή κεραμικών και δομικών στοιχείων
- Στην οδοποιία ως υλικό βάσης ή υπόβασης, είτε ως πρόσθετο στον ασφαλτοτάπητα
- Στη μεταλλουργία για ανάκτηση μετάλλων
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην αποκατάσταση εδαφών

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από τη σύσταση του λιγνίτη και από τη θερμοκρασία της καύσης. Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα αργίλο-πυριτικό υλικό και απαρτίζεται από ποικίλες ορυκτολογικές φάσεις όπως χαλαζία, μουλίτη, οξειδία σιδήρου και αργιλοπυριτικές ενώσεις. Στη χημική της σύσταση κυριαρχούν στοιχεία όπως αργίλιο, πυρίτιο, σίδηρος, ασβέστιο, κάλιο και νάτριο. Τα στοιχεία αυτά δεν είναι τοξικά, οι τέφρες όμως περιέχουν στη σύστασή τους πτητικά ιχνοστοιχεία όπως κάδμιο, αρσενικό, χρώμιο, βόριο κ.ά τα οποία θεωρούνται τοξικά και σε μικρές συγκεντρώσεις. Οι τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία προέρχονται από τους σταθμούς Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας (Εικόνα 4.1) και η χημική τους σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.



Εικόνα 4.1: Ι.Τ Μεγαλόπολης (αριστερά) και Ι.Τ Πτολεμαΐδας (δεξιά)

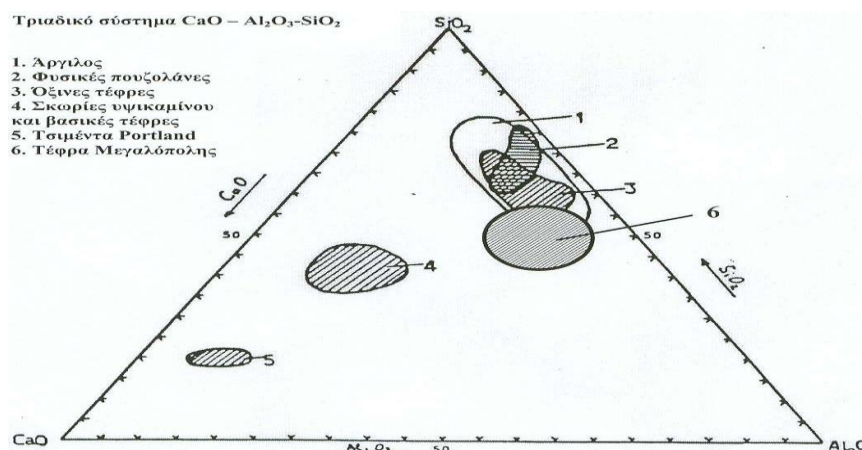
Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση Ι.Τ Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας (Τύπου, 1999)

Οξειδία	Ι.Τ Μεγαλόπολης (%)	Ι.Τ Πτολεμαΐδας (%)
SiO <sub>2</sub>	40 - 45	25 - 35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 - 20	15 - 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 8	5 - 7
CaO	12 - 15 (ελεύθ. 0)	30 - 35 (ελεύθ. 10 - 15)
MgO	≈ 2	≈ 3
SO <sub>3</sub>	1.5 - 2.5	4 - 8
K <sub>2</sub> O	1.5 - 2.0	1.0
Na <sub>2</sub> O	≈ 0.5	0.6 - 0.8
TiO <sub>2</sub>	≈ 0.8	≈ 0.5
Απώλεια πύρωσης	2	5
Αδιάλυτο υπόλειμμα	45	20

Η κατηγοριοποίηση των τεφρών πραγματοποιείται βάση της χημικής τους σύστασης από την τιμή του λόγου CaO/SiO<sub>2</sub>. Συνεπώς, οι τέφρες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- Τέφρες βασικές ή υψηλής ασβέστου με συντελεστή  $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$
- Τέφρες όξινης ή χαμηλής ασβέστου με συντελεστή  $\text{CaO/SiO}_2 \leq 0.3$

Με δεδομένα αυτά, η Ι.Τ Μεγαλόπολης είναι όξινη με συντελεστή  $\text{CaO/SiO}_2 = 0.25-0.38$  και η Ι.Τ Πτολεμαΐδας είναι βασική με συντελεστή  $\text{CaO/SiO}_2 = 0.86-1.4$ . Στο τριαδικό σύστημα  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ , η Ι.Τ Μεγαλόπολης πλησιάζει την περιοχή των φυσικών ποζολάνων ενώ η Ι.Τ Πτολεμαΐδας βρίσκεται στην περιοχή των τσιμέντων (Εικόνα 4.2)



Εικόνα 4.2: Τριαδικό διάγραμμα  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$

Η ιπτάμενη τέφρα λόγω του μικρού μεγέθους σωματιδίων, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή υδατοχωρητικότητα, εξετάζεται ως μέσο απομάκρυνσης ρύπων. Τα χαρακτηριστικά της επιτρέπουν την ικανότητα να προσροφά και να συγκρατεί στοιχεία. Όπως αναφέρθηκε, οι τέφρες φέρουν ποζολανικές ιδιότητες ή ιδιότητες παραπλήσιες του τσιμέντου γεγονός που επιτρέπει τη μορφοποίησή τους σε pellets για την εύκολη διαχείριση των υγρών αποβλήτων. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας για απομάκρυνση ρύπων διαρκώς αυξάνεται λόγω αποτελεσματικότητας και παρουσίας πυριτικών και αργιλικών ενώσεων. Η χρήση και μελέτη της τέφρας έχει επικεντρωθεί στην προσρόφηση τοξικών μετάλλων. Ο μηχανισμός που κυριαρχεί είναι η ρόφηση των μεταλλικών ιόντων των υγρών αποβλήτων στις ενεργές θέσεις της τέφρας. Χαρακτηριστικά έχει επιτευχθεί απομάκρυνση ιόντων μολύβδου και χαλκού (Allinor, 2007) και μολύβδου και υδραργύρου σε υδατικό διάλυμα (Kuncoro & Fahmi, 2014).

#### 4.1.2 ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (biochar)

Το βιοεξανθράκωμα είναι το στερεό προϊόν από την πυρόλυση της βιομάζας σε περιορισμένη ή απουσία οξυγόνου ατμόσφαιρα. Είναι ένα πορώδες υλικό πλούσιο

σε ενεργό άνθρακα με βελτιωμένες ιδιότητες και σταθερότητα σε σχέση με το αρχικό υλικό. Οι φυσικομηχανικές του ιδιότητες συνδέονται άρρηκτα με το αρχικό υλικό, το χρόνο και τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, ένα σημαντικό μέρος της βιομάζας μετατρέπεται σε πτητικές ενώσεις δημιουργώντας διάκενα και ρωγμές στο αρχικό υλικό με αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας. Η αργή πυρόλυση, σε χαμηλές ως μέτριες θερμοκρασίες (350-650°C) με περιορισμένη παρουσία οξυγόνου, πλεονεκτεί για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος αυξημένης περιεκτικότητας σε άνθρακα (Kookana, 2011).

Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος μπορεί να προέρχεται από αγροτικές καλλιέργειες (καλαμπόκι, σιτηρά, ελαιοκράμβη), από αγροτικά παραπροϊόντα και απόβλητα (άχυρο, φλοιό ρυζιού, φλούδες πατάτας, πριονίδι, κελύφη φυσιτικών, λυματολάσπη). Το βιοεξανθράκωμα (Sd350) που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε από πριονίδι (sawdust) προερχόμενο από ξυλουργείο του Ν. Χανίων. Το αρχικό ακατέργαστο υλικό ξηράνθηκε σε φούρνο για 24 ώρες για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας. Στη συνέχεια ακολούθησε αργή πυρόλυση στους 350° C για 60 λεπτά σε αδρανή ατμόσφαιρα, με διοχέτευση αέριου αζώτου (Εικόνα 4.3). Το βιοεξανθράκωμα που παράχθηκε λειοτριβήθηκε με χρήση μύλου, αναλύθηκαν τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά και διαπιστώθηκε μέγεθος κόκκων μικρότερο από 100  $\mu\text{m}$  (Komnitsas et al., 2016), (Πίνακας 4.2).



Εικόνα 4.3 : Πριονίδι (αριστερά) και βιοεξανθράκωμα Sd 350 (δεξιά)



Πίνακας 4.2: Ποιοτικά χαρακτηριστικά biochar Sd350 (Komnitsas et al., 2016)

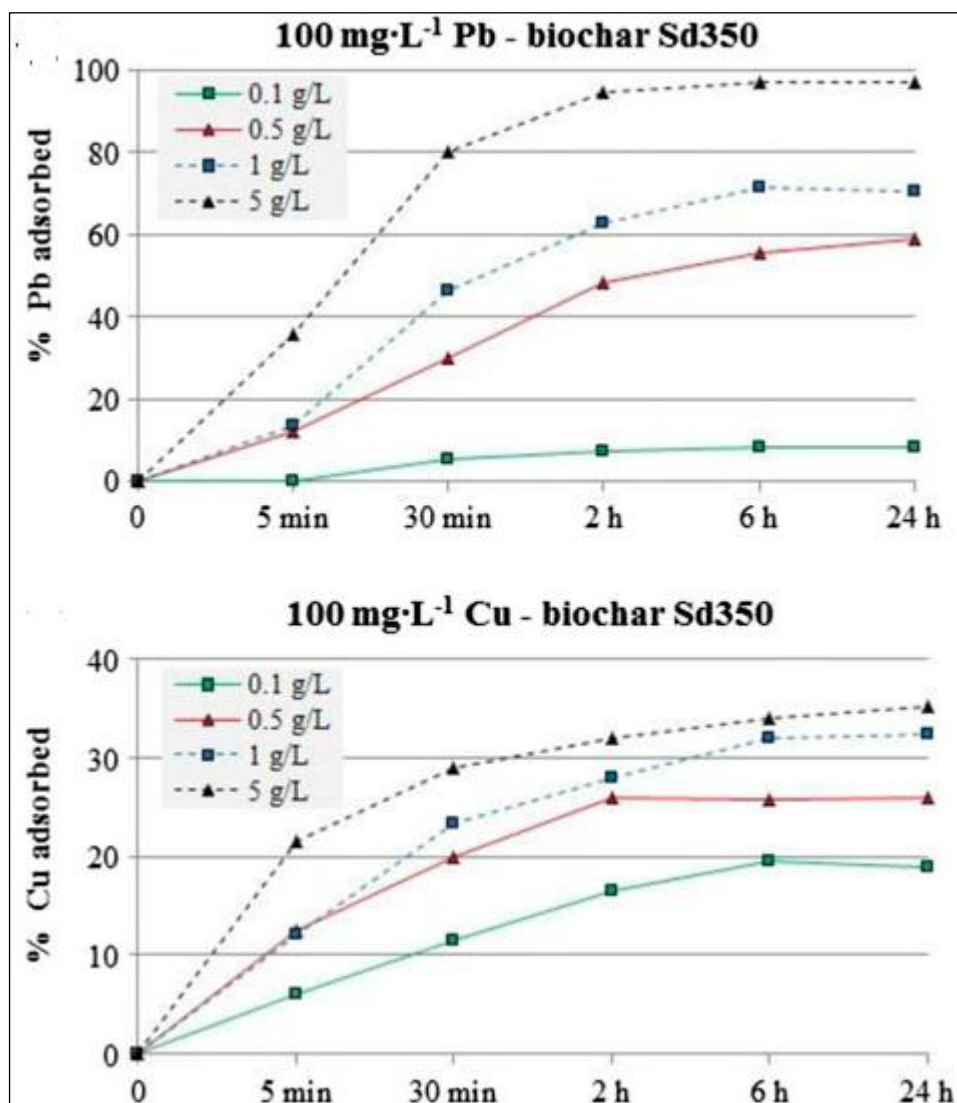
Ποιοτικά χαρακτηριστικά	Sd 350
Απόδοση εξανθρακώματος (%)	30.6
pH	3.8
Ηλεκτρική αγωγιμότητα mS/cm	0.20
Πτητικές ουσίες %	42.9
Εξανθράκωμα %	57.13
Ειδική επιφάνεια m <sup>2</sup> /g	2.6
% C	63.2
% H	2.09
% N	0.32
% O	34.39

Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος και ιδιαίτερα η πορώδης δομή του, το καθιστούν ικανό για την αντιμετώπιση της ρύπανσης σε εδάφη και ύδατα. Η εφαρμογή του ως εδαφοβελτιωτικό και ως προσροφητή για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων σε απόβλητα, αποτελούν τις κύριες χρήσεις του.

Συγκεκριμένα, το βιοεξανθράκωμα είναι ένα πορώδες υλικό πλούσιο σε οργανικό άνθρακα. Οι ιδιότητες του μοιάζουν αρκετά με τον ενεργό άνθρακα, που είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος για την προσρόφηση ρύπων (Ahmad et al., 2014). Η διαφορά τους έγκειται στη χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης του βιοεξανθρακώματος και στην έλλειψη περαιτέρω χημικής ή θερμικής επεξεργασίας μετά την πυρόλυση όπως υφίσταται ο ενεργός άνθρακας. Επιπλέον, το βιοεξανθράκωμα δεν ανθρακοποιείται πλήρως συνεπώς παραμένουν ομάδες (καρβοξυλικές, υδροξυλικές, φαινολικές), που δεσμεύουν οργανικούς ρύπους του εδάφους. Τα χαρακτηριστικά αυτά προσδίδουν στο βιοεξανθράκωμα την ικανότητα απομάκρυνσης ανόργανων και οργανικών ρύπων.

Η χρήση του βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων και ιδιαίτερα βαρέων μετάλλων έχει μελετηθεί διότι αποτελεί ένα χαμηλού κόστους υλικό. Η ικανότητα του στην ρόφηση βαρέων μετάλλων εστιάζει στην ακινητοποίηση των μεταλλικών κατιόντων. Το βιοεξανθράκωμα (Sd350), έχει μελετηθεί για την

προσρόφηση μολύβδου και χαλκού, όπου έχει παρατηρηθεί απομάκρυνση 97% και 35% αντίστοιχα. Η ροφητική του ικανότητα εξαρτάται από την ποσότητα του βιοεξανθρακώματος (Sd350) που θα χρησιμοποιηθεί και από το χρόνο επίδρασης (Komnitsas et al., 2014), (Εικόνα 4.4).

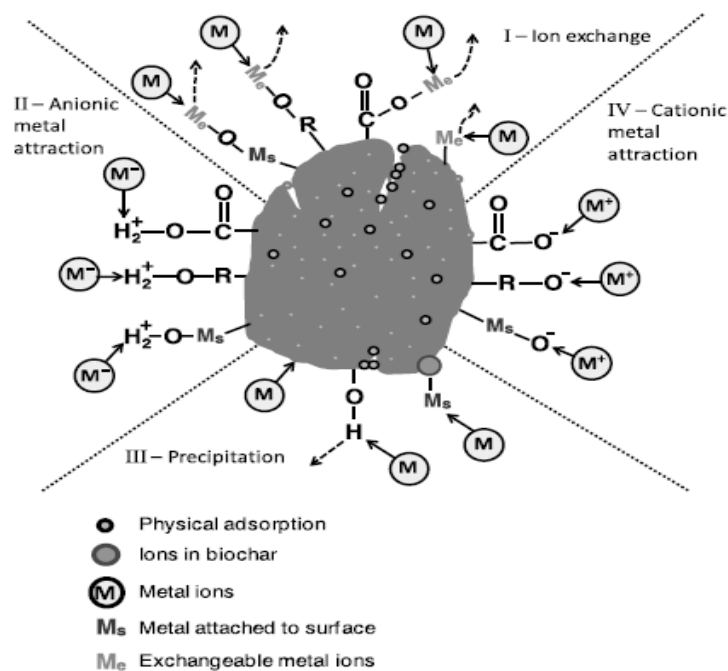


Εικόνα 4.4: Διάγραμμα προσρόφησης Pb και Cu για διάφορες συγκεντρώσεις biochar (Komnitsas et al., 2014)

Οι μηχανισμοί που δρουν για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το βιοεξανθράκωμα στα ύδατα είναι (Mohan et al., 2014), (Εικόνα 4.5):

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ βαρέων μετάλλων και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες.
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες.
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές υδροξυλικές ομάδες.
- Επιφανειακή κατακρήμνιση.

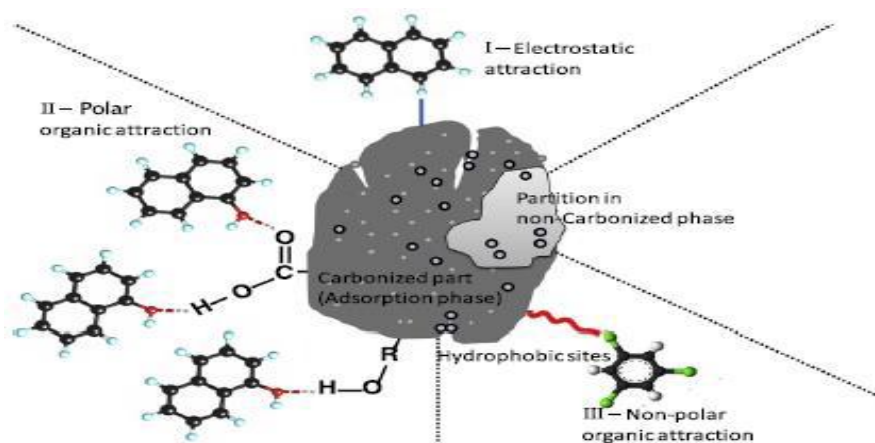


Εικόνα 4.5: Μηχανισμοί απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με biochar (Ahmad et al., 2014):

Επιπλέον η χρήση του βιοεξανθρακώματος μπορεί να επεκταθεί και για την προσρόφηση οργανικών ρύπων. Οι οργανικοί ρύποι δημιουργούν προβλήματα τοξικότητας στο οικοσύστημα συνεπώς η χρήση ενός φθηνού υλικού κρίνεται αναγκαία. Οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται η απομάκρυνση οργανικών ρύπων είναι οι εξής (Inyang et al., 2015), (Εικόνα 4.6):

- Μηχανισμοί πλήρωσης πόρων (pore - filling mechanisms).
- Διαμερισμός (partitioning).
- Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (hydrophobic interactions).

- Αρωματικές και κατιοντικές -  $\pi$  αλληλεπιδράσεις (aromatic + cation -  $\pi$  interactions).
- Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (electrostatic interactions).
- Δεσμοί υδρογόνου (hydrogen bonding).



Εικόνα 4.6: Μηχανισμοί απομάκρυνσης οργανικών ρύπων (Ahmad et al., 2014):

Το βιοεξανθράκωμα (Sd350) δεν έχει ερευνηθεί περαιτέρω για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων αλλά μελετήθηκε βιοεξανθράκωμα Sd με πυρόλυση στους 400 ° C, όπου διαπιστώθηκε η απομάκρυνση φαινολών με υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρείται, όπως και στους ανόργανους ρύπους για συγκέντρωση βιοεξανθρακώματος 5 g/L (Komnitsas & Zaharaki, 2016) (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4. 3: Προσρόφηση φαινολών (%) για διάφορες συγκεντρώσεις SD 400 (Komnitsas & Zaharaki, 2016)

Συγκέντρωση SD 400 (g/L)	Προσρόφηση φαινολών %
<b>0,5</b>	<b>9.9</b>
<b>1</b>	<b>20.2</b>
<b>2</b>	<b>25.8</b>
<b>5</b>	<b>31.8</b>

#### 4.1.3 SILICA FUME

Η Silica fume είναι σκόνη άμορφου διοξειδίου του πυριτίου πολύ υψηλής καθαρότητας με συγκέντρωση προσμίξεων λιγότερο από 100 ppm. Παράγεται με πυρόλυση του τετραχλωριούχου πυριτίου παρουσία οξυγόνου και υδρογόνου. Έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια 370-420 m<sup>2</sup>/g και pH 3.8-4.3. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πηκτικό προσθετικό μέσο λόγω μεγάλης επιφάνειας συγκριτικά με το βάρος του.

Η silica fume μορφοποιείται σε τρεις κύριες κλίμακες ξεκινώντας από πρωτεύοντα σωματίδια 5-50 nm σε σταθερά συσσωματώματα 100-500 nm, τα οποία συσσωρεύονται τελικά σε μεγάλα συσσωματώματα, τα συμπλέγματα που σταθεροποιούνται με δεσμούς υδρογόνου και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Patel et al., 2015), (Εικόνα 4.7). Η δομή του συμπλέγματος θεωρείται ως ένα σύνολο πρωτογενών σωματιδίων σε δομή μορφοκλασματική (fractal). Αυτή η δομή και η μεγάλη ειδική επιφάνεια της silica fume επιτρέπουν στην ανάμιξή της με υγρά να συσσωματωθεί και να σχηματίσει ένα δίκτυο συνδεδεμένων ή αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Η silica fume όταν αναμιχθεί σε υγρά θα σχηματίσει ένα μη νευτώνειο θixotropικό ρευστό δηλαδή το ιξώδες του θα μεταβάλλεται με την ανάδευση. Για υγρά με μεγάλο αριθμό δεσμών υδρογόνου, η προσθήκη silica fume θα αυξήσει και την πυκνότητα. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην αλυσιδωτή μορφολογία των σωματιδίων της, τα οποία όταν έρθουν σε επαφή με υγρό συσσωματώνονται με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου παγιδεύοντας υγρό στους δεσμούς τους.

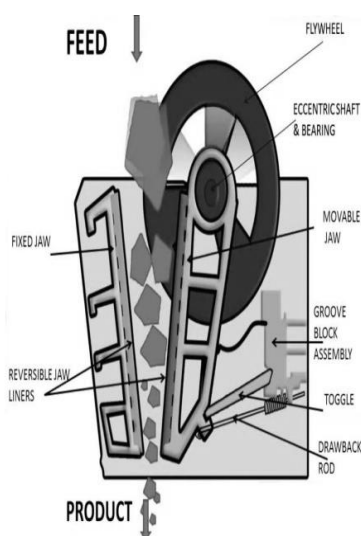


Εικόνα 4.7: Silica fume (αριστερά) και συμπλέγματα silica fume σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM (δεξιά), (Patel et al., 2015)

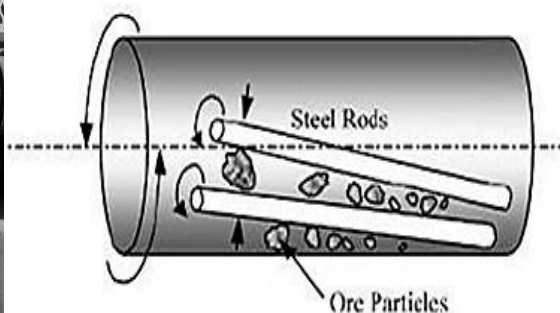
## 4.2 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ

### 4.2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από κοιτάσματα μεταλλεύματος μαγνησίτη από την περιοχή της Εύβοιας. Συγκεκριμένα, δύο κιλά σερπεντίνη και έξι κιλά μαγνησίτη ομογενοποιήθηκαν ώστε να ληφθεί το προς επεξεργασία δείγμα. Έπειτα, το δείγμα θραύστηκε με χρήση σιαγονωτού σπαστήρα σε μέγεθος προϊόντος -4mm (Εικόνα 4.8). Στη συνέχεια, 1 kg δείγματος τοποθετήθηκε σε ραβδόμυλο με πυκνότητα πολφού 50% κ.β. για 10min και παράχθηκε προϊόν με μέγεθος - 300 $\mu$ m (Εικόνα 4.9).



Εικόνα 4.8: Σιαγονωτός σπαστήρας-αναπαράσταση λειτουργίας

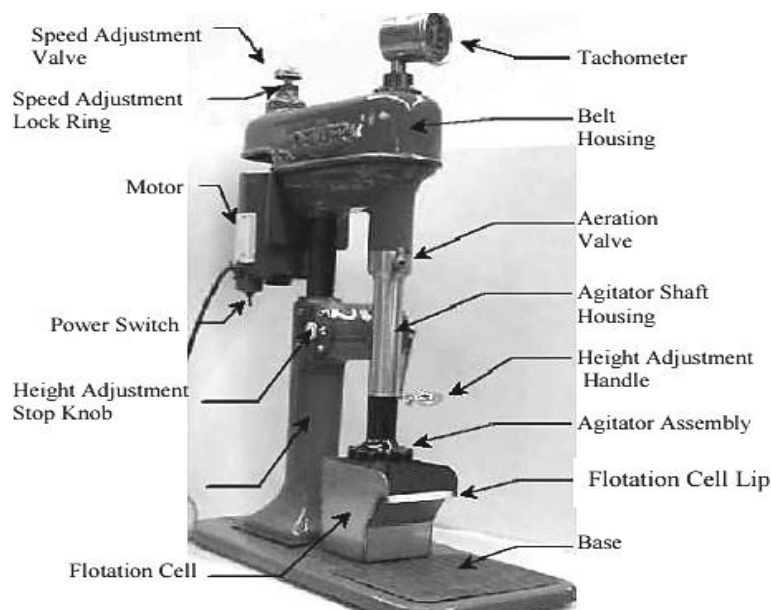


Εικόνα 4.9: Ραβδόμυλος-αναπαράσταση λειτουργίας

#### 4.2.2 ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

Προτού ξεκινήσει η δοκιμή της επίπλευσης προετοιμάστηκε το αντιδραστήριο με προσθήκη 10 g τεταρτοταγούς αμίνης (διμεθυλοδιστεατικό χλωριούχο αμμώνιο) σε 70 mL πετρελαίου Diesel και 3 mL πευκέλαιο. Η ποσότητα αντιδραστηρίου που προστίθεται αντιστοιχεί σε 2 kg αμίνης ανά τόνο τροφοδοσίας.

Το προϊόν της υγρής λειοτριβήσης μεταφέρεται σε κυψέλη επίπλευσης χωρητικότητας 4L συμπληρώνοντας νερό έως τη χαραγή. Στη συνέχεια προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου και θέτουμε τη μηχανή επίπλευσης σε λειτουργία στις 1500 στροφές/min. Με το πέρας του σταδίου προοδοποίησης ενεργοποιείται και ο αέρας ώστε να συλλεχθεί το επιπλέυσαν απόρριμμα. Η δοκιμή επίπλευσης πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια με μηχανή Denver (Εικόνα 4.10). Σε πρώτο στάδιο προστίθεται η κύρια ποσότητα αντιδραστηρίων 14.6 g με χρόνο επίπλευσης 9 λεπτών για να συλλεχθεί το συμπύκνωμα. Στα τρία επόμενα στάδια, η ποσότητα αντιδραστηρίων είναι ίδια 7.3 g διαφοροποιούνται μόνο οι χρόνοι επίπλευσης. Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει τους χρόνους επίπλευσης των απορριμμάτων και την προστιθέμενη ποσότητα αντιδραστηρίου για τα τέσσερα στάδια της δοκιμής. Ο χρόνος προοδοποίησης παραμένει ίδιος για όλα τα στάδια για 1 min στις 1500 στροφές.



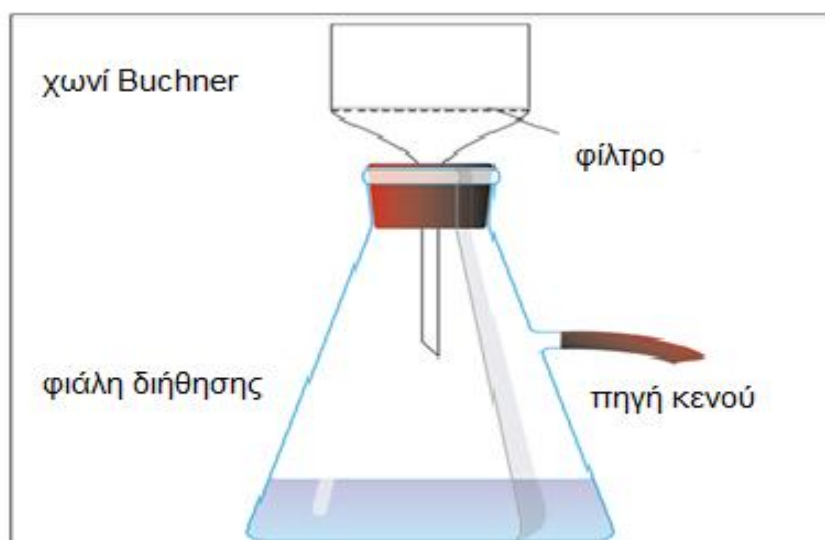
Εικόνα 4.10.: Μηχανή επίπλευσης Denver



Πίνακας 4.4: Χρόνος επίπλευσης και ποσότητα αντιδραστηρίων για τα τέσσερα στάδια επίπλευσης

Επίπλευση	Αντιδραστήριο (g)	Χρόνος επίπλευσης (min)
1ο στάδιο	14.6	9
2ο στάδιο	7.3	5.5
3ο στάδιο	7.3	4.66
4ο στάδιο	7.3	7.16

Τα απορρίμματα που συλλέχθηκαν από τα τέσσερα στάδια και το συμπύκνωμα μαγνησίτη που παρέμεινε στην κυψέλη επίπλευσης αφυδατώθηκαν ξεχωριστά. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα διήθησης υπό κενό (Εικόνα 4.11) ώστε να συλλεχθεί το χρήσιμο για την εργασία διήθημα. Το στερεό κατάλοιπο του φίλτρου ξηράνθηκε για χρήση σε άλλες εργασίες. Η δοκιμή της επίπλευσης πραγματοποιήθηκε τέσσερις φορές για να συλλεχθεί όγκος υγρών επίπλευσης περίπου 15 L.



Εικόνα 4.11 : Σύστημα διήθησης υπό κενό



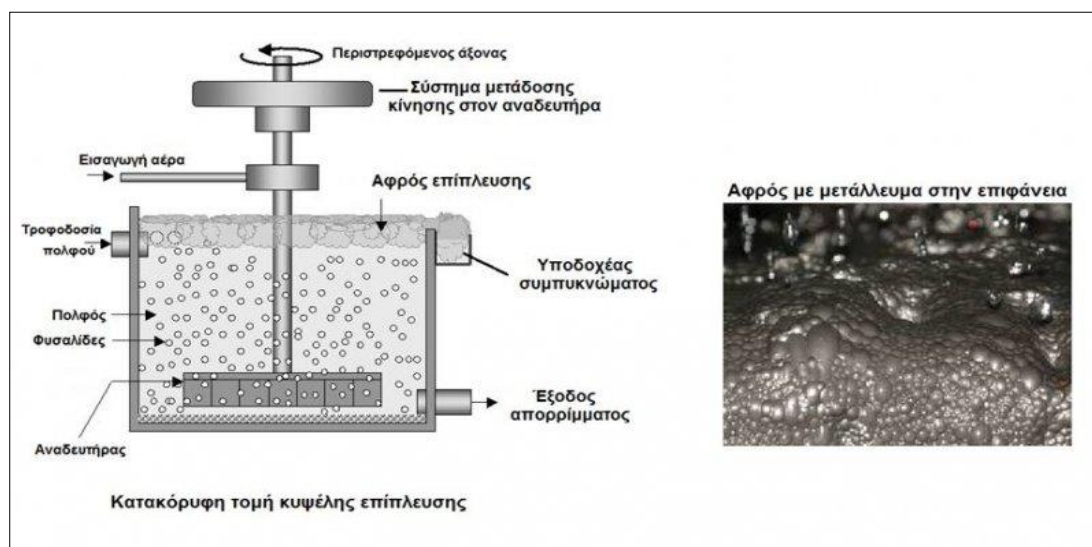
## 4.3 ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ

### 4.3.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την περιοχή της Χαλκιδικής και συγκεκριμένα από τα μεταλλεία Κασσάνδρας. Το μετάλλευμα μικτών θειούχων λειοτριβήθηκε εν υγρώ με ραβδόμυλο με 50% κ.β. στερεά για 20 min. Η αρχική ποσότητα αντιδραστηρίων προστέθηκε στη φάση της λειοτρίβησης για την αύξηση του χρόνου αλληλεπίδρασης των αντιδραστηρίων με τα τεμαχίδια.

### 4.3.2 ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

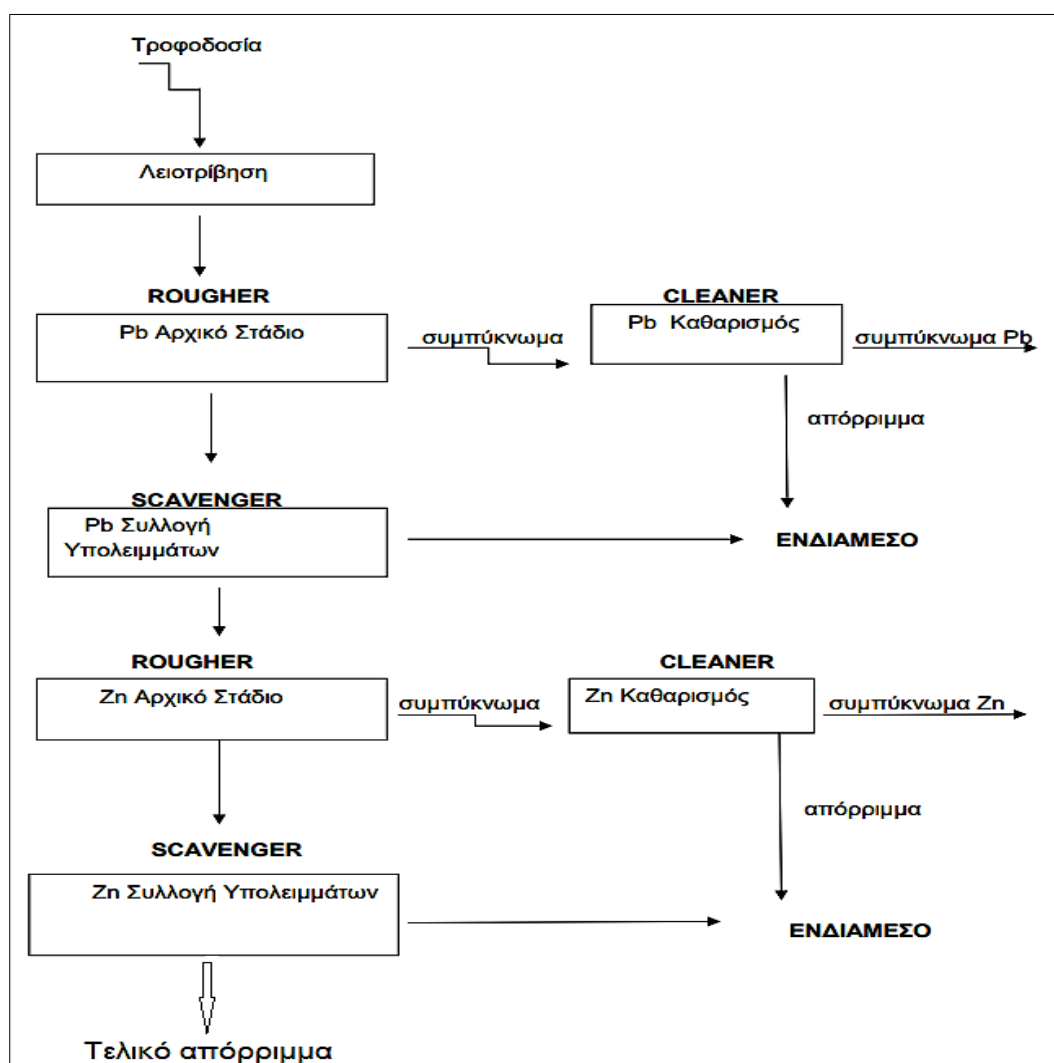
Ο πολφός μεταλλεύματος, νερού και αντιδραστηρίων της λειοτρίβησης μεταφέρεται σε κυψέλη επίπλευσης χωρητικότητας 4L, σε μηχανή επίπλευσης Denver συμπληρώνοντας νερό έως τη χαραγή της κυψέλης, (Εικόνα 4.12). Η δοκιμή διαφορικής επίπλευσης αποτελείται από τρία στάδια για την επίπλευση γαληνίτη και τρία στάδια για την επίπλευση σφαλερίτη.



Εικόνα 4.12 : Λειτουργία κυψέλης επίπλευσης

Το πρώτο στάδιο επίπλευσης αφορά το χονδρομερή διαχωρισμό (roughing). Ο αφρός που προκύπτει από αυτό το στάδιο υφίσταται περαιτέρω διαχωρισμό για υψηλότερης καθαρότητας προϊόντος. Το στάδιο καλείται καθαρισμός (cleaning) και παράγει το τελικό συμπύκνωμα. Το απόρριμμα του χονδρομερούς διαχωρισμού τοποθετείται σε κυψέλη για συλλογή χρήσιμων συστατικών (scavenging) που δεν ανακτήθηκαν στο πρώτο στάδιο. Το συμπύκνωμα του scavenger και το απόρριμμα

του cleaner μπορούν να οδηγηθούν εκ νέου στην τροφοδοσία του πρώτου σταδίου (rougher). Τα τρία στάδια της επίπλευσης γαληνίτη ολοκληρώθηκαν και το πρώτο στάδιο επίπλευσης σφαλερίτη αποτελείται από το απόρριμμα scavenger γαληνίτη (Εικόνα 4.13). Η επίπλευση σφαλερίτη απαρτίζεται από τα ίδια στάδια επίπλευσης με την προσθήκη θειϊκού χαλκού για την ενεργοποίηση του σφαλερίτη. Η διαφορά έγκειται στα αντιδραστήρια που επιτρέπουν την επίπλευση του επιθυμητού χρήσιμου συστατικού σε κάθε στάδιο. Η ποσότητα αντιδραστηρίων, ο χρόνος προοδοποίησης, ο χρόνος επίπλευσης και το pH παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5 για κάθε στάδιο. Τα συμπυκνώματα, το ενδιάμεσο και το τελικό απόρριμμα συγκεντρώθηκαν και διηθήθηκαν ώστε να συλλεχθεί το υγρό απόρριμμα της επίπλευσης. Το στερεό κατάλοιπο της διήθησης ξηράνθηκε για χρήση σε άλλες εργασίες.



Εικόνα 4. 13: Κύκλωμα επίπλευσης γαληνίτη και σφαλερίτη

Πίνακας 4. 5:Αντιδραστήρια, χρόνος και pH για τα στάδια επίπλευσης γαληνίτη και σφαλερίτη

	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ gr/tn						ΧΡΟΝΟΣ min			
	ZnSO <sub>4</sub>	NaCN	Ca(OH) <sub>2</sub>	SIPX	MIBC	CuSO <sub>4</sub>	Προοδοποίηση	Επίπλευση	Λειοτρίβηση	pH
Λειοτρίβηση	350	120	350	-	-	-	-	-	20	-
ROUGHER PbS	-	20	-	20	60	-	5	5	-	8.3
CLEANER PbS	-	5	-	-	30	-	5	2	-	8.3
SCAVENGER PbS	-	20	-	20	60	-	5	5	-	8.3
ROUGHER ZnS	-	-	0.75	40	60	250	5	5	-	10.5
CLEANER ZnS	-	-	-	-	-	-	5	2	-	10.5
SCAVENGER ZnS	-	-	-	40	-	50	5	5	-	10.5

#### 4.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΥΓΡΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

Τα υγρά επίπλευσης που συγκεντρώθηκαν αναμιγνύονται ξεχωριστά με Ι.Τ Μεγαλόπολης και Ι.Τ Πτολεμαΐδας, biochar Sd 350 και silica fume για τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου τους. Συγκεκριμένα, ετοιμάστηκαν δέκα δείγματα υγρών επίπλευσης μαγνησίτη και δέκα μικτών θειούχων. Σε κάθε δείγμα υγρών επίπλευσης προστέθηκαν 100 γραμμάρια ιπτάμενης τέφρας και το μείγμα αναμίχθηκε. Σε οκτώ δείγματα προστέθηκε μαζί με την Ι.Τ και biochar Sd350 5% και 10% και σε άλλα οκτώ 5% και 10% silica fume αντίστοιχα. Ο Πίνακας 4.6 παρουσιάζει τις αναλογίες των υγρών επίπλευσης και των προστιθέμενων συστατικών για κάθε δείγμα. Οι πολφοί που δημιουργήθηκαν παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για δύο χρόνους επίδρασης, 24 ώρες και 20 ημέρες, για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Έπειτα, ο κάθε πολφός τοποθετήθηκε σε φιάλη διήθησης και εκπλύθηκε με νερό βρύσης ποσότητας ενός λίτρου. Τα διηθήματα που συλλέχθηκαν, αναλύθηκαν ως προς COD.

Πίνακας 4. 6: Αναλογίες δειγμάτων υγρών επίπλευσης

Υγρά επίπλευσης (mL)	Ι.Τ Πτολεμαΐδας (g)	Ι.Τ Μεγαλόπολης (g)	Silica Fume (g)	Biochar Sd 350 (g)
60	100	-	-	-
60	-	100	-	-
100	100	-	5	-
100	-	100	5	-
140	100	-	10	-
140	-	100	10	-
60	100	-	-	5
60	-	100	-	5
80	100	-	-	10
80	-	100	-	10

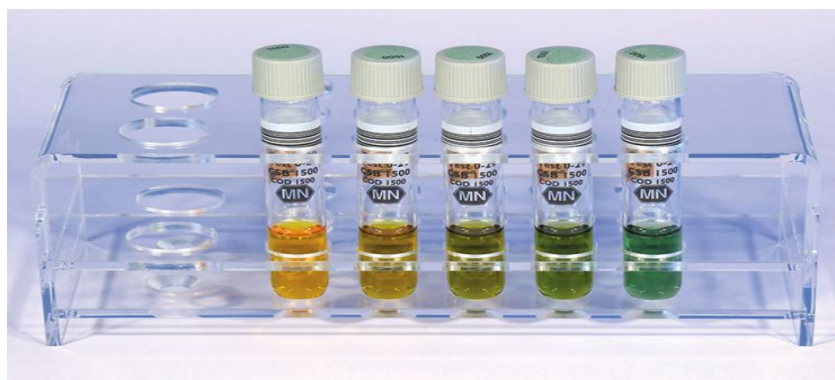
#### 4.5 ΜΕΤΡΗΣΗ COD

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) προσδιορίζεται με την οξείδωση της οργανικής ύλης με μονάδες μέτρησης mg/L, τα mg του καταναλισκόμενου οξυγόνου ανά λίτρο δείγματος. Ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιήθηκε με χρήση έτοιμων εμπορικών δοκιμαστικών σωλήνων της εταιρείας La Motte με μέτρηση σε φασματοφωτόμετρο Smart 3 colorimeter έπειτα από χώνευση των δοκιμαστικών σωλήνων στο θερμοαντιδραστήρα της Wealtec (Εικόνα 4.14). Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί δοκιμαστικοί σωλήνες με υδράργυρο και εύρος τιμών 0-1500 mg/L. Οι τιμές ορισμένων δειγμάτων με χαμηλό COD επαληθεύτηκαν με χρήση δοκιμίων χαμηλότερου εύρους 0-150 mg/L.



Εικόνα 4.14: Δείγματα υδραργύρου, θερμοαντιδραστήρας και φασματοφωτόμετρο (αριστερά προς δεξιά).

Αρχικά, προθερμάνθηκε η συσκευή χώνευσης στους 150° C. Οι έτοιμοι εμπορικοί σωλήνες περιέχουνθειϊκό υδράργυρο,θειϊκό άργυρο,θειϊκό οξύ και διχρωμικό κάλιο. Το πρώτο δείγμα που ετοιμάζεται είναι το δείγμα ελέγχου ή τυφλό. Σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετείται με σιφώνιο 2 ml απιονισμένου νερού. Η προσθήκη νερού ή οποιουδήποτε διαλύματος στο δοκιμαστικό σωλήνα πρέπει να γίνει αργά κρατώντας το δείγμα σε γωνία 45° ώστε να σχηματιστούν δύο φάσεις. Έπειτα σφραγίζεται ο δοκιμαστικός σωλήνας και αναδεύεται έντονα αλλά με προσοχή διότι ο σωλήνας θα θερμανθεί λόγω της εξώθερμης αντίδρασηςθειϊκού οξέος με νερό. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα είκοσι δείγματα με προσθήκη 2 mL διαλύματος. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης στους 150° C για δύο ώρες. Μετά τη θέρμανση το χρώμα των δειγμάτων θα έχει μεταβληθεί σε σχέση με την τιμή COD λόγω οξείδωσης της οργανικής ύλης από το διχρωμικό κάλιο (Εικόνα 4.15 ).



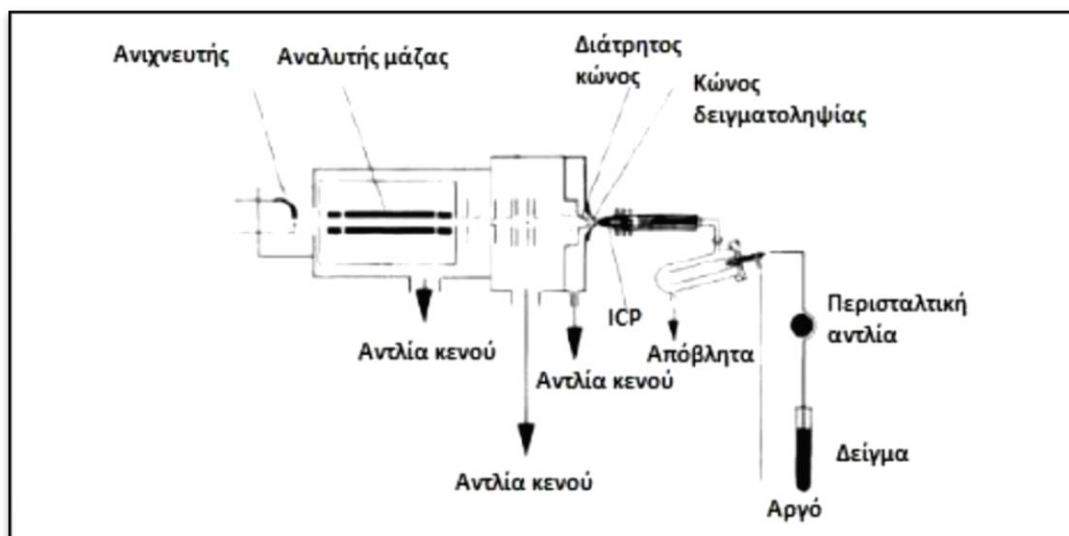
Εικόνα 4.15: (αριστερά προς δεξιά) Τιμή COD 0, 400, 800, 1200, 1500 mg/L

Μετά την πάροδο των δύο ωρών απομακρύνονται οι δοκιμαστικοί σωλήνες από τη συσκευή και η μέτρηση πραγματοποιείται μόλις οι δοκιμαστικοί σωλήνες ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Η τιμή του COD προκύπτει από το φασματοφωτόμετρο επιλέγοντας τον κωδικό 0076-SC για δοκίμια εύρους 0-1500 mg/L και 0075-SC για δείγματα εύρους 0-150 mg/L. Πρώτα, τοποθετείται το τυφλό δείγμα και έπειτα τα υπόλοιπα. Η τιμή COD αναγράφεται στην οθόνη του οργάνου και για μεγαλύτερη ακρίβεια η τελική τιμή κάθε δείγματος προκύπτει από το μέσο όρο τριών ενδείξεων του οργάνου.

#### 4.6 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΟΥ ΣΥΖΕΥΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-MS)

Η μέθοδος ICP-MS είναι αποτέλεσμα σύζευξης δύο τεχνικών και χρησιμοποιείται στην ανίχνευση μετάλλων πλεονεκτώντας έναντι άλλων λόγω πολυστοιχειακής ανάλυσης, υψηλής ταχύτητας και χαμηλού ορίου ανίχνευσης. Το όργανο μέτρησης αποτελείται από (Εικόνα 4.16):

- σύστημα εισαγωγής δείγματος
- πηγή ιόντων ICP
- σύστημα εισαγωγής των ιόντων
- σύστημα κενού
- αναλυτής μάζας
- ανιχνευτής ιόντων



Εικόνα 4.16: Τα μέρη ενός φασματοφωτόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Οι μετρήσεις σε ICP-MS πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος μόνο για τα υγρά επίπλευσης μικτών θειούχων.

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ICP-MS

Τα αποτελέσματα με τη μέθοδο ICP-MS για την ανίχνευση των μετάλλων μαγγανίου, σιδήρου, χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Η ICP-MS εφαρμόστηκε μόνο για τα υγρά επίπλευσης μικτών θειούχων για καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων COD των υγρών της επίπλευσης μικτών θειούχων.

Πίνακας 5.1: Συγκέντρωση μετάλλων mg/L στα υγρά επίπλευσης μικτών θειούχων

Μέταλλα	Συγκέντρωση mg/L
Mn	0.59
Fe	65
Cu	3.33
Zn	0.37
Pb	0.31

Παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση σιδήρου (Fe) συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα. Αυτό είναι λογικό επειδή οι κύριες φάσεις στο μετάλλευμα είναι ο σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ) και ο χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ). Η συγκέντρωση του χαλκού Cu προκύπτει από τα ορυκτά χαλκοπυρίτης και χαλκοσίνης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ενώ το μαγγάνιο Mn εμφανίζεται κυρίως στο ροδοχρωσίτη ( $\text{MnCO}_3$ ) και σε ίχνη στο πλέγμα σφαλερίτη  $\text{ZnS}$ . Οι μικρότερες συγκεντρώσεις αφορούν τον ψευδάργυρο Zn και το μολύβδο Pb που εμφανίζονται στο σφαλερίτη και γαληνίτη αντίστοιχα. Περαιτέρω αναφορά στη συμβολή των μετάλλων στο COD θα πραγματοποιηθεί σε επόμενη ενότητα.

## 5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ COD ΥΓΡΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ

Η πρώτη μέτρηση COD πραγματοποιήθηκε στα υγρά επίπλευσης μαγνησίτη πριν την προσθήκη οποιουδήποτε μέσου απομάκρυνσης. Το COD που μετρήθηκε ήταν 378 mg O<sub>2</sub>/L. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, όριο COD 160 mg/L, τα υγρά επίπλευσης δε θα μπορούσαν να αποτεθούν σε υδάτινο αποδέκτη χωρίς πρότερη επεξεργασία. Τα υγρά της επίπλευσης μαγνησίτη δεν περιέχουν επικίνδυνα ιόντα παρουσιάζουν όμως αυξημένο οργανικό φορτίο για διάθεση σε αποδέκτη γεγονός που αποδίδεται κυρίως στις επιφανειοδραστικές ενώσεις που προστέθηκαν στην επίπλευση. Τα αποτελέσματα COD για τα δέκα δείγματα των υγρών επίπλευσης μαγνησίτη με χρόνο αντίδρασης 24 ωρών και δέκα δείγματα με χρόνο αντίδρασης 20 ημερών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5. 2: Αποτελέσματα COD υγρών επίπλευσης μαγνησίτη

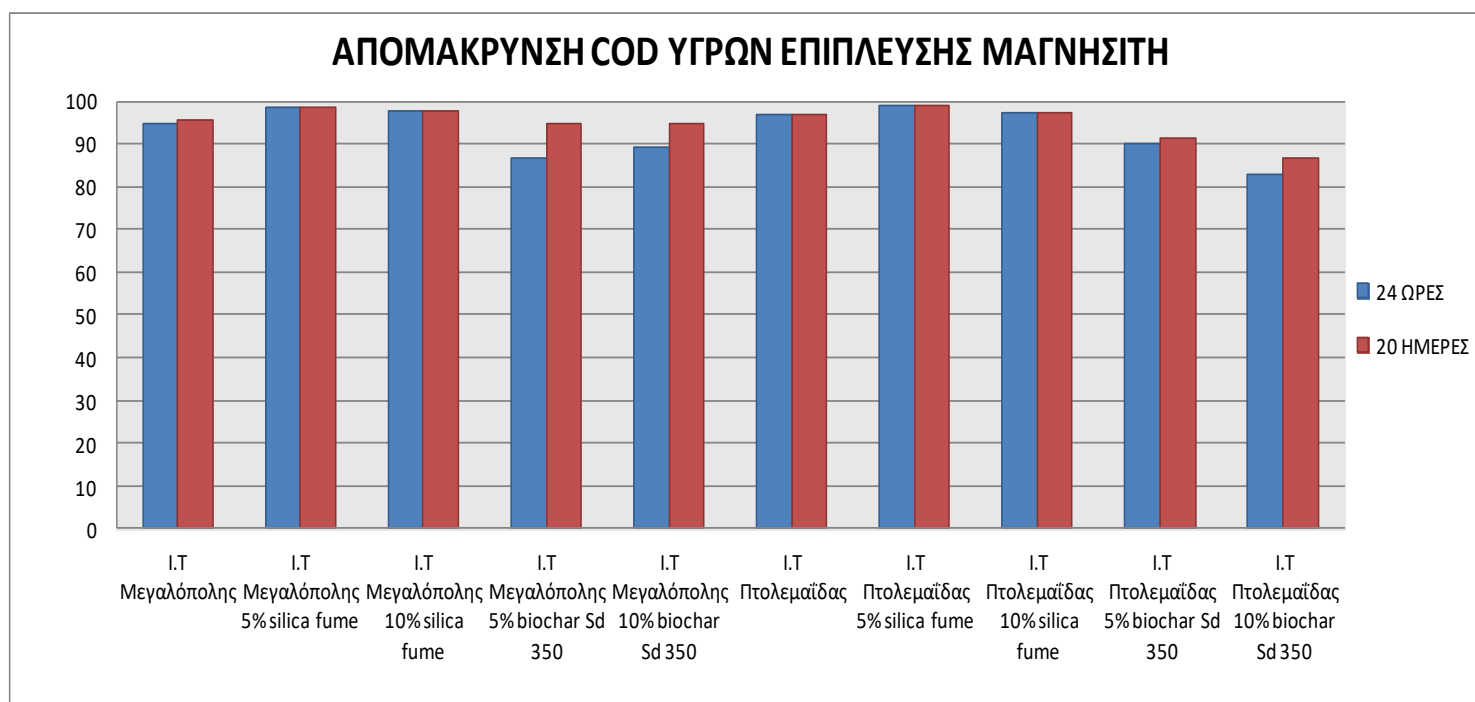
COD ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ (mg/L)		
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	24 ΩΡΕΣ	20 ΗΜΕΡΕΣ
I.T Μεγαλόπολης	<b>20</b>	<b>17</b>
I.T Μεγαλόπολης 5% silica fume	<b>6</b>	<b>6</b>
I.T Μεγαλόπολης 10% silica fume	<b>8</b>	<b>8</b>
I.T Μεγαλόπολης 5% biochar Sd 350	<b>50</b>	<b>20</b>
I.T Μεγαλόπολης 10% biochar Sd 350	<b>40</b>	<b>19</b>
I.T Πτολεμαΐδας	<b>12</b>	<b>11</b>
I.T Πτολεμαΐδας 5% silica fume	<b>4</b>	<b>4</b>
I.T Πτολεμαΐδας 10% silica fume	<b>10</b>	<b>10</b>
I.T Πτολεμαΐδας 5% biochar Sd 350	<b>38</b>	<b>32</b>
I.T Πτολεμαΐδας 10% biochar Sd 350	<b>65</b>	<b>50</b>

Το Διάγραμμα 5.1 συγκρίνει την απομάκρυνση COD για τα δείγματα με τους δύο χρόνους αντίδρασης. Το ποσοστό απομάκρυνσης που προκύπτει υπολογίζεται από τη σχέση:

$$COD_{removal} \% = 100 \times \frac{COD \text{ αρχικό } \left(\frac{mg}{L}\right) - COD \text{ τελικό } \left(\frac{mg}{L}\right)}{COD \text{ αρχικό } \left(\frac{mg}{L}\right)}$$



Διάγραμμα 5.1: Απομάκρυνση COD υγρών επίπλευσης μαγνησίτη



Από τα αποτελέσματα παρατηρείται η ραγδαία μείωση του οργανικού φορτίου των υγρών επίπλευσης μαγνησίτη με τη χρήση όλων των πρόσθετων υλικών. Οι απομακρύνσεις κυμαίνονται σε μεγάλη κλίμακα από 82.8% με I.T Πτολεμαΐδας 10% biochar Sd 350 έως 98.9 % με I.T Πτολεμαΐδας 5% silica fume. Συγκεκριμένα, το COD μειώνεται σε όλα τα δείγματα με την πάροδο 20 ημερών πλην του δείγματος με 5% και 10% silica fume στο οποίο παραμένει σταθερό και ανεπηρέαστο από το χρόνο αντίδρασης. Επιπλέον, η I.T Πτολεμαΐδας παρέχει καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με την I.T Μεγαλόπολης διότι η I.T Πτολεμαΐδας περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό CaO που αυξάνει το pH προκαλώντας πιθανόν ταχύτερη καταβύθιση μεταλλικών ιόντων και καλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου.

Συμπερασματικά, το υλικό με καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης COD των υγρών αποβλήτων μαγνησίτη είναι η silica fume, έπειτα η I.T Πτολεμαΐδας, η I.T Μεγαλόπολης και τελευταίο το biochar Sd 350. Η silica fume υπερέχει λόγω υψηλής απομάκρυνσης και γρήγορης ταχύτητας αντίδρασης. Ο χρόνος αντίδρασης εξαρτάται κυρίως από τη φύση του πρόσθετου υλικού και από τη συγκέντρωσή του. Στην περίπτωση της silica fume η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 24 ώρες πιθανόν και γρηγορότερα και παραμένει σταθερή με την πάροδο 20 ημερών. Πιθανόν οφείλεται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια 370-420 m<sup>2</sup>/g και στην παρουσία μίας μόνο ένωσης

SiO<sub>2</sub> σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υλικά που έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια και αποτελούνται από πολλές διαφορετικές ενώσεις. Ο χρόνος αντίδρασης είναι σημαντικός εάν τα υλικά απομάκρυνσης ενταχθούν στο μέλλον και σε βιομηχανική κλίμακα.

Σύμφωνα με τα νομοθετικά όρια που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο και καθορίζουν ανώτατο όριο 160 mg/L COD, η απόρριψη των υγρών αποβλήτων μαγνησίτη έπειτα από τη χρήση των πρόσθετων υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υδάτινο αποδέκτη για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.

### 5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ COD ΥΓΡΩΝ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ

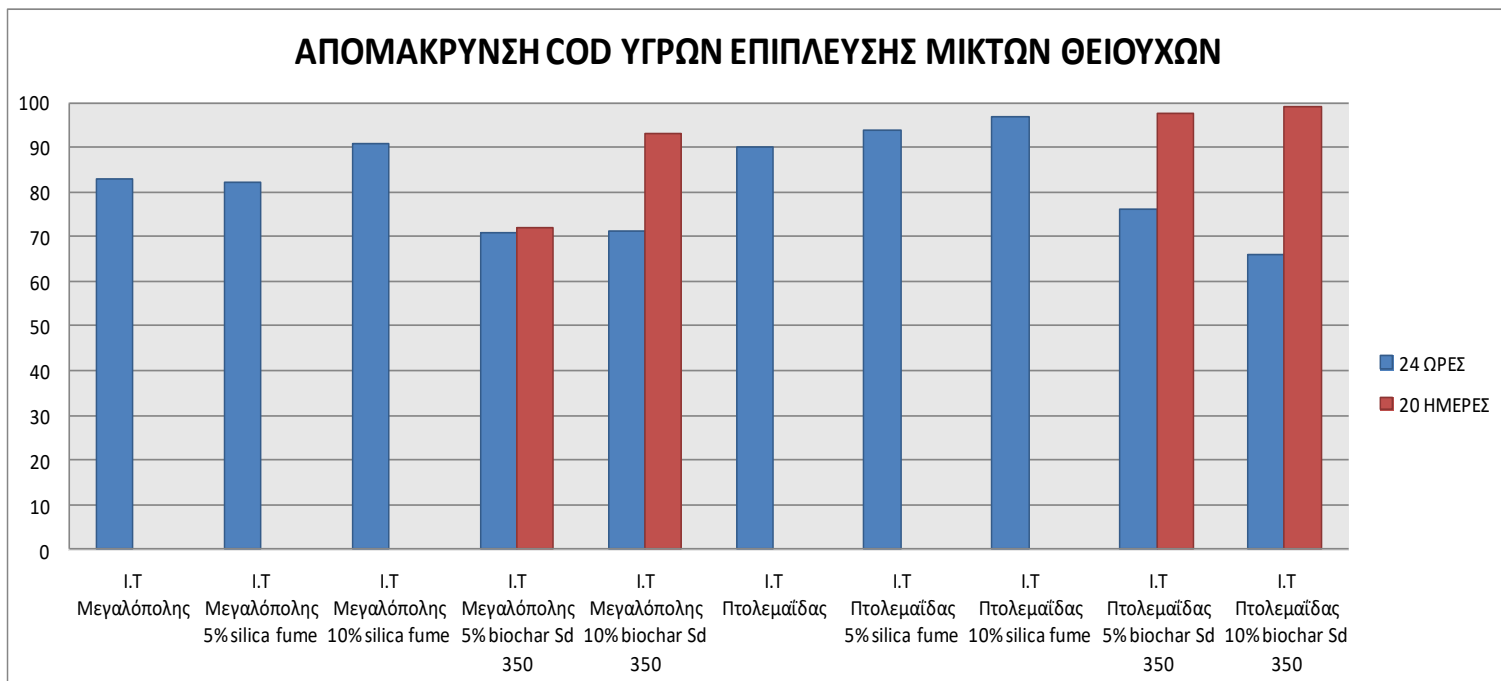
Τα αποτελέσματα COD των υγρών επίπλευσης μικτών θειούχων εμφανίζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω της υψηλότερης αρχικής τιμής 1010 mg O<sub>2</sub>/L και επίδρασης βαρέων μετάλλων στη διαδικασία. Ο Πίνακας 5.3 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων COD των μικτών θειούχων. Το δείγμα με biochar Sd 350 εξετάστηκε και για χρόνο αντίδρασης 20 ημερών.

Πίνακας 5. 3: Αποτελέσματα μετρήσεων COD μικτών θειούχων

COD ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ (mg/L)		
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	24 ΩΡΕΣ	20 ΗΜΕΡΕΣ
I.T Μεγαλόπολης	<b>172</b>	-
I.T Μεγαλόπολης 5% silica fume	<b>180</b>	-
I.T Μεγαλόπολης 10% silica fume	<b>91</b>	-
I.T Μεγαλόπολης 5% biochar Sd 350	<b>293</b>	<b>282</b>
I.T Μεγαλόπολης 10% biochar Sd 350	<b>289</b>	<b>70</b>
I.T Πτολεμαΐδας	<b>101</b>	-
I.T Πτολεμαΐδας 5% silica fume	<b>61</b>	-
I.T Πτολεμαΐδας 10% silica fume	<b>32</b>	-
I.T Πτολεμαΐδας 5% biochar Sd 350	<b>240</b>	<b>25</b>
I.T Πτολεμαΐδας 10% biochar Sd 350	<b>343</b>	<b>9</b>

Το Διάγραμμα 5.2 παρουσιάζει την απομάκρυνση COD υγρών επίπλευσης μικτών θειούχων.

Διάγραμμα 5.2: Απομάκρυνση COD υγρών επίπλευσης μικτών θειούχων



Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις αρχικά παρουσιάζουν τη διαφοροποίηση των τιμών για τις δύο τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκριτικά, η απομάκρυνση και μείωση του COD εμφανίζεται με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας. Η τέφρα Πτολεμαΐδας περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό  $\text{CaO} \approx 30 - 35 \%$  γεγονός που προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση του pH λόγω απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου. Οι αλκαλικές συνθήκες που επικρατούν ιδιαίτερα με την τέφρα Πτολεμαΐδας επηρεάζουν τη διαλυτότητα των μετάλλων που υπάρχουν στα υγρά, όπως μετρήθηκαν με τη μέθοδο ICP-MS. Συγκεκριμένα, ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται ως οξυδροξείδια ή ανάγεται σε δισθενή. Αντίστοιχα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος καταβυθίζονται με μορφή ανθρακικών ορυκτών και το μαγγάνιο πιθανόν καταβυθίζεται ως  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ή επανέρχεται στην αρχική μορφή του ροδοχρωσίτη. Ο μόλυβδος παρουσιάζει ελάχιστη διαλυτοποίηση σε pH 9-10 ενώ αυξάνεται για pH  $\approx 12$  (Xenidis et al., 2002). Η γνώση της συμπεριφοράς των μετάλλων είναι απαραίτητη διότι συνεισφέρουν στην τιμή του COD ανήκοντας στο μη βιοαποδομήσιμο κλάσμα του.

Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις COD για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών εμφανίζονται στα δείγματα που προστέθηκε silica fume. Συγκεκριμένα το δείγμα με I.T Μεγαλόπολης και 10% silica fume παρουσιάζει απομάκρυνση 90.9% και το αντίστοιχο με I.T Πτολεμαΐδας απομάκρυνση 96.8%.

Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις COD για χρόνο αντίδρασης 20 ημερών εμφανίζονται στα δείγματα που προστέθηκε biochar. Ανεξάρτητα της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε τα δείγματα που περιέχουν biochar 5% και 10% εμφανίζουν μείωση COD από τις 24 ώρες και αύξηση της απομάκρυνσης για χρόνο επίδρασης 20 ημερών. Η απομάκρυνση αυτών των δειγμάτων κυμαίνεται από 70% για το δείγμα με I.T Μεγαλόπολης και 5% biochar για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών έως 99% για το δείγμα με I.T Πτολεμαΐδας και 10% biochar για χρόνο αντίδρασης 20 ημερών. Ο χρόνος αντίδρασης παρατηρείται ότι συμβάλλει θετικά στην απομάκρυνση COD για τα δείγματα με biochar που εξετάστηκαν. Το biochar έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια  $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$  από τη silica fume,  $370\text{-}420 \text{ m}^2/\text{g}$  γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης ελέγχει όμως την έκλυση συστατικών της ιπτάμενης τέφρας και προσροφά ανόργανους και οργανικούς ρύπους επιτρέποντας τη μεγαλύτερη απομάκρυνση COD.

## 5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες, για τα υγρά επίπλευσης μαγνησίτη και μικτών θειούχων κρίνεται απαραίτητη η επεξεργασία. Τα υγρά επίπλευσης μαγνησίτη με τη χρήση όλων των πρόσθετων υλικών μειώνουν το αρχικό COD και για χρόνο επίδρασης 20 ημερών παρατηρούμε περαιτέρω μείωση του φορτίου όλων των δειγμάτων. Τα υγρά επίπλευσης μικτών θειούχων έχουν μεγαλύτερη τιμή φορτίου COD από τα αντίστοιχα μαγνησίτη και τα πρόσθετα υλικά επιδρούν διαφορετικά. Συμπερασματικά και στις δύο σειρές πειραμάτων με υγρά επίπλευσης μαγνησίτη και μικτών θειούχων προκύπτουν τα εξής:

- Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας υπερτερεί έναντι της αντίστοιχης Μεγαλόπολης ανήκοντας στην κατηγορία των βασικών τεφρών ελέγχοντας την έκλυση συστατικών της και παράγοντας αλκαλικότητα. Η τέφρα Πτολεμαΐδας χρησιμοποιείται και για τη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων

των αποβλήτων μειώνοντας τη διαπερατότητα και κατά συνέπεια αποτρέποντας την οξείδωσή τους. Γενικά οι τέφρες, αποτελούν ένα υλικό χωρίς κόστος που μπορεί να δράσει ως υλικό απομάκρυνσης ρύπων και στερεοποίησης αποβλήτων.

- Η silica fume εμφανίζει ικανοποιητικές ιδιότητες απομάκρυνσης και συγκράτησης ρύπων στα υγρά απόβλητα του μαγνησίτη και των μικτών θειούχων. Πλεονεκτεί έναντι των άλλων διότι εμφανίζει και διατηρεί σταθερή τη μείωση του φορτίου ανεξάρτητα του χρόνου επίδρασης. Συνεπώς η ταχύτητα αντίδρασης των δειγμάτων με silica fume είναι η μεγαλύτερη, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας.
- Το biochar εμφανίζει τις καλύτερες απομακρύνσεις COD για τα δείγματα των μικτών θειούχων που εξετάστηκαν με χρόνο αντίδρασης 20 ημερών. Η μέγιστη απομάκρυνση 93%-99% παρατηρείται για 10% biochar με Ι.Τ Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας αντίστοιχα. Όμως σε συνδυασμό με Ι.Τ Πτολεμαΐδας ανταποκρίνεται επιτυχώς και σε αναλογία του 5% με απομάκρυνση 97.5 % ώστε να διατεθούν τα υγρά απόβλητα σε αποδέκτη. Γενικά, το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα οικονομικό υλικό αντάξιο της απόδοσης του ενεργού άνθρακα και η χρήση του μπορεί να επεκταθεί και σε βιομηχανική κλίμακα.

## 5.5 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- Δημιουργία υλικού COSMOS από ιπτάμενη τέφρα και κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου ως υλικό απομάκρυνσης ρύπων υγρών αποβλήτων επίπλευσης.
- Σύγκριση βιοεξανθρακώματος με ενεργό άνθρακα για προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων από υγρά επίπλευσης.
- Μελέτη προσρόφησης βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων υγρών επίπλευσης με χρήση βιοεξανθρακώματος.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Α.ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Κομνίτσας Κ., (2016). Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κομνίτσας Κ., (2002). Περιβαλλοντική Διαχείριση στη Βιομηχανία Μικτών Θειούχων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Σταμπολιάδης Η., (2006). Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Σταμπολιάδης Η., (2004). Μηχανική των Τεμαχιδίων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Καρανίκα Α., (1993). Συμβολή στην επίπλευση του μαγνησίτη. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Κατσαρού Ε., (2006). Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικών σταθμών. Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Ρεγκούζας Π., (2017). Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Τύπου Γ., (1999). Επίδραση των βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Cu και Hg που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα των λιγνιτών των Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου στα καλλιεργούμενα εδάφη της περιοχής. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Στιβανάκης Β., (2003). Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Παπαδημητρίου Α., (2004). Σταθεροποίηση-Στερεοποίηση Μικτών Θειούχων Αποβλήτων με Χρήση Προσθετικών. Επίδραση του Χρόνου Γήρανσης. Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μάτση Θ., (1997). Επίδραση της ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από την καύση λιγνιτών στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και στην πρόσληψη στοιχείων από τα φυτά. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

## B.ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Azhari A., Rhoujjati A., Hachimi M. L., Ambrosi J., (2017). Pollution and ecological risk assesment of heavy metals in the soil-plant system and sediment-water around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 464-474.

Femina C., Kumara S. P., Saravanana A., Joshibaa J. G., Naushadb M., (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 5, Issue 3, 2782-2799.

Mulopo J., Greben H., Sigama J., Radebe V., Mashego M., Burke L., (2010). The relationships between sulphate reduction and COD/VFA utilisation using grass cellulose as carbon and energy sources. *Council for Scientific and Industrial Research, Natural Resources and the Environment*, Volume 163, Issue 3, 393-403.

Falla C., Millán-Lagunasa E., Bâa K.M., Gallego-Alarcónb I., García-Pulidoa D., Díaz-Delgadoa C., Solís-Morelosa C., (2012). COD fractionation and biological

treatability of mixed industrial wastewaters. *Journal of Environmental Management* 113, 71-77.

Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G., Kaliakatsou G., Kritikaki A., (2016). Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57:7, 3237-3246.

Komnitsas K., Zaharaki D., (2016). Morphology of Modified Biochar and Its Potential for Phenol Removal from Aqueous Solutions. *Frontiers Environmental Science*, 4:26.

Komnitsas K., Zaharaki D., Pylotis I., Vamvuka D., Bartzas G., (2015). Assessment of pistachio shell biochar quality and it's potential for adsorption of heavy metals. *Waste Biomass Valor*, Volume 6, 805–816.

Konsolakis M., Kaklidis N., Marnellos G., Zaharaki D., Komnitsas K., (2015). Assessement of biochar as feedstock in a direct carbon solid oxide fuel cell. *RSC Adv.*, Volume 5, 73399-73409

Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314.

Barakat M. A., (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 4, Issue 4, 361-377.

Ahmad M., Rajapaksha A. U., Lim J. E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S. S., Ok Y. S., (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, Volume 99, 19-33.

Santana A. N., Peres A. E. C., (2001). Reverse magnesite flotation. *Minerals Enginerring*, Volume 14, Issue 1, 107-111.

Benzaazoua M., Kongolo M., (2002). Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, Volume 69, Issues 1-4, 221-234.



Zhu W., Wang J., Wu D., Li X., Luo Y., Han C., Ma W., He S., (2017). Investigating the heavy metal adsorption of mesoporous silica materials prepared by microwave synthesis. *Nanoscale Research Letters*, Volume 12, 323.

Franco-Ariza C. A., Guzman-Calle J. D., Cortes-Correa F. B., (2016). Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes in fumed silica nanoparticles: Effect of the surface acidity. *Dyna*, Volume 83, 171-179.

Mirbagherp S. A., Hosseini S. N., (2004). Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, Volume 171, Issue 1, 85-93.

Wang J., Chen C., (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, Elsevier, Volume 24, 427-451.

Van der Sloot H.A., (1991). Systematic Leaching Behaviour of Trace Elements from Construction Materials and Waste Materials. *Studies in Environmental Science*, Volume 48, 19-36.

Alinnor, J., (2007). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, Volume 86, Issues 5-6, 853–857.

Kuncoro E. P., Fahmi Z., (2014). Kinetics of Hg and Pb removal in Aqueous Solution Using Coal Fly Ash Adsorbent. *IPTEK, Journal of Proceeding Series*, Volume 1, 2354-6026.

Wang L.K., Vaccari D.A., Li Y., Shammash N.K., (2004). Chemical precipitation In: *Physicochemical Treatment Processes*, Volume 3, 141–198.

Metcalf & Eddy., (2006). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, New York, USA.

Kookana R. S., Sarmah A. K., Zwieten L., Krull E., Singh B. P., (2011). Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences In: Sparks, D.L. (Ed). *Advances in Agronomy*, volume 112, 103-143.

Gawel J., Maliszewska I., Sadowski Z., (1997). The effect of biopretreatment on the flotation recovery of magnesite tailings. *Mineral Engineering*, Volume 10, 813-824.

Patel A. R., Mancoc B., Sintang M. D. B., Lesaffer A., Dewettinck K., (2015). Fumed silica-based organogels and aqueous organic bigels. RSC Advances, Volume 5, 9703-9708.

Xenidis A., Mylona E., Paspaliaris I., (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. Waste Management, Volume 22, Issue 6, 631-641.

Gopaia P., Nijagunappa R., Kumar G. S., Krishna Gopala S. J., Patil M. R., Somasekar B.,(1985). Flotation studies on low grade magnesite deposits from Sujikonda near Daroji Bellary district, Karnataka state. Department of Geology and Mineral Processing, Gulbarga University, 293-298.