

## ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ (III) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ Β. ΕΛΛΑΔΑΣ

Μπουρλίβα Α.<sup>1</sup>, Μιχαηλίδης Κ.<sup>1</sup>, Σικαλίδης Κ.<sup>2</sup> και Τρώντσιος Γ.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη, [annab@geo.auth.gr](mailto:annab@geo.auth.gr), [trontzos@geo.auth.gr](mailto:trontzos@geo.auth.gr)

<sup>2</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη, [sikalidi@eng.auth.gr](mailto:sikalidi@eng.auth.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα χρήσης βερμικουλιτών από τις περιοχές Ασκός και Γερακινή της Β.Ελλάδας, ως προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση Cr(III) από υδατικά διαλύματά του. Οι βερμικουλίτες αυτοί αποτελούνται κυρίως από μικτές αργιλικές φάσεις. Τα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν συγκέντρωσης από 100 έως 2000mg/L. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με αυτά τα φυσικά υλικά έδειξαν υψηλή δεσμευτική ικανότητα Cr(III) από τα υδατικά του διαλύματα. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(III) προσδιορίστηκε σε 99,2% και 96,2% για τον βερμικουλίτη Ασκός και Γερακίνης, αντίστοιχα για συγκεντρώσεις Cr(III) 100mg/L. Το γεγονός αυτό καθιστά το βερμικουλίτη, ένα χαμηλής αξίας βιομηχανικό ορυκτό, ως ένα κατάλληλο φυσικό υλικό για εξυγίανση υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με Cr(III). Ο συντελεστής κατανομής KD δείχνει ότι η απομάκρυνση είναι υψηλότερη από υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης μικρότερης των 500mg/L. Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου (22±2oC) και τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθούν το μοντέλο της ισόθερμης του Freundlich. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους μηχανισμούς όπως είναι η ιοντοανταλλαγή, η προσρόφηση και η καθίζηση.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη στη σημερινή εποχή έχει προκαλέσει σε αρκετές περιπτώσεις πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα υγρά απόβλητα ορισμένων βιομηχανικών μονάδων περιέχουν επιβλαβή στοιχεία (βαρέα μέταλλα) σε υψηλές συγκεντρώσεις, συχνά πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια. Αυτά μεταφέρονται σε φυσικά τρεχούμενα νερά είτε άμεσα, είτε έμμεσα μέσω του αποχετευτικού συστήματος, χωρίς καμία περαιτέρω επεξεργασία.

Το χρώμιο είναι στοιχείο συνηθισμένο σε βιομηχανικά λύματα όπως των βυρσοδεφείων, των χημικών βιομηχανιών και βιομηχανιών χρωμάτων (Nieboer et al. 1988). Το χρώμιο εμφανίζεται με εξασθενή (Cr<sup>6+</sup>) αλλά και τρισθενή (Cr<sup>3+</sup>) οξειδωτική βαθμίδα. Το Cr<sup>6+</sup> είναι γνωστό για την τοξικότητά του και για τις σοβαρές επιπτώσεις που προκαλεί τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο (Singh et al. 1992).

Η παλιότερη και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης του Cr(III) από υγρά απόβλητα είναι η καθίζηση (Guo et al. 2005, Song et al. 1999). Παρόλο που η μέθοδος αποδείχτηκε αποτελεσματική, τα σοβαρά μειονεκτήματά της έκαναν τους διάφορους ερευνητές να στραφούν σε αναζήτηση νέων προσροφητικών υλικών. Σήμερα υπάρχει σημαντική αύξηση στη χρήση φυσικών προσροφητικών υλικών όπως είναι τα αργιλικά ορυκτά (Alvarez-Ayuso et al. 2003, Chakir et al. 2002, Khan et al. 1995), οι ζεόλιθοι (Barros et al. 2004, Loizidou et al. 1995), ο ενεργός άνθρακας (Lyva-Ramos et al. 1995, Morozova et al. 1995) και άλλα για την απομάκρυνση και δέσμευση του Cr(III).

Οι εκτεταμένες εμφανίσεις βερμικουλίτη που βρέθηκαν πρόσφατα στις περιοχές Ασκός και Γερακίνης αποτελούν σημαντική πηγή του συγκεκριμένου φυσικού υλικού. Στην περιοχή του Ασκός, Ν. Θεσσαλονίκης, ο βερμικουλίτης εμφανίζεται στην επαφή σερπεντινιωμένων υπερβασικών πετρωμάτων με διμαρμαρυγικούς γνεύσιους (Tsirambides & Michailidis 1999, Νταμπτίτζιας & Κου-

γκούλης 1994, Νταμπίζιας & Περγκάτσης 1990), ενώ στη Γερακινή, Ν. Χαλκιδικής στην επαφή πηγματιπικών ή γαββροπηγματιπικών φλεβών και υπερβασικών πετρωμάτων (Zhalyaskona-Papayotona et al. 1992). Πρόκειται για εύθρυπτο υλικό που αποτελείται από μεγάλα φύλλα, μερικές φορές μέχρι 3cm σε διάμετρο. Ο χαρακτηρισμός του ως βερμικουλίτη στηρίχθηκε στην ιδιότητα που παρουσιάζει να διογκώνεται με τη θέρμανση. Οι Νταμπίζιας & Περγκάτσης (1991) μέτρησαν βαθμό διόγκωσης 7 στους 870°C για το βερμικουλίτη του Ασκού και αναφέρουν ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες θα πρέπει να αυξάνει. Η λεπτομερής έρευνα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι τα φύλλα του βερμικουλίτη προέκυψαν από μία σταδιακή μετατροπή (φύλλο προς φύλλο) αρχικού βιοτίτη, κατά τη διάρκεια μιας υπεργενούς διεργασίας, όπως έδειξαν οι οξυγονοϊσοτοπικές αναλύσεις (Tsirambides & Michailidis 1999)

Ο βερμικουλίτης είναι ένα από τα ορυκτά της αργίλου που παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα (~160meq/100g) και ισχυρή προσροφητική ικανότητα. Γι'αυτό, θεωρείται ένα από τα φυσικά υλικά που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση υγρών αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης των βερμικουλιτών από τις περιοχές Ασκού και Γερακινής στην απομάκρυνση του Cr(III) από υδατικά του διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων.

## 2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Ορυκτολογία και χημική σύσταση βερμικουλίτη.

Τα δείγματα βερμικουλίτη που χρησιμοποιήθηκαν είναι φυσικά δηλαδή δεν έχουν υποστεί καμία θερμική και χημική κατεργασία. Αφού ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, κονιοποιήθηκαν σε γουδί αχάτη και σε όλη την πορεία της έρευνας χρησιμοποιήθηκε υλικό κοκκομετρίας μικρότερης των 63μm.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων βερμικουλίτη έγινε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κόνεως με χρήση περιθλασίμετρου Philips PW 1710 με συνθήκες λειτουργίας 35kV, 25mA, ταχύτητα σάρωσης 1,2°/sec, ταχύτητα καταγραφικού 1cm/min και περιοχή σάρωσης 3-63°2θ και ακτινοβολία X από αντικάθοδο Cu με μήκος κύματος 1,54184Å και φίλτρο Ni 0,0170mm. Πριν από την ακτινογράφιση έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Η απόκλιση των τιμών d είναι ±0,0002Å και των τιμών 2θ είναι ±0,005°. Χρησιμοποιήθηκαν, τόσο τυχαία, όσο και παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Η αναγνώριση των ενδοστρωματωμένων φάσεων καθώς και ο ημιποσοτικός προσδιορισμός έγινε σύμφωνα με τα διαγράμματα και τη μεθοδολογία των Moore and Reynolds (1997).

Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτολογικών φάσεων έγιναν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JEOL JSM-840 εφοδιασμένου με αναλυτικό σύστημα LINK-AN 10000 EDS. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: 15kV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1μm και χρόνος μέτρησης 100sec. Το λογισμικό σύστημα επεξεργασίας ήταν ZAF-4/FLS της LINK. Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα φυσικά ή συνθετικά ορυκτά και καθαρά μέταλλα.

### 2.2 Πειραματική διαδικασία

Η μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα (C.E.C.: cation exchange capacity) των δειγμάτων βερμικουλίτη έγινε σύμφωνα με την μέθοδο που αναφέρεται από τους Alexiades and Jackson (1966).

Προετοιμάστηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης χρωμίου (III) 100, 500, 1000 και 2000 mg/L με την διάλυση συγκεκριμένης ποσότητας CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O σε απιονισμένο νερό. Το pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων μετρήθηκε με πεχάμετρο Metrohm Herisau E510.

Η διαδικασία που εφαρμόστηκε στο πειραματικό μέρος (Sikalidis et al. 1988) είναι η εξής: 0,1g δείγματος βερμικουλίτη τοποθετούνται σε φυγοκεντρική φιάλη 70ml. Προστίθενται 50ml υδατικού διαλύματος χρωμίου (III) συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης και γίνεται ανάδευση για χρονικό διάστημα 45min σε θερμοκρασία δωματίου (22±2°C). Ο χρόνος των 45min θεωρείται ικανοποιητικός για την επίτευξη ισορροπίας ιοντοανταλλαγής των διαφόρων ιοντικών ειδών του χρωμίου με τα ανταλλάξιμα ιόντα του βερμικουλίτη. Στην συνέχεια, μετά από φυγοκέντρηση, γίνεται προσδιορισμός του χρωμίου (III) φασματοφωτομετρικά στο υπερκείμενο διαυγές διάλυμα με χρήση φασματο-

φωτόμετρου Perkin Elmer 901A. Η αναλογία υγρής φάσης προς στερεή είναι 500:1. Μετρίεται το pH του διαλύματος μετά την επίτευξη της ισορροπίας. Το ποσό του χρωμίου (III) που απομακρύνθηκε προσδιορίζεται από την διαφορά μεταξύ της αρχικής γνωστής συγκέντρωσης ( $C_o$ ) και της τελικής συγκέντρωσης σε κατάσταση ισορροπίας ( $C_{Eq}$ ) (Εξίσωση 1).

$$C_{\text{Απομάκρυνσης}} = C_o - C_{Eq} \quad (1)$$

Η ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(III) από το βερμικουλίτη εκφράστηκε τόσο με το συντελεστή κατανομής  $K_D$  όσο και με το ποσοστό απομάκρυνσης (%).

Ο συντελεστής κατανομής  $K_D$  δίνεται από τον τύπο (2):

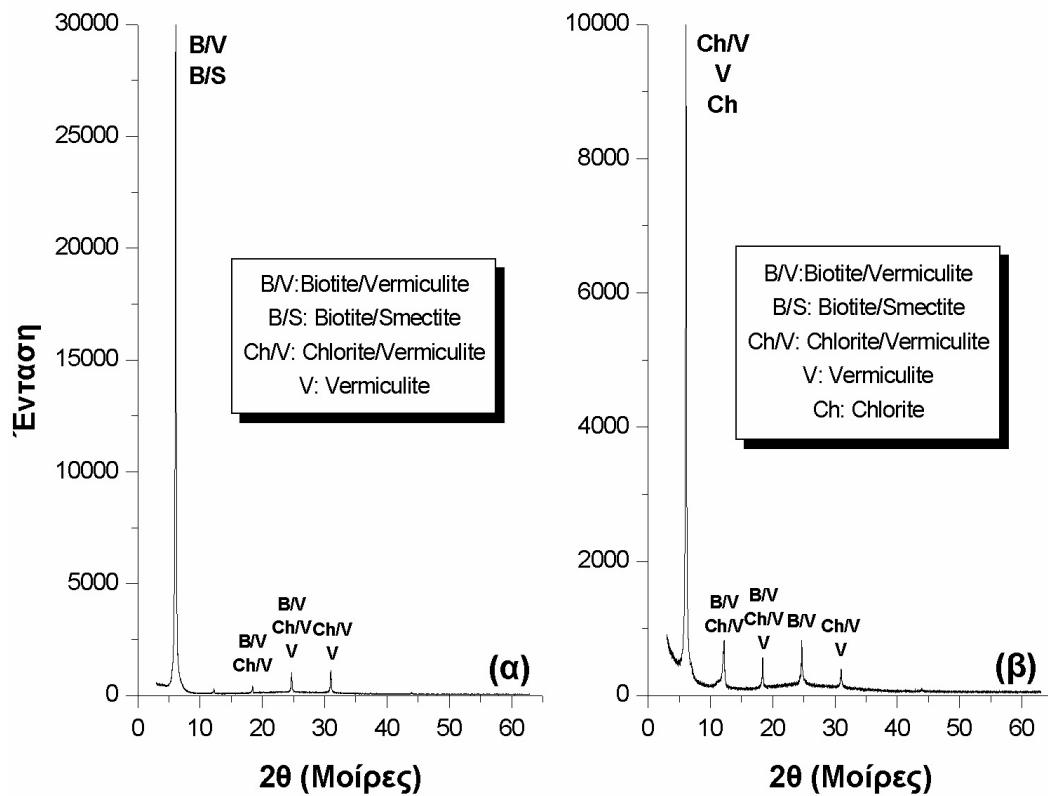
$$K_D = (C_o - C_{Eq}) \cdot V / C_{Eq} \cdot m \quad (\text{ml/g}) \quad (2)$$

όπου  $C_o$  και  $C_{Eq}$  είναι η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση ισορροπίας των κατιόντων του μετάλλου αντίστοιχα,  $V$  είναι ο όγκος του διαλύματος σε ml και  $m$  είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού σε g.

Το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται με βάση τον τύπο (3):

$$\text{Απομάκρυνση (\%)} = (C_o - C_{Eq}) \cdot 100 / C_o \quad (3)$$

όπου  $C_o$  είναι η αρχική συγκέντρωση και  $C_{Eq}$  η συγκέντρωση ισορροπίας των κατιόντων του μετάλλου.



Σχήμα 1. Περιθλασιογράμματα ακτίνων-Χ των δειγμάτων βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

### 2.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Για την ποσοτική έκφραση της δυνατότητας απομάκρυνσης του Cr(III) από το βερμικουλίτη τα αποτελέσματα των πειραμάτων δόθηκαν με τις ισόθερμες προσρόφησης και αναλύθηκαν με βάση τα μοντέλα των Freundlich και Langmuir.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι γραμμικές μορφές των ισόθερμων Freundlich και Langmuir που δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις, αντίστοιχα:

$$\log X = \log K_f + 1/n \log C_{Eq} \quad (4)$$

$$C_{Eq}/X = 1/K_L X_m + C_{Eq}/X_m \quad (5)$$

όπου  $X$  είναι το ποσό του προσροφημένου μετάλλου ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού (mg/g),  $C_{Eq}$  είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου μετάλλου σε κατάσταση ισορροπίας (mg/L) και  $K_f$ ,  $K_L$ ,  $X_m$  είναι σταθερές.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή των δειγμάτων βερμικουλίτη Ασκού (1-6) και Γερακινής (7-12).

ΔΕΙΓΜΑ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	37,87	36,72	36,56	38,39	37,34	37,87	38,22	39,17	39,96	37,54	38,68	39,68
TiO <sub>2</sub>	1,10	0,91	0,38	1,65	2,36	1,55	1,51	2,01	0,79	0,75	0,88	1,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,54	12,39	19,93	15,41	14,89	15,55	14,68	15,62	14,62	13,97	16,46	16,14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,09	b,d,	0,05	0,08	b,d,	0,19	b,d,	1,28	0,23	0,04	b,d,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> <sup>*1</sup>	10,08	10,5	10,10	9,68	10,95	9,70	10,91	9,38	5,39	9,61	10,35	9,42
MnO	0,04	0,02	0,09	0,10	0,06	0,16	b,d,	0,10	0,01	b,d,	0,10	0,09
MgO	19,79	22,27	17,57	20,19	22,35	24,96	23,54	24,39	27,12	29,84	20,34	26,02
NiO	b,d, <sup>**2</sup>	0,12	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	0,04	0,15	0,44	0,23	0,01	0,15
CaO	0,16	0,36	b,d,	b,d,	b,d,	0,18	0,02	0,16	0,26	0,42	0,13	0,13
Na <sub>2</sub> O	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	0,13	0,37
K <sub>2</sub> O	0,10	0,19	6,58	5,20	2,99	0,34	1,76	0,31	0,01	0,08	6,98	0,21
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>81,84</b>	<b>83,57</b>	<b>91,21</b>	<b>90,67</b>	<b>91,02</b>	<b>90,31</b>	<b>90,87</b>	<b>91,29</b>	<b>89,88</b>	<b>92,67</b>	<b>94,1</b>	<b>94,02</b>

<sup>\*1</sup> ολικός σίδηρος ως τρισθενής

<sup>\*\*2</sup> κάτω από το όριο ανίχνευσης του μικροαναλυτή

### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Χαρακτηρισμός του βερμικουλίτη

Η ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση των ακτίνων  $X$  επιβεβαίωσε (Σχ.1) τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών (Tsirambides & Michailidis 1999) για την περιοχή Ασκού ότι τα δείγματα βερμικουλίτη αποτελούνται κυρίως από μικτές αργιλικές φάσεις όπως βιοτίτης/βερμικουλίτης (υδροβιοτίτης), βιοτίτης/σμεκτίτης, χλωρίτης/βερμικουλίτης, βερμικουλίτης/σμεκτίτης αλλά και μικρό ποσοστό αμιγών αργιλικών φάσεων βιοτίτη και βερμικουλίτη. Από τα ακτινογραφήματα κοκκομετρικού κλάσματος 2-20 $\mu$ m και με βάση τη μέθοδο των Moore & Reynolds, υπολογίστηκε ότι ποσοστό >40% του υλικού αποτελείται από μικτές φάσεις βιοτίτη/βερμικουλίτη, όπου το ποσοστό του βιοτίτη κυμαίνεται μεταξύ 50-85%.

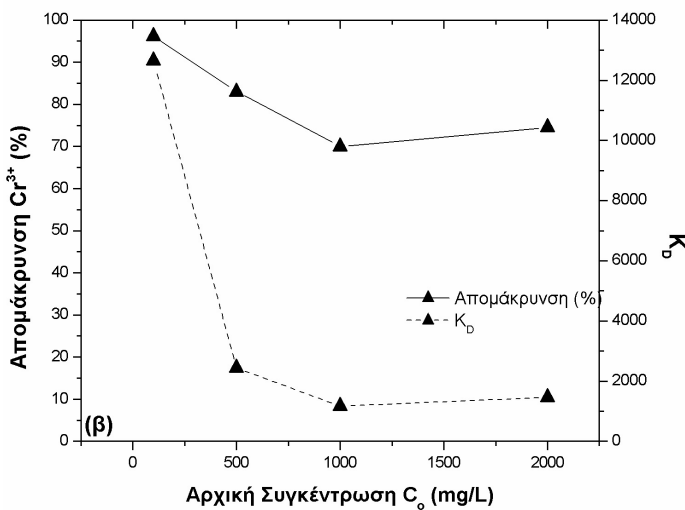
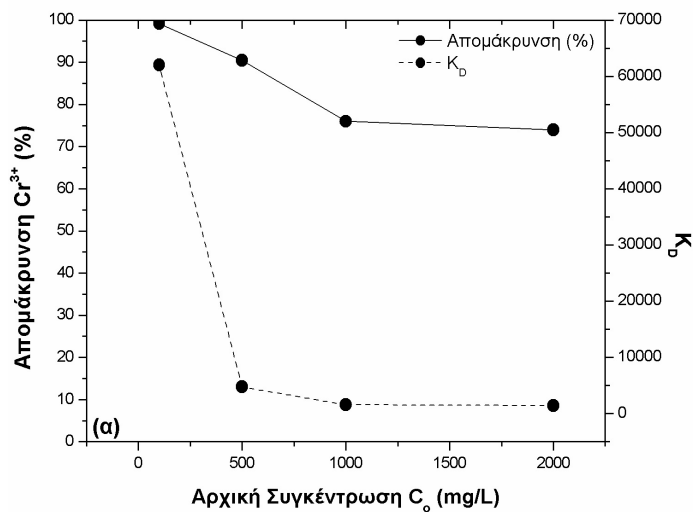
Στον Πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών αναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή του βερμικουλίτη των περιοχών Ασκού και Γερακινής, από όπου γίνεται φανερό ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα στη σύσταση των βερμικουλιτών από τις δύο περιοχές. Οι αναλύσεις με υψηλές τιμές  $K$  αντιπροσωπεύουν μικτές φάσεις βιοτίτη/βερμικουλίτη.

Οι τιμές CEC που προσδιορίστηκαν είναι 148meq/100g και 143meq/100g για τον βερμικουλίτη του Ασκού και της Γερακινής, αντίστοιχα.

#### 3.2 Πειράματα απομάκρυνσης χρωμίου (III)

Στον Πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(III) από υδατικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, με τη χρήση βερμικουλίτη. Από τον Πίνακα αυτό γίνεται φανερό ότι το % ποσοστό απομάκρυνσης επηρεάζεται έμμεσα από την αρχική συγκέντρωση του Cr(III) στο διάλυμα και μάλιστα με σαφή τάση ελάττωσης, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του

στοιχείου. Έτσι, η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρείται στα διαλύματα με συγκέντρωση Cr(III) 100mg/L με ποσοστά 99,2% και 96,2% για το βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής, αντίστοιχα (Σχ. 2α,β). Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι ο βερμικουλίτης των περιοχών αυτών έχει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(III) από τα υδατικά του διαλύματα. Από ανάλογα πειράματα που έγιναν με καθαρό πρότυπο βερμικουλίτη του Kent (Μπουρλίβα 2001) διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(III) ήταν συγκριτικά χαμηλότερη (μέχρι 77%). Θα πρέπει λοιπόν η υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση Cr(III) του βερμικουλίτη των περιοχών Ασκού και Γερακινής να αποδοθεί πιθανόν στην παρουσία των μικτών αργιλικών φάσεων από τις οποίες αποτελούνται.



Σχήμα 2. Συντελεστής κατανομής  $K_D$  και ποσοστό απομάκρυνσης Cr(III) (%) σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση χρωμίου (III) για τα δείγματα βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(III) από υδατικά διαλύματα με χρήση βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

(α)

$C_o$ (mg/L)	pH <sub>o</sub>	$C_{Eq}$ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	$K_D$ (ml/g)	pH <sub>Eq</sub>
100	3,65	0,80	99,20	20333,33	7,40
500	3,40	47,50	90,50	2188,17	3,90
1000	3,65	240,00	76,00	1139,34	3,80
2000	3,60	520,00	74,00	1627,66	3,40

(β)

$C_o$ (mg/L)	pH <sub>o</sub>	$C_{Eq}$ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	$K_D$ (ml/g)	pH <sub>Eq</sub>
100	3,65	3,80	96,20	1696,703	6,10
500	3,40	85,00	83,00	1311,594	3,90
1000	3,65	300,00	70,00	1166,667	3,90
2000	3,60	510,00	74,50	1285,714	3,45

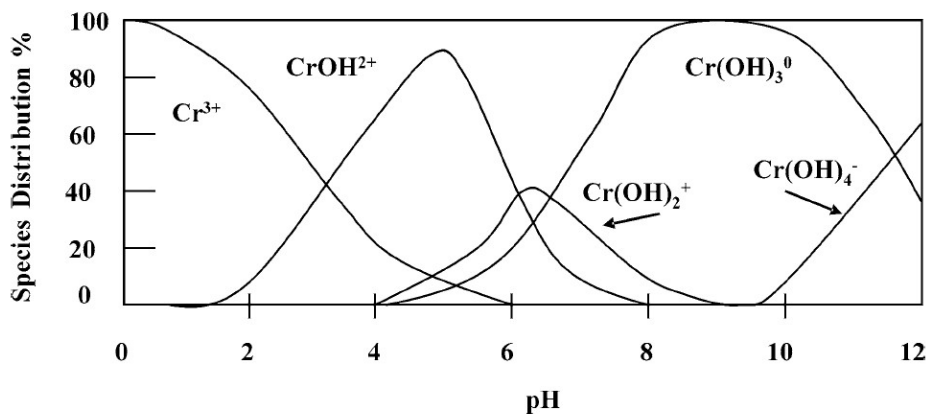
$C_o$ : Αρχική Συγκέντρωση Cr(III) (mg/L)

$C_{Eq}$ : Συγκέντρωση Ισορροπίας Cr(III) (mg/L)

pH<sub>o</sub>: Αρχικό pH

pH<sub>Eq</sub>: Τελικό (σε κατάσταση ισορροπίας) pH

Σύμφωνα με το συντελεστή κατανομής  $K_D$ , η απομάκρυνση του Cr(III) από το βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής είναι συγκριτικά μεγαλύτερη για υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης μικρότερης των 500mg/L (Σχ. 2). Η σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου σε τιμές pH μεγαλύτερες από 5 οφείλεται σε φαινόμενα υδρόλυσης και καταβύθισης του χρωμίου (Σχ. 3) και όχι μόνο σε προσρόφηση ( Bradl 2004, Khan et al. 1995 ).



Σχήμα 3. Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH.

Ο προσδιορισμός φασματοφωτομετρικά των στοιχείων K, Na, Ca, Mg, Fe και Al στο διαυγές διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας (Πίν. 3) υποδεικνύει ότι το χρώμιο ιοντοανταλλάσσεται κατά ένα ποσοστό με άλλα κατιόντα που βρίσκονται στη δομή του βερμικουλίτη ως ανταλλάξιμα. Συγκεκριμένα, το τρισθενές χρώμιο ανταλλάσσεται κυρίως με το ιόν του μαγνησίου  $Mg^{2+}$  και στην συνέχεια με  $K^+$ ,  $Na^+$  και  $Ca^{2+}$ .

Η μέχρι σήμερα έρευνα έχει αποδείξει ότι η απομάκρυνση κατιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση προσροφητικών μέσων είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Η απομάκρυνση οφείλεται σε διάφορες διαδικασίες όπως είναι η ιοντοανταλλαγή, η προσρόφηση και η καταβύθιση (Stumm 1992, Davis et al. 1990).

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις των κατιόντων K, Na, Ca, Mg, Fe και Al στο διαυγές διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας κατά την απομάκρυνση του Cr(III) από υδατικά διαλύματα με χρήση των δειγμάτων βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

(α)

C <sub>0</sub> (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)
100	1,01	18,5	<O.A*	<O.A	1,14
500	1,07	37,5	<O.A	<O.A	2,19
1000	0,94	32,0	<O.A	1,1	2,08
2000	1,05	25,5	0,21	2,0	1,03

(β)

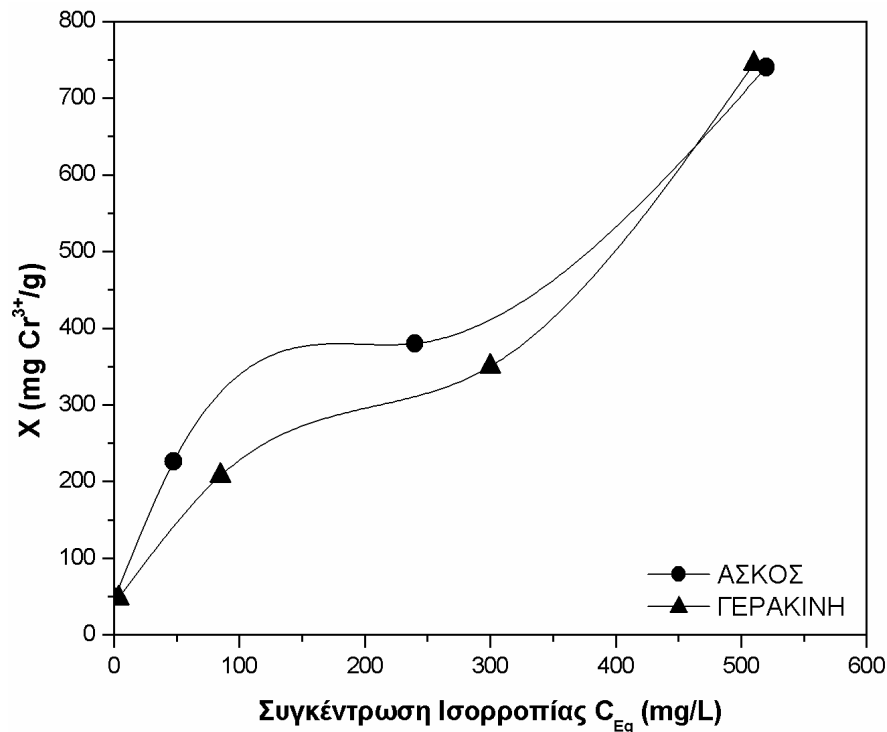
C <sub>0</sub> (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)
100	0,45	12,5	<O.A	<O.A	3,08	0,87
500	0,51	18,5	<O.A	<O.A	2,05	0,82
1000	0,61	26,0	<O.A	1,39	1,57	1,27
2000	0,51	20,5	0,19	2,58	0,92	1,12

C<sub>0</sub>: Αρχική Συγκέντρωση Χρωμίου (mg/L)

<O.A: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

### 3.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης για την απομάκρυνση του Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 100 έως 2000mg/L φαίνονται στο Σχήμα 4. Η αρχική κλίση των ισόθερμων, με βάση και τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, δείχνουν ότι η προσθήκη του βερμικουλίτη προκαλεί σημαντική μεταβολή του pH προς το ουδέτερο γεγονός που προκαλεί καθίζηση Cr(OH)<sub>3</sub> (Σχ.3).

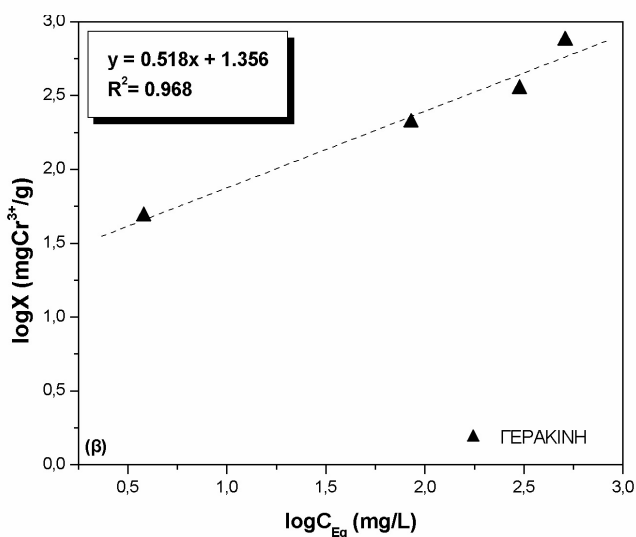
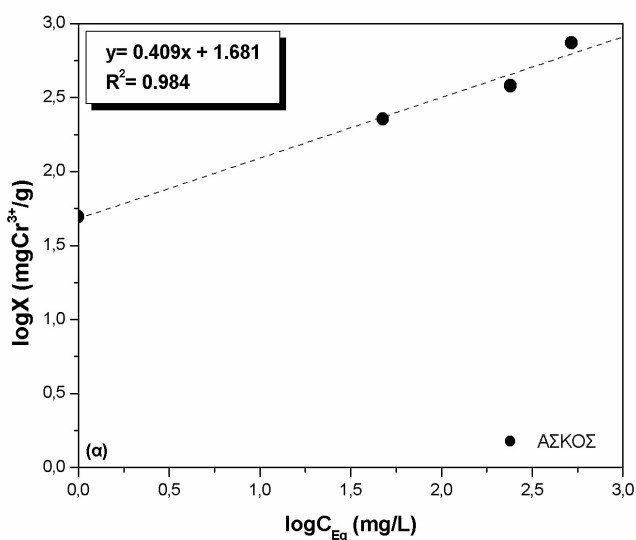


Σχήμα 4. Ισόθερμες προσρόφησης Cr(III) για τα δείγματα βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(III) από υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης από 100 έως 2000mg/L ακολουθούν την ισόθερμη του Freundlich όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5. Η γραφική παράσταση του  $\log X$  σε σχέση με το  $\log C_{Eq}$  μας δίνει ευθεία γραμμή όπου η κλίση και η διαφορά ύψους με τον οριζόντιο άξονα αντιστοιχούν στο  $1/n$  και στο  $\log K_f$ , αντίστοιχα.

Η γραμμή τάσης έχει κλίση  $<1$  γεγονός που υποδηλώνει την αλληλεξάρτηση της συγκέντρωσης με την απομάκρυνση του Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη για το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Οι τιμές του  $K$  και  $n$  υπολογίστηκαν με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και βρέθηκαν να είναι 47,97 και 2,44 για τον βερμικουλίτη Ασκού και 22,70 και 1,93 για τον βερμικουλίτη Γερακινής, αντίστοιχα. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση  $C_0$  αυξάνεται και ο συντελεστής  $K$  γεγονός που αποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του Cr(III) δεν οφείλεται μόνο σε προσρόφηση αλλά και σε άλλους μηχανισμούς.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης δεν ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir.



Σχήμα 5. Ισόθερμες Freundlich κατά την απομάκρυνση Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.



#### 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα φυσικά δείγματα βερμικουλιτών Ασκού και Γερακινής που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ως προσροφητικό μέσο παρουσίασαν αξιόλογη δυνατότητα απομάκρυνσης του Cr(III) από υδατικά διαλύματα. Η μέγιστη απομάκρυνση προσδιορίστηκε σε 99,2% για το βερμικουλίτη Ασκού και σε 96,2% για το βερμικουλίτη Γερακινής για συγκεντρώσεις Cr(III) 100mg/L. Επομένως, οι βερμικουλίτες των παραπάνω περιοχών, που αποτελούνται κυρίως από μικτές αργιλικές φάσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως έχουν, για την εξυγίανση υγρών αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων πλούσιων σε Cr(III). Σύμφωνα με το συντελεστή κατανομής  $K_D$  η απομάκρυνση του Cr(III) είναι μεγαλύτερη από υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης μικρότερης των 500mg/L. Η δραστική αύξηση της απομάκρυνσης του χρωμίου σε τιμές pH μεγαλύτερες του 5 οφείλεται σε καθίζηση. Τα πειράματα απομάκρυνσης διενεργήθηκαν στις ίδιες συνθήκες και σε θερμοκρασία δωματίου ( $22\pm 2^\circ\text{C}$ ) και τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθούν το μοντέλο της ισόθερμης του Freundlich. Η απομάκρυνση του Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής αποδεικνύεται πειραματικά ένα σύνθετο και πολύπλοκο φαινόμενο που βασίζεται σε διάφορους μηχανισμούς όπως είναι η απορρόφηση, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή και η καθίζηση.

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η κ. Μπουρλίβα ευχαριστεί θερμά το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική υποστήριξη των μεταπτυχιακών της σπουδών μέρος των οποίων είναι και η παραπάνω έρευνα.

#### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Μπουρλίβα Α. 2001. Μελέτη εμφανίσεων βερμικουλίτη σε περιοχές της Βόρειας Ελλάδας. Δυνατότητα χρήσης του βερμικουλίτη στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη.
- Νταμπίτζιας Σ. & Κουγκούλης Χ. 1994. Το κοίτασμα τάλκη βερμικουλίτη στο σερπεντινιτικό σώμα T6 περιοχής Ασκού, Θεσσαλονίκης. Πρακτικά 7<sup>ου</sup> Επιστημονικού Συνεδρίου ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, τομ. XXXI, σελ. 567-580.
- Νταμπίτζιας Σ. & Περγιάκης Β. 1990. Εμφανίσεις βερμικουλίτη με οικονομικό ενδιαφέρον στην περιοχή Ασκού, Ν. Θεσσαλονίκης. Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Επιστημονικού Συνεδρίου ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, τομ. XXV/2, σελ. 355-367.
- Alvarez-Ayuso E. & Garcia-Sanchez A. 2003. Removal of heavy metals from wastewaters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 51(5), 475-480.
- Alexiades C.A. & Jackson M.L. 1966. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments, *Clays and Clay Minerals*, 14, 35-52.
- Barros M., Silva E.A., Arroyo P.A., Tavares C.R.G., Schneider R.M., Suszek M. & Sousa-Aguiar E.F. 2004. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 59, 5959-5966.
- Bradl H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, In Press.
- Chakir A., Bessiere J., Kacemi K.E. & Marouf B. 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B95, 29-46.
- Davis J.A. & Kent D.B. 1990. Surface complexation modelling in aqueous geochemistry. *Mineral Water Interface Geochemistry*, MSA Reviews in Mineralogy, 23, 177.
- Guo Z., Zhang G., Fang J. & Dou X. 2005. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, In Press.
- Khan S.A., Rehman R. & Khan M.A. 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.
- Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos D. & Dimitrakopoulos D. 1992. *J. Environ. Sci. Health*, A27(7), 1759-1769.
- Lyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. & Mendoza-Barron J. 1995. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 64-67.
- Moore D.M. & Reynolds R.C. 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York, Oxford University Press.
- Morozova A.A. 1995. *Russian J. Appl. Chem.*, 68, 673-676.
- Nieboer E. & Jusys A.A. 1988. Chromium in the natural and human environments. New York, Wiley, 25.
- Sikalidis C.A., Misaelides P. & Alexiades C.A. 1988. Cesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations. *Environmental Pollution*, 52, 67-79.

- Singh D.B., Rupainwar D.C. & Prasad G. 1992. Studies on the removal of Cr(VI) from wastewater by feldspar. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53, 127-131.
- Song Z., Williams C.J. & Edyvean R.G.J. 2000. Sedimentation of tannery wastewater. *Wat. Res.*, 34(7), 2171-2176
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York, Wiley.
- Tsirambides A. & Michailidis K. 1999. An X-ray, EPMA, and oxygen isotope study of vermiculitized micas in the ultramafic rocks at Askos, Macedonia, Greece. *Appl. Clay Science*, 14, 121-140.
- Zhelyaskova-Panayotova M., Laskou M., Economou M. & Stefanov D. 1992. Vermiculite occurrences from the Vavdos and Gerakini areas of the W. Chalkidiki Peninsula, Greece. *Chem. Erde* 52, 41-48.

## ABSTRACT

### **REMOVAL OF CHROMIUM (III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY VERMICULITES FROM N. GREECE AREAS**

Bourliva A.<sup>1</sup>, Michailidis K.<sup>1</sup>, Sikalidis C.<sup>2</sup> and Trontsios G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, annab@geo.auth.gr, trontzos@geo.auth.gr*

<sup>2</sup>*Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, sikalidi@eng.auth.gr*

The use of vermiculites from Askos and Gerakini areas (N. Greece) as a sorbent for the removal of Cr(III) from aqueous solutions was studied using a batch type method. Askos and Gerakini vermiculites are mainly consisted of mixed layer phyllosilicates. The concentration of the solutions used varied between 100 and 2000mg/L. The experimental results showed that the studied vermiculite samples exhibited a significant capacity for removing Cr(III) from its aqueous solutions. The maximum chromium removal from solutions containing 100mg/L, was found to reach 99,2% and 96,2% for the Askos and Gerakini vermiculite, respectively. Thus, this low-cost industrial mineral may offer a solution for purifying heavy metal wastewaters. The uptake distribution coefficient (K<sub>d</sub>) showed that the relative Cr(III) removal is higher for initial concentrations below 500mg/L. Batch adsorption experiments conducted at room temperature (22±2°C) showed that the adsorption patterns followed the Freundlich isotherm model. The Cr(III) removal is a rather complicated phenomenon related both to the aqueous chemistry of the elements and the nature of the utilized materials. The removal procedure can be attributed to different processes such as ion exchange, adsorption, and precipitation.