

Αξιοποίηση Υπολειμμάτων Εξόρυξης Δολομίτη

Σ. Φαρμάκη, Ε. Βορρίση, Ό. Καρακάση, Α. Μουτσάτσου

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Λέξεις κλειδιά: Προσρόφηση, Δολομίτης, Δολομιτικό Μάρμαρο, Βαρέα και τοξικά μέταλλα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Δολομίτης υψηλής καθαρότητας ($MgO > 20\%$) είναι άφθονος και διαδεδομένος σε όλη την Ελλάδα, συνοδεύοντας σχεδόν πάντοτε τον ασβεστόλιθο. Ωστόσο, οι εγχώριες βιομηχανίες αδυνατούν να απορροφήσουν τα αποθέματά του. Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της προσρόφησης μετάλλων, τα οποία απαντούν συχνά σε βιομηχανικά απόβλητα, όπως Cu, Zn, Cd και Pb, από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ανθρακικών πετρωμάτων και ειδικότερα με δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο ως προσροφητικών μέσων σε διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα. Η κατακράτηση των μετάλλων εξετάζεται υπό σταθερές και συνεχείς συνθήκες ροής, είτε υπό ανάδευση είτε εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή, αντιστοίχως. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν τον δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο ως εν δυνάμει προσροφητικά υλικά των μετάλλων Zn, Cu, Cd και Pb με ικανοποιητικό επίπεδο κατακράτησης, το οποίο υπερβαίνει το 90% στις περισσότερες περιπτώσεις.

Utilization Of Dolomite Mining Wastes

Farmaki S.,Vorrissi E.,Karakasi O., Moutsatsou A.

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, National Technical University of Athens

Key words: Adsorption, Dolomite, Dolomitic Marble, Zinc, Copper, Lead, Cadmium

ABSTRACT: Pure dolomite ($MgO > 20\%$) is abundant and widespread all over Greece, accompanying almost always limestone. However, local industries cannot absorb its enormous and high quality deposits. The main objective of the present work is the study of the adsorption of metal ions commonly present in industrial effluents, such as Cu, Zn, Cd and Pb, from aqueous solutions using dolomite and dolomitic marble as sorbents. Batch and column sorption experiments were conducted aiming at determining the retention capacity for the above metals in stable and continuous flow conditions, respectively. The experimental results indicate both dolomite and dolomitic marble as potential sorbents of Zn, Cu, Cd and Pb with satisfactory retention capacity, exceeding 90% in most cases.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η μόλυνση των αποθεμάτων νερού με βαρέα μέταλλα αυξάνεται σταθερά ως αποτέλεσμα του υπερπληθυσμού και της επέκτασης των βιομηχανικών δραστηριοτήτων [Pehlivan et al.,2009]. Η ραγδαία ανάπτυξη βιομηχανιών, όπως οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, εξόρυξης, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, μπαταριών βυρσοδεψίας, χαρτοβιομηχανίες κ.ά., έχει ως συνέπεια την αυξανόμενη άμεση ή έμμεση απόρριψη υγρών αποβλήτων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες [Fu et al.,2011]. Μεταξύ των παραπάνω βιομηχανιών, η βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, ειδικότερα η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και το επιφανειακό φινιρίσμα των μετάλλων, η βιομηχανία ηλεκτρονικών και ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών συσκευών, καθώς επίσης και η εξαγωγική μεταλλουργία αποτελούν τους βασικότερους παραγωγούς υγρών αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Οι συγκεκριμένοι τομείς μολύνουν το περιβάλλον με υγρές απορροές που περιέχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και μερικές εκατοντάδες $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) μεταλλικών ιόντων, μεταξύ των οποίων τα Cr, Ni, Zn, Pb, Cu και Cd είναι κατά κανόνα σε μεγαλύτερη αφθονία [Bozic et al.,2009]. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και τείνουν να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας ασθένειες και δυσλειτουργίες ακόμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ ιόντα πολλών βαρέων μετάλλων είναι γνωστό ότι είναι τοξικά και καρκινογενή [Pehlivan et al.,2009,Fu et al.,2011].Συνεπώς, αυτά τα τοξικά στοιχεία είναι απαραίτητο να εξαλείφονται από τα υγρά απόβλητα ώστε να προστατεύεται ο άνθρωπος και το περιβάλλον. Πολλές μέθοδοι, όπως η χημική κατακρήμνιση, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση, η διήθηση μέσω μεμβρανών, η ηλεκτροχημικές τεχνολογίες επεξεργασίας, κ.ά., έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ρυπαντών.

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πιο ενδιαφέρουσες μεθόδους εξαιτίας της υψηλής απόδοσής της στην αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από διάφορες απορροές [Bozic et al.,2009,Ghazy et al.,2010]. Για αυτό το λόγο, πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να βρεθούν αποτελεσματικά οργανικά και ανόργανα προσροφητικά μέσα. Τα υλικά αυτά είναι άφθονα, φθηνά και διαθέτουν εν γένει ισχυρή έλξη και υψηλή χωρητικότητα, δύο από τις βασικές ιδιότητες των προσροφητών [Ghazy et al.,2010,Ghazy et al.,2008]. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων που βασίζεται στην ρόφηση τους στην επιφάνεια ορυκτών αποτελεί μια εναλλακτική επιλογή [Garcia-Sanchea et al., 2002].

Τα ανθρακικά ορυκτά και πετρώματα αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μεταλλικά ιόντα, απομακρύνοντάς τα από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης, απορρόφησης/διάχυσης στερεάς κατάστασης και επιφανειακής κατακρήμνισης/συν-κατακρήμνισης [Godelitsas et al., 2006]. Ο ασβεστίτης, ο μαγνησίτης και ο δολομίτης έχουν ερευνηθεί για τη χρήση τους ως εν δυνάμει προσροφητικά μέσα βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών μετάλλων από διαλύματα. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης τους φαίνεται να είναι ένας συνδυασμός ιοντοεναλλαγής και κατακρήμνισης στην ανθρακική επιφάνεια [Yahya et al., 2006].

Ο δολομίτης θεωρείται ότι σχηματίζεται μέσω αντικατάστασης του πρόδρομου ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη), διαδικασία η οποία τείνει να δημιουργεί και να διατηρεί πορώδες εξαιτίας του μικρότερου μοριακού όγκου-η μείωση προσεγγίζει περίπου του 13% όταν ο ασβεστίτης μεταβάλλεται σε δολομίτη [Pehlivan et al.,2009]. Η ιδανική δομή του στοιχειομετρικού δολομίτη αποτελείται από στρώματα ανθρακικών τα οποία χωρίζονται από εναλλασσόμενα στρώματα ασβεστίου και μαγνησίου [Waren,2000]. Μικρές ποσότητες σιδήρου και μαγνίου είναι παρούσες μερικές φορές [Walker et al.,2004]. Ο όρος δολομίτης χρησιμοποιείται τόσο για τον ορυκτό δολομίτη (ανθρακικό μαγνήσιο ασβέστιο $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και για το πέτρωμα του δολομίτη, ο οποίος αποτελείται, κυρίως, από ορυκτό δολομίτη. Ο δολομίτης μπορεί να αντικατασταθεί από μεταγενέστερες πιο σταθερές φάσεις, με τέτοιες αντικαταστάσεις να επαναλαμβάνονται πολλές φορές κατά τη διάρκεια της

μεταμόρφωσης [Pehlivan et al.,2009]. Καθαρός δολομίτης, με $MgO > 20\%$, είναι διαδεδομένος σε όλη την Ελλάδα, συνοδεύοντας σχεδόν πάντα τον ασβεστόλιθο [Τσιραμπίδης,2005]. Η χρήση του δολομίτη αυξάνεται σημαντικά σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως η βιομηχανία τροφίμων και η φαρμακοβιομηχανία και η παραγωγή λιπασμάτων, γυαλιού και κατασκευαστικών υλικών [Kocaoba,2007].

Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της προσρόφησης μετάλλων Cu, Zn, Cd και Pb από υδατικά διαλύματα με τη χρήση δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου ως προσροφητικών μέσων. Η επιλογή του παραπάνω συστήματος γίνεται για τους εξής λόγους. Πρώτον τα μέταλλα Pb, Cd, Zn και Cu απαντώνται συχνά σε βιομηχανικές απορροές. Δεύτερον, ο δολομίτης αποτελεί ένα φθινό υλικό σε αφθονία και συνιστά κύριο συστατικό πολλών αβαθών υπόγειων υδροφόρων οριζώντων που λειτουργούν ως πηγή πόσιμου νερού και βαθέων γεωλογικών σχηματισμών που χρησιμοποιούνται για την υπόγεια απόρριψη υγρών αποβλήτων. Τρίτον, αν και ο δολομίτης είναι άφθονος στην Ελλάδα, οι εγχώριες βιομηχανίες (π.χ. υαλουργία) αδυνατούν να απορροφήσουν τα αποθέματά του. Η εφαρμογή του, συνεπώς, ως προσροφητικό μέσο βαρέων μετάλλων αποτελεί ενδιαφέρουσα επιλογή με μεγάλο πρακτικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και σημασία.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Προσροφητικά υλικά και διαλύματα

Η κατακράτηση των μετάλλων εξετάζεται υπό σταθερές και συνεχείς συνθήκες ροής, είτε υπό ανάδευση επί 1h είτε εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή, αντιστοίχως. Για συγκριτικούς λόγους, στην περίπτωση της στερεάς κλίνης, αντιπαραβάλλεται το ασβεστολιθικό μάρμαρο ως προσροφητικό μέσο. Τα τρία ανθρακικά πετρώματα έχουν διαφορετική προέλευση. Συγκεκριμένα, ο δολομίτης προέρχεται από την ευρύτερη περιοχή της Αττικο-Βοιωτίας, το δολομιτικό μάρμαρο από το Βόλακα Δράμας και το ασβεστολιθικό μάρμαρο από την Πεντέλη Αττικής. Τα υλικά μελετώνται σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 1 .

Πίνακας 1. Κοκκομετρίες των ανθρακικών υλικών που μελετώνται ως προσροφητικά υλικά.

Προσρόφηση υπό σταθερές συνθήκες		Προσρόφηση υπό συνεχείς συνθήκες ροής		
Δολομίτης	Δολομιτικό μάρμαρο	Δολομίτης	Δολομιτικό μάρμαρο	Ασβεστολιθικό μάρμαρο
<90 μm		<1 mm	<1 mm	<1 mm
90-315 μm	315-1000 μm	(<90 μm :28,7%	(<90 μm :19,4%	(<90 μm : 29,7%,
315-1000 μm		90-315 μm : 28,5%	90-315 μm : 16,2%	90-315 μm : 40,1%,
1000-4000 μm		315-1000 μm : 42,8%)	315-1000 μm : 64,4%)	315-1000 μm : 30,1%)

Η προσρόφηση των μετάλλων μελετάται είτε σε μονομεταλλικό υδατικό διάλυμα του εκάστοτε στοιχείου είτε σε πολυμεταλλικό διάλυμα αυτών, με συγκεντρώσεις 100 mg/L για τον ψευδάργυρο και το χαλκό και 5 mg/L για το μόλυβδο και το κάδμιο. Συγκεκριμένα, στην προσρόφηση σε σταθερές συνθήκες χρησιμοποιούνται και οι δύο περιπτώσεις διαλυμάτων, ενώ στην προσρόφηση σε συνεχείς συνθήκες ροής χρησιμοποιείται μόνο το πολυμεταλλικό διάλυμα μετάλλων. Η διαδικασία της προσρόφησης διεξάγεται σε pH διαλύματος 5. Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη χρήση διαλυμάτων NaOH και HCl ή HNO₃ πριν την προσθήκη του προσροφητικού υλικού. Ο δολομίτης λειτουργεί αποτελεσματικότερα υπό όξινες συνθήκες (pH<6), και αποφεύγεται η κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων ως υδροξείδια, γεγονός που θα οδηγούσε σε μείωση της προσρόφησης στην δολομιτική επιφάνεια [Pehlivan et al.,2009,Kocaoba,2007].

2.2 Χαρακτηρισμός προσροφητικών μέσων

Τα προς μελέτη προσροφητικά υλικά μελετώνται ποιοτικά και ποσοτικά μέσω Φασματομετρίας Περιθλάσης (Siemens, D5000) και Φθορισμού Ακτίνων Χ (Philips 1606) και Θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA/SDTA 851 Mettler Toledo).

2.3 Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία προσρόφησης σε σταθερές συνθήκες, περιλαμβάνει την ανάδευση ποσότητας δολομιτικού ασβεστόλιθου με όγκο διαλύματος μετάλλου σε προκαθορισμένες συνθήκες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, πραγματοποιείται διήθηση. Το διήθημα αναλύεται μέσω Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Perkin Elmer 3300) με σκοπό τον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα. Το στερεό οδηγείται προς ξήρανση και στη συνέχεια, προσδιορίζεται η εκπλυσιμότητα. Η εκπλυσιμότητα του δολομιτικού ασβεστόλιθου και του δολομιτικού μαρμάρου μελετάται σε σταθερές συνθήκες μέσω ανάδευσης. Η διαδικασία πραγματοποιείται, ενδεικτικά, σε επιλεγμένα κοκκομετρικά κλάσματα του προσροφητικού υλικού για τα διάφορα διαλύματα των μετάλλων.

Πίνακας 2. Κοκκομετρικά κλάσματα του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου για τη μελέτη της εκπλυσιμότητας.

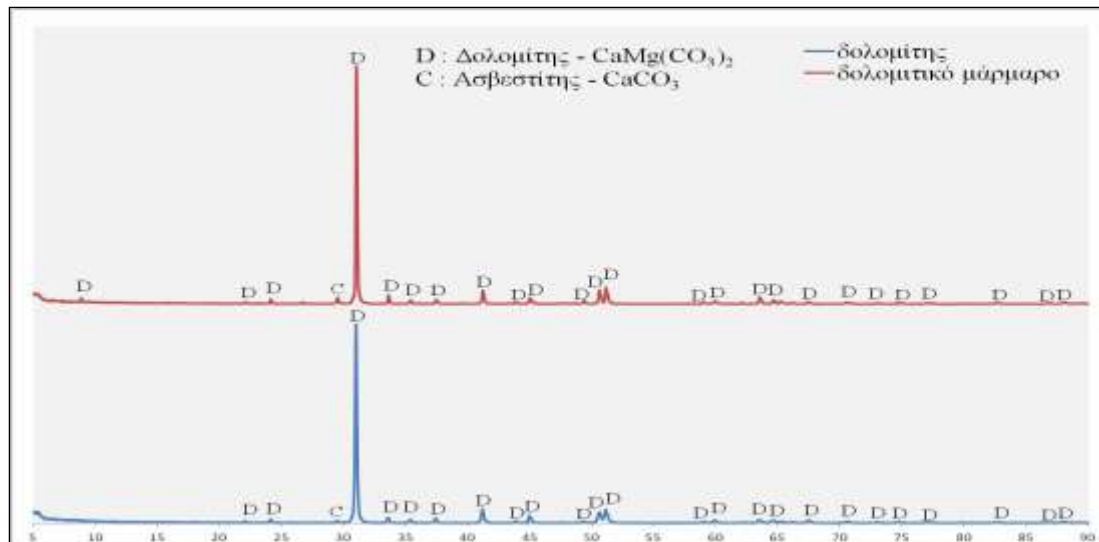
	Διάλυμα μετάλλων				
	Μονομεταλλικό διάλυμα Zn	Μονομεταλλικό διάλυμα Cu	Μονομεταλλικό διάλυμα Pb	Μονομεταλλικό διάλυμα Cd	Πολυμεταλλικό διάλυμα Zn, Cu, Pb, Cd
Κοκκ/κό κλάσμα δολομίτη (μm)	< 90	1000-4000	< 90	1000-4000	315-1000
Κοκκ/κό κλάσμα δολ. μαρμάρου (μm)			315-1000		

Η διαδικασία προσρόφησης σε συνεχείς συνθήκες ροής περιλαμβάνει τη διέλευση υδατικού διαλύματος των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu μέσα από στερεά κλίνη, η οποία είναι πληρωμένη με κονιοποιημένο δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο ή ασβεστολιθικό μάρμαρο σε κοκκομετρία <1mm. Η κλίνη που χρησιμοποιείται έχει ύψος 30 cm και εσωτερική διάμετρο 5 cm. Η ροή του διαλύματος είναι καθοδική, προσομοιάζοντας με αυτό τον τρόπο τη φυσική ροή των υδάτων στο έδαφος. Ο ρυθμός της ροής είναι ίσος με 1,25 mL/min και επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας. Τα εκλούσματα παραλαμβάνονται περιοδικά ανά 100 mL και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά. Μετά το πέρας της συνολικής διαδικασίας, το προσροφητικό υλικό οδηγείται προς ξήρανση.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

3.1 Χαρακτηρισμός προσροφητικών υλικών

Στον Πίνακα 3 και την Εικόνα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των δύο υλικών.



Εικόνα 1. Ακτινογράφημα δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου.

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X συμπεραίνεται ότι και τα δύο δείγματα, δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου, αποτελούνται σχεδόν ολοκληρωτικά από ορυκτό δολομίτη. Ειδικότερα, εμφανής είναι η χαρακτηριστική κορυφή του δολομίτη και η μοναδική πρόσμιξη που παρατηρείται είναι ο ασβεστίτης.

Πίνακας 3. Ποσοτική και ποιοτική ανάλυση για το δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο.

Οξείδια/Στοιχεία	Δολομίτης	Δολομιτικό μάρμαρο
	Συγκέντρωση (%)	Συγκέντρωση (%)
CaO	32,3	35,1
MgO	20,5	16,8
SiO ₂	0,27	0,52
Fe	590 ppm	310 ppm
Al	290 ppm	200 ppm
Sr	170 ppm	200 ppm
K	77 ppm	89 ppm
S	65 ppm	33 ppm
P	50 ppm	
Cu	10 ppm	
Cl	53 ppm	
Απώλεια πύρωσης (%)	47,50	46,70

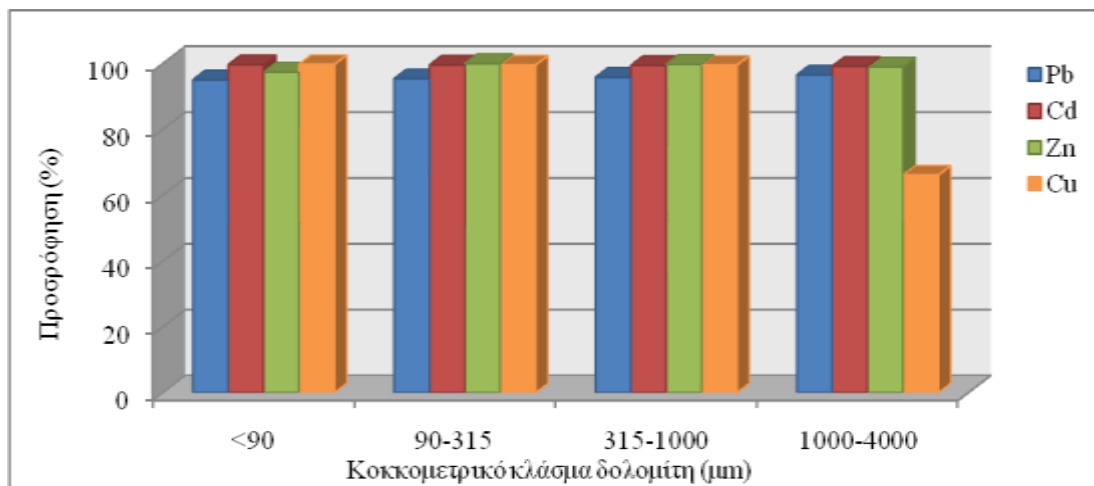
Τα θερμογραφήματα του δολομίτη επιβεβαιώνουν την ορυκτολογική ανάλυση και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Walker et al.,2004] δίδουν τη διάσπαση της δομής του δολομίτη με ταυτόχρονο σχηματισμό ασβεστίτη, CaCO₃, και οξειδίου του μαγνησίου, MgO, και έκλυση αερίου CO₂, με βάση την αντίδραση:



Ακολουθεί δε η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη.

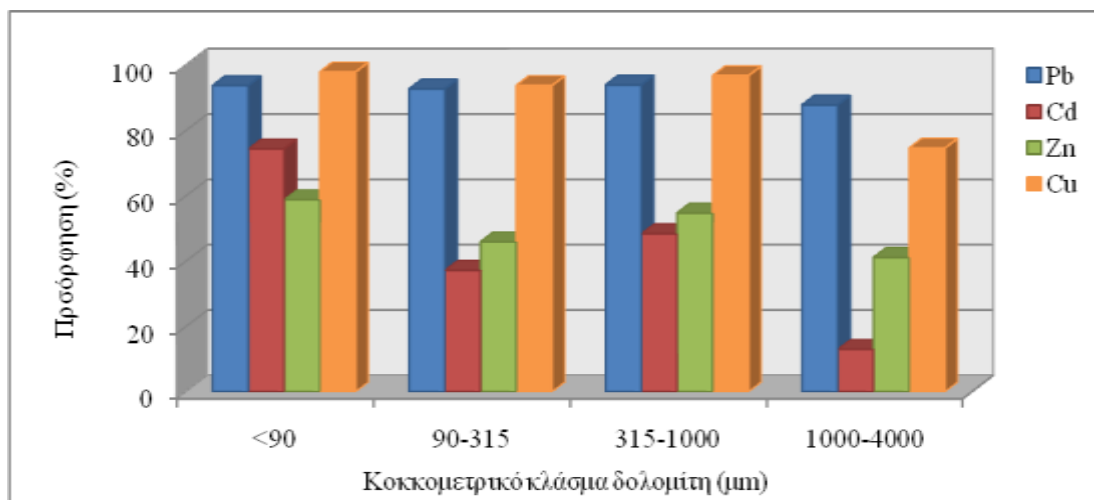
3.2 Προσρόφηση μετάλλων από δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο σε σταθερές συνθήκες

3.2.1 Προσρόφηση μετάλλων από δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο



Εικόνα 2. Προσρόφηση Pb, Cd, Zn και Cu από μονομεταλλικό υδατικό διάλυμα σε δολομίτη σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση.

Η επαφή των ιόντων μολύβδου με το **δολομίτη** οδηγεί σε απομείωση της συγκέντρωσης του στοιχείου κατά 95-96% για όλες τις κοκκομετρίες. Στην περίπτωση του καδμίου και του ψευδαργύρου παρατηρείται απόδοση κατακράτησης 98-99% για όλες τις κοκκομετρίες, ενώ στην περίπτωση του χαλκού, παρατηρείται στο χονδρό κλάσμα (1000-4000 µm) διαφορετική συμπεριφορά, με κατακράτηση του μετάλλου στα επίπεδα του 66% (εικόνα 2).

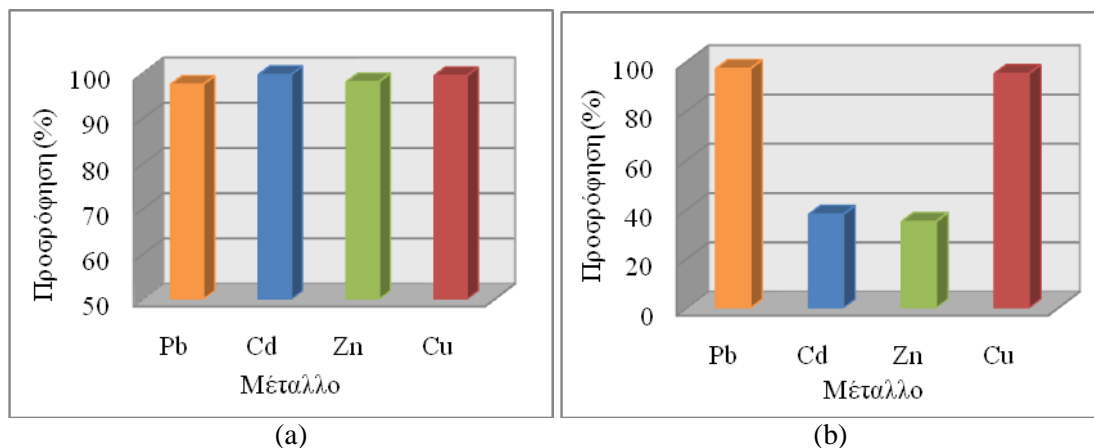


Εικόνα 3. Προσρόφηση Pb, Cd, Zn και Cu από πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα σε δολομίτη σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση.

Η προσρόφηση και κατακράτηση των μεταλλοκατιόντων είναι όμως διαφορετική όταν συνυπάρχουν σε ένα πολυμεταλλικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από την εικόνα 3, ο μολύβδος και ο χαλκός εμφανίζουν υψηλά επίπεδα απομείωσης, ενώ το κάδμιο και ο ψευδάργυρος συγκρατούνται σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Ωστόσο, κοινό χαρακτηριστικό και των τεσσάρων μεταλλικών ιόντων αποτελεί το γεγονός ότι ενώ η προσρόφηση των τριών πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων κυμαίνεται σε παραπλήσια, γενικά, επίπεδα, η κοκκομετρία 1000-4000 µm παρουσιάζει μια σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας του δολομίτη.

Γενικότερα, μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι η σειρά κατακράτησης είναι $Cu > Pb > Zn > Cd$.

Η χρήση του **δολομιτικού μαρμάρου** ως προσροφητικού μέσου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά (εικόνα 4) με αυτή του δολομίτη. Σε πολυμεταλλικό περιβάλλον όμως το δολομιτικό μάρμαρο απομειώνει κατά τη σειρά $Pb > Cu > Cd > Zn$.



Εικόνα 4. Προσρόφηση Pb, Cd, Zn και Cu από (a) μονομεταλλικό και (b) πολυμεταλλικό διάλυμα σε δολομιτικό μάρμαρο σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση.

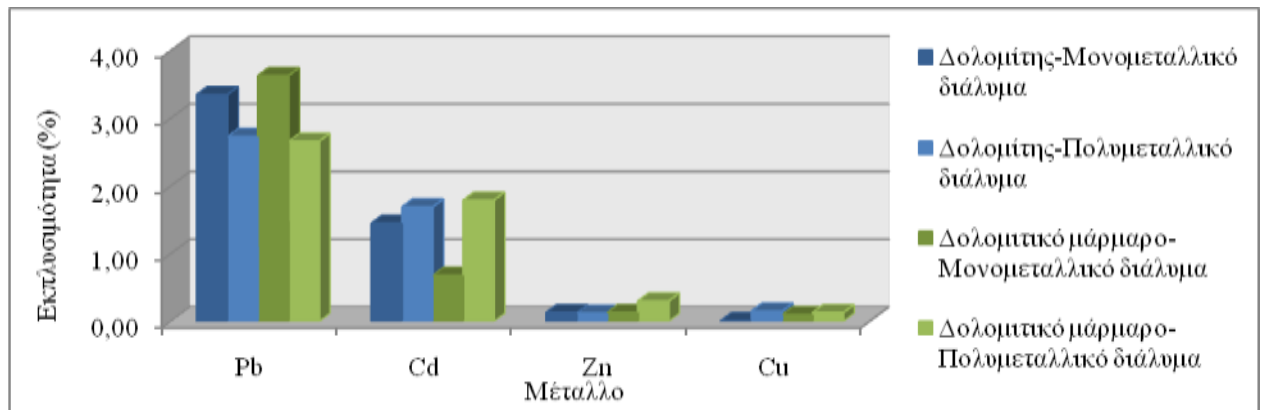
Η προσρόφηση μεταλλοκατιόντων σε δολομιτικές επιφάνειες έχει περιγραφεί στα πλαίσια δύο μοριακών μηχανισμών:

- I. Ανταλλαγή κατιόντων στις εσωτερικές στοιβάδες και
- II. Ειδική προσρόφηση η οποία είναι αποτέλεσμα της επιφανειακής συμπλοκοποίησης [Pehlivan et al.2009].

Η ρόφηση των ιόντων πραγματοποιείται σε δύο στάδια, αυτό της προσρόφησης και αυτό της επιφανειακής κατακρήμνισης, και οφείλεται στην ανταλλαγή ιόντων με το Ca και το Mg και στην κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων, αντίστοιχα [Pehlivan et al.,2009,Salameh et al., 2010]. Μάλιστα, φαίνεται να ακολουθεί την κινητική που παρατηρείται στην ρόφηση μετάλλων στην επιφάνεια ασβεστίτη, δηλαδή ένα ταχύ στάδιο ρόφησης που γενικά αποδίδεται στην αντίδραση προσρόφησης και ένα βραδύ στάδιο, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, που συνήθως αντιστοιχεί στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση και κατακρήμνιση [Walker et al., 2004,Mc Bride, 1980].

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο πιθανός μηχανισμός κατακράτησης των μετάλλων πραγματοποιήθηκε μελέτη εκπλυσιμότητας των υλικών μετά την διεργασία κατακράτησης.

3.2.2 Εκπλυσιμότητα δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου

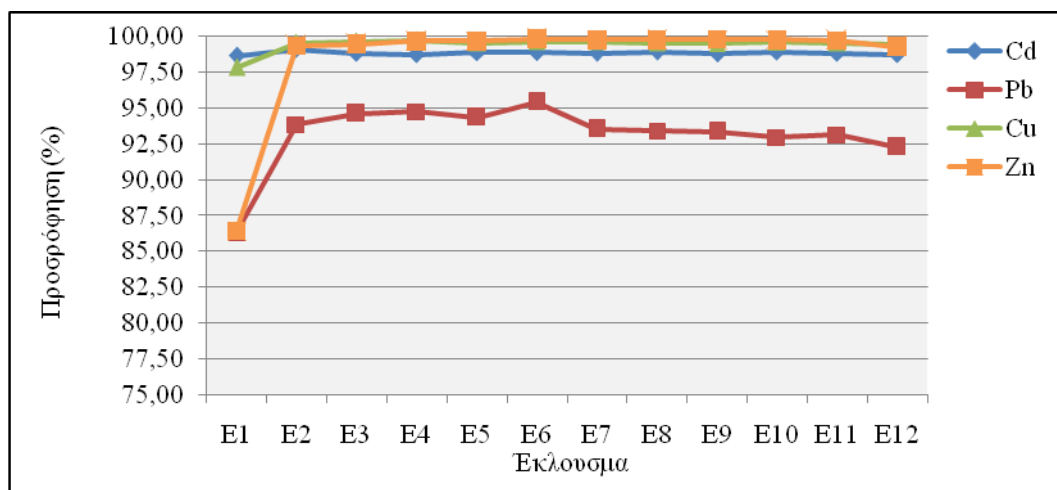


Εικόνα 5. Εκπλυσσιμότητα (%) Pb, Cd, Zn και Cu από δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο που έχουν υποστεί προσρόφιση υπό σταθερές συνθήκες.

Γενικότερα τα ποσοστά που εκλούνται τα μεταλλοκατιόντα τόσο στο δολομίτη όσο και στο δολομιτικό μάρμαρο είναι μικρά και δεν υπερβαίνουν το 4%. Η παρατήρηση αυτή είναι κοινή τόσο για το μονομεταλλικό όσο και για το πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα (εικόνα 5). Από αυτά τα δεδομένα εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο μόλυβδος και το κάδμιο αναμένεται, ότι προσροφώνται στην επιφάνεια και εγκλωβίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό από αυτό της κατακρήμνισης. Αντίθετα, η κατακράτηση των μετάλλων ψευδαργύρου και χαλκού αποδίδεται σε προσρόφιση αυτών μέσω ανταλλαγής κατιόντων στην επιφάνεια των ανθρακικών υλικών και δημιουργία ανθρακικών αλάτων με συμπλοκοποίηση.

3.3 Προσρόφιση μεταλλοκατιόντων από δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο και ασβεστολιθικό μάρμαρο σε συνεχείς συνθήκες ροής

3.3.1 Προσρόφιση μετάλλων από δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο και ασβεστολιθικό μάρμαρο

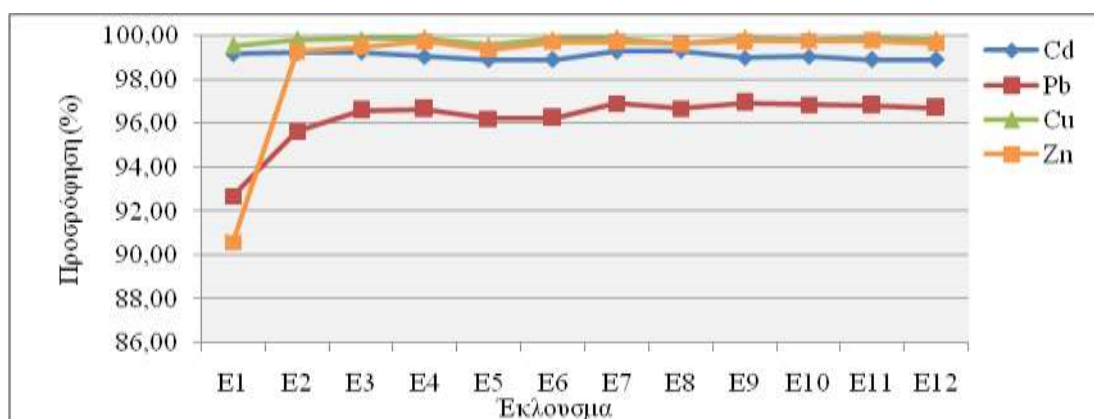


Εικόνα 6. Προσρόφιση (%) των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από **δολομίτη** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα 6 παρατηρείται μεγιστοποίηση και σταθεροποίηση της κατακράτησης των μετάλλων Pb, Zn στην στήλη του **δολομίτη** από το δεύτερο δείγμα, δηλαδή στις 4 περίπου ώρες, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ροή είναι ίση με 1,25 mL/min. Το

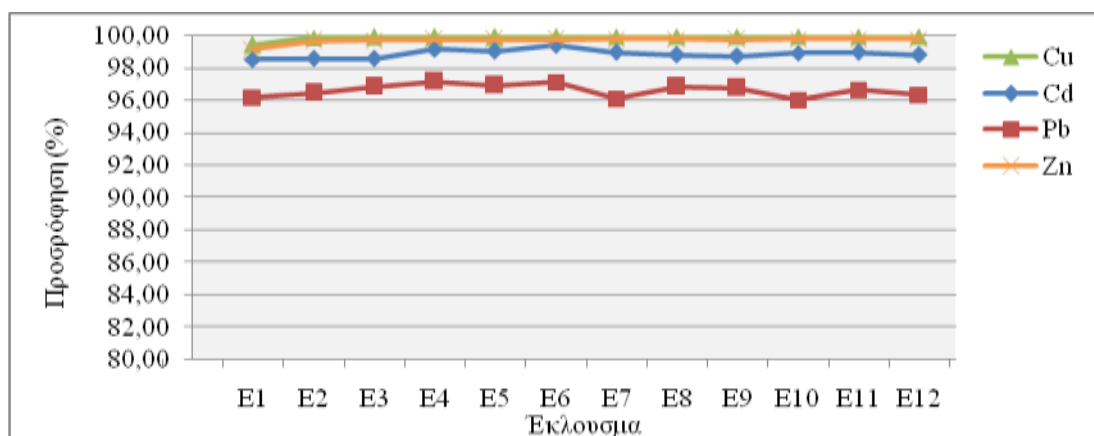
κάδμιο και ο χαλκός αντίθετα, δείχνει να ανταποκρίνεται με το βέλτιστο τρόπο από το πρώτο κιόλας δείγμα.

Από την Εικόνα 9 φαίνεται ότι το **δολομιτικό μάρμαρο** παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση του μολύβδου. Επιπλέον, παρατηρείται σταθεροποίηση και μεγιστοποίηση της συγκράτησης των μολύβδου και ψευδαργύρου από το δεύτερο δείγμα, δηλαδή τις τέσσερις περίπου ώρες, ενώ τα μέταλλα καδμίου και χαλκού κατακρατώνται σχεδόν πλήρως από την αρχή.



Εικόνα 7. Προσρόφηση (%) των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από **δολομιτικό μάρμαρο** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

Η μελέτη της προσρόφησης των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από το **ασβεστολιθικό μάρμαρο** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής δείχνει να «συνεργάζεται» άμεσα με όλα τα μέταλλα, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη προσροφητική του ικανότητα από το έκλουσμα.

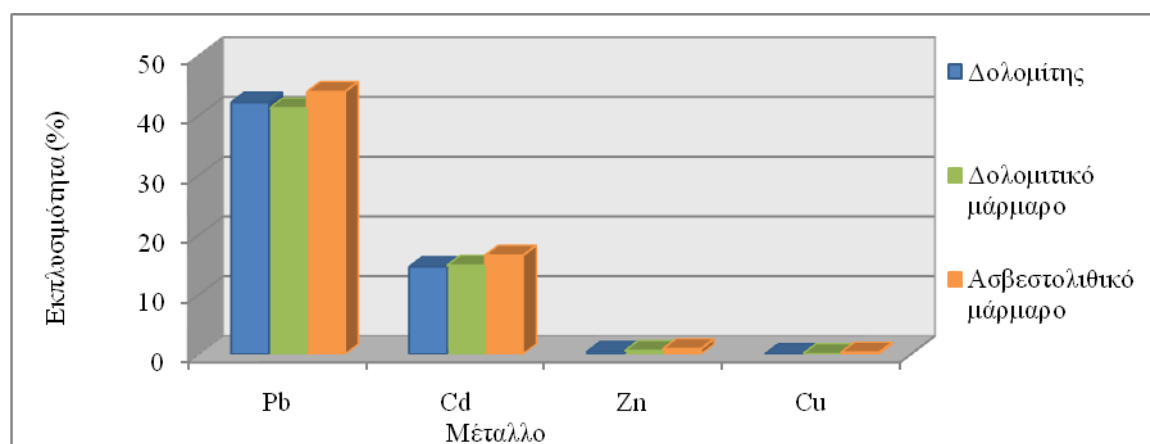


Εικόνα 8. Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από **ασβεστολιθικό μάρμαρο** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

3.3.2 Εκπλυσιμότητα δολομίτη, δολομιτικού και ασβεστολιθικού μαρμάρου

Βασική παρατήρηση, σύμφωνα με τα δεδομένα της Εικόνας 9, αποτελεί το γεγονός ότι και τα τρία προσροφητικά μέσα έχουν παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με την εκπλυσιμότητα των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu. Συγκριμένα, η σειρά είναι $Pb > Cd > Zn = Cu$. Θα μπορούσε, ωστόσο, να παρατηρηθεί μια μικρή αύξηση της εκπλυσιμότητας στην περίπτωση του ασβεστολιθικού μαρμάρου για όλα τα μέταλλα, ενώ ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο κυμαίνονται στα ίδια ποσοστά. Η εκπλυσιμότητα του μολύβδου και του καδμίου σε τόσο

σημαντικά ποσοστά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση αυτών των μετάλλων η απομείωσή τους στην περίπτωση της συνεχούς ροής μέσα από στερεά κλίνη οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο της φυσικής ρόφησης και λιγότερο στην κατακρήμνιση και την προσρόφηση μέσω ανταλλαγής μεταλλοκατιόντων με ιόντα Ca και Mg στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.



Εικόνα 9. Εκπλυσσιμότητα (%) των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από δολομίτη, δολομιτικό και ασβεστολιθικό μάρμαρο που έχουν υποστεί προσρόφηση εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετώνται ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο ως φθηνά και αποτελεσματικά ανόργανα προσροφητικά μέσα σε συνάρτηση με την κοκκομετρική τους κατανομή και τις συνθήκες ροής υγρών αποβλήτων βεβαρυμένων με ιόντα βαρέων και τοξικών μεταλλοκατιόντων (Pb, Cd, Zn και Cu).

- Στην περίπτωση της προσρόφησης των ιόντων από μονομεταλλικά διαλύματα σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση από **δολομίτη** διαπιστώνεται ότι όλα τα μέταλλα απομακρύνονται σε ποσοστά άνω του 95% και κατά σειρά $Cu > Cd > Zn > Pb$. Εξάιρεση αποτελεί ο χαλκός για τον οποίο μόνο για το κοκκομετρικό κλάσμα 1000-4000 μm εμφανίζει αρκετά μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα άλλα κλάσματα.

- Αντίθετα, η προσρόφηση των μετάλλων από πολυμεταλλικά διαλύματα σε σταθερές συνθήκες φανερώνει διαφορετική συμπεριφορά με γενική σειρά κατακράτησης $Cu > Pb > Zn > Cd$. Ωστόσο, κοινό χαρακτηριστικό και των τεσσάρων μεταλλικών ιόντων αποτελεί το γεγονός ότι το ενώ η προσρόφηση των τριών πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων κυμαίνεται σε παραπλήσια, γενικά, επίπεδα, η κοκκομετρία 1000-4000 μm παρουσιάζει μια σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας του δολομίτη.

- Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα για το **δολομιτικό μάρμαρο** όπου η κατακράτηση γίνεται κατά τη σειρά $Pb > Cu > Cd > Zn$.

- Στην περίπτωση της μελέτης του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου σε *συνεχείς συνθήκες ροής* τα αποτελέσματα συγκράτησης είναι πολύ ικανοποιητικά (95-98%) για όλα τα μέταλλα.

- Από τη μελέτη της εκπλυσσιμότητας των προσροφητικών μέσων που προέρχονται από σταθερές και συνεχείς συνθήκες ροής προκύπτει ότι στην κλίνη είναι μεγαλύτερη και ακολουθείται η σειρά $Pb > Cd > Zn = Cu$. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην συμπέρασμα ότι κατά την δίοδο σε στερεά κλίνη αλλάζει ο μηχανισμός κατακράτησης καθώς αλλάζουν και οι επιφάνειες και οι χρόνοι επαφής. Σημαντικό δε παράγοντα αποτελεί και το πορώδες του υλικού. Γενικότερα θα ήταν δυνατόν να δηλωθεί ότι, για τα κατιόντα Zn και του Cu ως μηχανισμός κατακράτησης προτείνεται η προσρόφηση μέσω ανταλλαγής ιόντων,

επιφανειακής συμπλοκοποίησης και κατακρήμνισης ενώ για τον Pb και το Cd πέραν της προσρόφησης με επιφανειακή κατακρήμνιση λαμβάνει χώρα φυσική προσρόφηση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Erol Pehlivan, Ali Mujdat Ozkan, Salih Dinc, Serife Parlayici (2009), Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 2009, 1044-1049.

John Waren (2000), Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations, *Earth-Science Reviews*, 52, 2000, 1-81.

Sevgi Kocaoba (2007), Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, 488-496.

Ανανίας Ε. Τσιραμπίδης (2005), «Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας», Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 2005, σελ. 70-86.

G. M. Walker (2004), G. Connor, S. J. Allen (2004), Copper (II) removal onto dolomitic sorbents, *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8), 2004, 961-966.

Fenglian Fu (2011), Qi Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 407-418.

D. Božić, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, R. Kovačević (2009), Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 2009, 684-692.

Shaban E. Ghazy, Abdullah H.M. Gad (2010), Lead separation by sorption onto powdered marble waste, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, 1-10.

S. E. Ghazy, A. H. Gad (2008), Separation of Zn(II) by sorption onto powdered marble wastes, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 15, 2008, 433-442.

A. García-Sánchez, E. Álvarez-Ayuso (2002), Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering*, 15, 2002, 539-547.

A. Godelitsas, M. Kokkoris, P. Misaelides (2007), Investigation of the interaction of Greek dolomitic marble with metal aqueous solutions using Rutherford backscattering and X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 272, 2007, 339-344.

Yahya S. Al-Degs, Musa I. El-Barghouthi, Ayman A. Issa, Majeda A. Khraisheh, Gavin M. Walker (2006), Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 40, 2006, 2645 - 2658.

G. M. Walker, G. Connor, S. J. Allen (2004), Copper (II) removal onto dolomitic sorbents, *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8), 2004, 961-966.

Yousef Salameh, Mohammad Ahmad, Steven Allen, Gavin Walker, Ahmad Albadarin, Nassir Al-Lagtah (2010), Kinetic and Thermodynamic Investigations on Arsenic Adsorption onto Dolomitic Sorbents, *Chemical Engineering Transactions*, Volume 21, 2010, 793-798.

M.B. Mc Bride (1980), Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces soil, *Science Society of America Journal*, 44, 1980, 26-28.