



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ  
ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ  
ΚΑΙ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ  
ΧΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ  
ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Κλεμπετσάνη Σταυρούλα

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

Επιβλέπων καθηγητής: Συμεών Μαλαμής

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ  
& ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ»**

# Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract .....	5
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	6
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Μέρος.....	8
2.1 Θεωρία φωσφόρου .....	8
2.1.1 Γενικά.....	8
2.1.2 Πηγές φωσφόρου.....	8
2.1.3 Αυξημένη χρήση φωσφόρου .....	9
2.1.4 Το πρόβλημα του ευτροφισμού.....	10
2.1.5 Μορφές φωσφόρου στα λύματα.....	10
2.1.6 Αποδεκτές τιμές φωσφόρου στα υδάτινα σώματα ανά τον κόσμο.....	11
2.1.7 Θεσμικό πλαίσιο για την απομάκρυνση του φωσφόρου στην ΕΕ και την Ελλάδα.....	11
2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου .....	12
2.2.1 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου .....	12
2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου.....	14
2.3 Χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου.....	18
2.3.1 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$ .....	20
2.3.2 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω θειϊκού αργιλίου $Al_2(SO_4)_3$ .....	21
2.3.3 Χημική απομάκρυνση του φωσφόρου με προσθήκη ασβέστου, $CaO$ .....	22
2.3.4 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω σχηματισμού στρουβίτη.....	23
2.3.5 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου ως φωσφορικό ασβέστιο, $Ca_3(PO_4)_2$ .....	26
2.3.6 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω ορυκτών.....	27
2.4 Ζεόλιθος .....	34
2.4.1 Γενικά.....	34
2.4.2 Ιστορική ανασκόπηση .....	34
2.4.3 Φυσικοί ζεόλιθοι.....	35
2.4.4 Συνθετικοί ζεόλιθοι .....	36
2.4.5 Δομή ζεόλιθου .....	36
2.4.6 Ιδιότητες.....	38
2.4.7 Ικανότητα ιοντοεναλλαγής του ζεόλιθου .....	39
2.4.8 Χρήσεις ζεόλιθου .....	40
2.5 Κλινοπιτλόλιθος.....	44
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Πρωτόκολλο .....	46
3.1 Εισαγωγή.....	46
3.2 Χαρακτηρισμός στραγγιδίων .....	46
3.3 Τροποποίηση ζεόλιθου.....	47

3.4 Φυγοκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου .....	47
3.5 Διήθηση και έκπλυση τροποποιημένου ζεόλιθου .....	47
3.6 Θρυμματισμός τροποποιημένου ζεόλιθου.....	47
3.7 Πειράματα batch υδατικών διαλυμάτων φωσφορικών.....	48
3.8 Παρασκευή διαλύματος φωσφορικών buffer .....	48
3.9 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων από το buffer των 1000mgP/L .....	48
3.10 Υπολογισμός συγκεντρώσεων ζεόλιθου για τα υδατικά διαλύματα .....	49
3.11 Batch πειράματα στραγγιδίων .....	50
3.12 Πειράματα στήλης.....	51
3.13 Αναλυτικές μετρήσεις .....	52
Κεφάλαιο 4: Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....	60
4.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών για μάζα προσροφητή Fe-Z 5g/L	60
4.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών για μάζα προσροφητή Fe-Z 10g/L .....	66
4.3 Σύγκριση πειραμάτων με διαφορετική συγκέντρωση προσροφητή.....	73
4.4 Επεξεργασία στραγγιδίων αφυδάτωσης.....	75
4.5 Εφαρμογή σταθερής κλίνης για την απομάκρυνση φωσφορικών .....	87
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	90
Βιβλιογραφία.....	93

## Περίληψη

Ο φωσφόρος είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή και έχει πολλές χρήσεις. Απαντάται σε καθαριστικά προϊόντα, σε ζωοτροφές, στα λιπάσματα και σε διεργασίες της επιφανειακής επεξεργασίας μετάλλων.

Παρά τη μοναδική σημασία του και τις πολλές του χρήσεις, ο φώσφορος ανήκει και στα κύρια εκείνα στοιχεία που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του ευτροφισμού, την υπέρμετρη δηλαδή ανάπτυξη αλγών και άρα την υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων λόγω της παρουσίας θρεπτικών συστατικών σε αυτά. Από την άλλη, ο φώσφορος αποτελεί μία περιορισμένη και μη ανανεώσιμη πηγή, γεγονός που οδηγεί στην έρευνα για εξεύρεση φωσφόρου από άλλες πηγές πλην των φωσφορικών πετρωμάτων. Με βάση τα ανωτέρω, προκύπτει η ανάγκη για απομάκρυνση του φωσφόρου από τα επεξεργασμένα λύματα καθώς και για ανάκτηση του, η οποία θα συμβάλλει στην αειφορία του.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μεθόδων για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Οι βιολογικές και οι χημικές. Οι βιολογικές μέθοδοι αφορούν στην εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών στους βιολογικούς αντιδραστήρες που υποβοηθούν στην ανάπτυξη αερόβιων βακτηριδίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν φώσφορο σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά που απαιτούνται για την ανάπτυξη τους. Οι χημικές μέθοδοι αφορούν στη δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων φωσφόρου που υποβοηθούνται από διάφορες ενώσεις όπως είναι ο τριγλωριούχος σίδηρος ( $\text{FeCl}_3$ ), το θειϊκό αργίλιο ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) και η άσβεστος ( $\text{CaO}$ ). Επίσης, ο στρουβίτης και το φωσφορικό ασβέστιο είναι αδιάλυτες μορφές του φωσφόρου, με τις οποίες μπορεί να ανακτηθεί. Τέλος, υπάρχουν και ορυκτά που απομακρύνουν τον φώσφορο, όπως είναι ο απατίτης, ο δολομίτης και ο ζεόλιθος.

Ο ζεόλιθος συγκεκριμένα είναι ένα ένυδρο κρυσταλλικό αργιλοπυριτικό ορυκτό που σχηματίζει πόρους και διάυλους στο εσωτερικό του, συγκρατώντας έτσι νερό και κατιόντα. Λόγω της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας, ο ζεόλιθος καθίσταται χρήσιμος ως προσροφητής ανεπιθύμητων ουσιών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε κλινοπιλόλιθος τροποποιημένος με διάλυμα σιδήρου ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων. Διεξήχθησαν πειράματα τόσο σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου όσο και σε σταθερή κλίνη πληρωμένη με ζεόλιθο. Στα πειράματα διαλείποντος έργου εξετάστηκαν οι ακόλουθες παράμετροι: α) το είδος του υγρού προς επεξεργασία (υδατικό διάλυμα και στραγγίδια αφυδάτωσης), β) η συγκέντρωση του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου, γ) η αρχική συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα και δ) το pH του διαλύματος. Στη σταθερή κλίνη εξετάστηκε η παροχή του διαλύματος προς επεξεργασία.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με σίδηρο μπορεί να απομακρύνει επιτυχώς τα φωσφορικά ιόντα τόσο από υδατικά διαλύματα όσο και από στραγγίδια αφυδάτωσης. Επομένως, αποτελεί μια βιώσιμη και υποσχόμενη διεργασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τελικό σκοπό την ανάκτηση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα.

## Abstract

Phosphorus is a necessary chemical element for life and has many uses. One can find phosphorus in cleaning products, pet food, fertilizers and in the surface treatment of metals.

Besides its unique importance and its many uses, phosphorus is a crucial element that contributes to eutrophication, namely to the overgrowth of algae, and so to the degradation of the aquatic ecosystems due to the presence of nutrients in them. On the other hand, phosphorus is a finite and no renewable source, so the investigation turns into finding other sources of phosphorus, besides rock phosphate. Given the above, here comes the necessity for removal and recovery of phosphorus, so that it could contribute to its sustainability.

There are two methods for phosphorus removal. Biological removal and chemical removal. Biological removal is related to the alternation of anaerobic and aerobic conditions in the biological reactors which help the growth of aerobic bacteria that are capable of storing phosphorus in amounts much bigger than those required for their growth. Chemical methods on the contrary, have to do with the creation of insoluble precipitates of phosphorus which are assisted by various substances such as ferric trichloride ( $\text{FeCl}_3$ ), aluminum sulphate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) and lime ( $\text{CaO}$ ). Besides them, struvite and phosphoric calcium ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) are insoluble forms of phosphorus, which can be recovered by them. Furthermore, other minerals such as apatite, dolomite and zeolite are also known for phosphorus removal.

Zeolite, in particular, is a hydrate, crystal aluminosilicate mineral that contains porous and channels in its interior, holding this way water and cations in its body. Because of its ion exchange capacity, zeolite becomes useful as an adsorbent of undesirable substances.

In this diploma thesis, a certain species of zeolite, clinoptilolite, modified by ferric solution, was used as an adsorbent for removing phosphate ions. A series of experiments were held, both in batch reactors and in a continuous flow column. The following parameters were examined through the batch reactor experiments: a) the type of the liquid (aqueous solution and anaerobic digestion leachates), b) the concentration of chemically modified zeolite, c) the initial concentration of phosphate ions, and d) the pH of the solution.

The experimental results showed that the chemically modified (by ferric solution) zeolite can successfully remove phosphate ions both from aqueous solutions and anaerobic digestion leachates. Therefore, zeolite constitutes a viable and highly promising process, that can be utilized for the purpose of phosphorus recovery from liquid waste.

# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η απομάκρυνση φωσφόρου από υδατικά διαλύματα και στραγγίδια αφυδάτωσης με τη χρήση χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου.

Ο φώσφορος αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο της έμβιας ύλης, παράλληλα όμως οι μεγάλες ποσότητες φωσφόρου όπως και αζώτου στα υδάτινα σώματα οδηγούν στο φαινόμενο του ευτροφισμού, διαταράσσοντας έτσι την ισορροπία του υδάτινου οικοσυστήματος. Εκτός αυτού, ο φώσφορος είναι μια μη ανανεώσιμη πηγή και έτσι ερευνώνται μέθοδοι για την απομάκρυνση του από τα υγρά λύματα, αλλά και την ανάκτηση του. Ο ζεόλιθος, ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό, λόγω της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας κρίνεται ως ένας καλός ροφητής για ανεπιθύμητες ουσίες, ενώ με κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να αφαιρέσει και τον φώσφορο. Το βασικό ερευνητικό ερώτημα το οποίο πραγματεύεται η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εάν είναι εφικτή η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων με την εφαρμογή χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου. Η διεργασία αυτή κρίνεται ως πολύ σημαντική καθώς μπορεί να ανακτήσει το φώσφορο ως χημικό με προστιθέμενη αξία από τα στραγγίδια της αφυδάτωσης σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο της διπλωματικής παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας, το οποίο εστιάζει στην απομάκρυνση του φωσφόρου τόσο με βιολογικές όσο και με χημικές μεθόδους και σε μια εκτεταμένη περιγραφή του ζεόλιθου και της δομής του που βοηθά στην ικανότητα της ρόφησης ουσιών που έχει, στις ιδιότητες αλλά και στις χρήσεις του παγκοσμίως. Ο φώσφορος μπορεί να απομακρυνθεί είτε με βιολογικές είτε με χημικές μεθόδους. Οι βιολογικές αφορούν την εναλλαγή αναερόβιων-αερόβιων συνθηκών σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, ενώ οι χημικές στη δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων με τη χρήση κροκιδωτικών. Υπάρχουν πολλές ενώσεις που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως κροκιδωτικά όπως ο τριγλωριούχος σίδηρος, το θειϊκό αργίλιο, η άσβεστος, ο στρουβίτης και το φωσφορικό ασβέστιο μέσω του σχηματισμού τους, καθώς επίσης και διάφορα ορυκτά όπως ο απατίτης, ο δολομίτης, ο ασβεστόλιθος, ο βολλαστονίτης και ο ζεόλιθος, το αργιλοπυριτικό αυτό ορυκτό με τους πόρους και τους διάυλους στο εσωτερικό του που λειτουργεί ως «μοριακό κόσκινο» για διάφορες ανεπιθύμητες ουσίες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε κλινοπιλόλιθος τροποποιημένος με διάλυμα σιδήρου ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων. Διεξήχθησαν πειράματα διαλείποντος έργου αλλά και σταθερής ροής. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν στα πειράματα διαλείποντος έργου ήταν κατ' αρχάς το είδος του υγρού προς επεξεργασία. Χρησιμοποιήθηκαν τόσο υδατικά διαλύματα φωσφόρου διαφορετικών συγκεντρώσεων, όσο και στραγγίδια αφυδάτωσης. Μελετήθηκε επίσης η συγκέντρωση του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου, καθώς στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, η μία διπλάσια της άλλης, τόσο στα υδατικά διαλύματα φωσφόρου όσο και στα στραγγίδια. Μια άλλη παράμετρος που εξετάστηκε αφορούσε στη διαφορετική αρχική συγκέντρωση των υγρών διαλυμάτων του πειράματος. Μελετήθηκαν πολλές διαφορετικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων τόσο στα υδατικά διαλύματα, όσο και στα στραγγίδια. Τέλος, εξετάστηκε το pH του υγρού διαλύματος σε συνθήκες ίδιας συγκέντρωσης φωσφορικών και ίδιας ποσότητας τροποποιημένου ζεόλιθου. Στα πειράματα σταθερής κλίνης εξετάστηκε η παροχή του διαλύματος προς επεξεργασία. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές παροχές, με τη μία να είναι η τριπλάσια της άλλης.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των πειραμάτων που περιείχαν υδατικά διαλύματα, μετρώνταν τα φωσφορικά ιόντα με την μέθοδο του ασκορβικού οξέος και το pH με τη βοήθεια pHμέτρου. Στα πειράματα που περιείχαν στραγγίδια, πριν τη διεξαγωγή του πειράματος γινόταν ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με σίδηρο μπορεί να απομακρύνει επιτυχώς τα φωσφορικά ιόντα τόσο από υδατικά διαλύματα όσο και

από στραγγίδα αφυδάτωσης. Επομένως αποτελεί μια βιώσιμη και υποσχόμενη διεργασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τελικό σκοπό την ανάκτηση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα.

Τέλος, στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που διεξήχθησαν από τα πειράματα της διπλωματικής και αφορούν στην απορρόφηση των φωσφορικών ιόντων ενός διαλύματος από τον τροποποιημένο ζεόλιθο. Στο τέλος της εργασίας ακολουθεί βιβλιογραφία που περιέχει όλες τις πηγές των πληροφοριών που δίνονται κατά την θεωρία.

# Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Μέρος

## 2.1 Θεωρία φωσφόρου

### 2.1.1 Γενικά

Ο φώσφορος είναι χημικό στοιχείο, αμέταλλο, με ατομικό αριθμό 15, ατομικό βάρος 30,97 amu και βρίσκεται σε δύο κύριες μορφές, τον λευκό και τον ερυθρό φώσφορο, λόγω όμως της μεγάλης του δραστηριότητας δεν έχει βρεθεί ποτέ ως ελεύθερο χημικό στοιχείο στη Γη, παρά περιέχεται σε ορυκτά και βρίσκεται σχεδόν πάντα στην ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα του, δηλαδή στην +5, σε ανόργανα φωσφορικά πετρώματα. Ανακαλύφθηκε το 1669 από τον Γερμανό αλχημιστή Hennig Brand, ο οποίος έλαβε μέσω ξηρής απόσταξης από υπολείμματα ούρων μια ουσία που παρουσίαζε την περίεργη ιδιότητα να εκπέμπει φως στο σκοτάδι. Από αυτή την ιδιότητα την ονόμασε φώσφορο, από τις ελληνικές λέξεις φως και φέρον, δηλαδή αυτό που φέρνει φως (Wikipedia).

Ο φώσφορος αποτελεί απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή. Η φωσφορική ομάδα είναι συστατικό του DNA, του RNA και του ATP, καθώς επίσης και των φωσfolιπιδίων που αποτελούν δομικό υλικό της κυτταρικής μεμβράνης. Επίσης, ο φώσφορος αποτελεί βασικό συστατικό των οστών (με τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου) και των δοντιών των ανώτερων θηλαστικών. Ο άνθρωπος προσλαμβάνει τον φώσφορο από τη διατροφή του.

Εκτός από απαραίτητο συστατικό στην ανθρώπινη διατροφή, ο φωσφόρος είναι απαραίτητος στις αγροτικές καλλιέργειες, καθώς αποτελεί αναντικατάστατο λίπασμα. Ευνοεί την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος, προκαλεί πρόωρη ωρίμανση των καρπών και αυξάνει την απόδοση των καλλιεργειών (Διονυσίου, 2010).

Ο φωσφόρος χρησιμοποιείται επίσης στα προϊόντα καθαρισμού καθώς ελαττώνει την σκληρότητα του νερού και διευκολύνει την διαδικασία καθαρισμού (Nieminen, 2010). Ακόμη, ο φωσφόρος χρησιμοποιείται και ως συστατικό των ζωοτροφών, καθώς μέρος του φωσφόρου, τον οποίο χρειάζονται τα ζώα, το προσλαμβάνουν από την τροφή τους. Τέλος, ο φωσφόρος χρησιμοποιείται και για την επιφανειακή επεξεργασία των μετάλλων (Περράκη, 2007).

### 2.1.2 Πηγές φωσφόρου

Φυσική πηγή του φωσφόρου είναι τα φωσφορικά πετρώματα, τα οποία με τη διαδικασία της γήρανσης αποσαθρώνονται και διαβρώνονται, οπότε ο φωσφόρος με τη μορφή συνήθως διαλυτών φωσφορικών αλάτων, μέσω της ροής του νερού φτάνει στα υδρόβια φυτά και από εκεί μέσω της τροφής στα υδρόβια ζώα. Στα χερσαία οικοσυστήματα, τα φωσφορικά άλατα μεταφέρονται από το έδαφος στις ρίζες των φυτών και κατόπιν μέσω της τροφικής αλυσίδας περνάνε στα ζώα. Εξειδικευμένα βακτήρια αναλαμβάνουν την αποδέσμευση του φωσφόρου από τους νεκρούς οργανικούς ιστούς και τα απορρίμματα των ζώων και τον αποδίδουν στο έδαφος με τη μορφή φωσφορικών αλάτων. Με την μορφή αυτή ο φωσφόρος μπορεί να προσληφθεί από τα φυτά και να ενσωματωθεί σε ενώσεις χρήσιμες για τη θρέψη των ζωντανών οργανισμών.

Σύμφωνα με τη γνωμοδοτική ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την αειφόρο χρήση του φωσφόρου που διατυπώθηκε το 2013, τα δύο τρίτα των διαθέσιμων σήμερα αποθεμάτων φωσφορικών πετρωμάτων προέρχονται, με βάση την πλέον πρόσφατη μελέτη επί του θέματος που εκπόνησε το Διεθνές Κέντρο Ανάπτυξης Λιπασμάτων (IFDC) από το Μαρόκο/Δυτική Σαχάρα, την Κίνα και τις ΗΠΑ, αν και υπάρχουν πολλές χώρες που διαθέτουν αποθέματα, σε μικρότερες όμως ποσότητες.



Σήμερα βέβαια, η παρουσία του φωσφόρου στο περιβάλλον οφείλεται περισσότερο σε ανθρωπογενείς παράγοντες παρά σε γεωλογικές διεργασίες. Η υπερβολική χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, οι αυξημένες ποσότητες φωσφόρου στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων που προέρχονται από ανθρώπινες εκκρίσεις και από απορρυπαντικά, οι ποσότητες φωσφόρου που περιέχονται επίσης στα βιομηχανικά απόβλητα, όπως τα απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής λιπασμάτων, ζωοτροφών, επεξεργασίας κρέατος, γαλακτοβιομηχανιών και παρασκευής απορρυπαντικών, καθώς και οι μεγάλες ποσότητες που απορρίπτονται από κτηνοτροφικές μονάδες (Κοφινά, 2006; Μαμάης, 2002), σε συνδυασμό με την έλλειψη ανακύκλωσης οδηγεί στην διοχέτευση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου στο περιβάλλον, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων καταλήγει στα επιφανειακά νερά (D. A. Vaccari, 2011).

### 2.1.3 Αυξημένη χρήση φωσφόρου

Τα τελευταία χρόνια ο φώσφορος περιγράφεται ως περιορισμένη και μη ανανεώσιμη πηγή και τα αποθέματα πετρωμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή λιπασμάτων φωσφόρου αναμένεται να εξαντληθούν πριν το τέλος του αιώνα, εκτός και αν βρεθεί μία άλλη πηγή με υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο (Cordell et al., 2011; DeBashan and Bashan, 2004; Isherwood, 2000). Υπάρχουν βέβαια και άλλες αναφορές που υποστηρίζουν ότι βάσει των τωρινών ρυθμών παραγωγής, τα ορυκτά φωσφόρου θα είναι διαθέσιμα για τα επόμενα 300-400 χρόνια (Van Kauwenbergh, 2010).

Η μακροχρόνια αυξανόμενη ζήτηση φωσφόρου στο μέλλον θα οδηγήσει σε περικοπές στην αναμενόμενη ζήτηση φωσφόρου κατά τα 2/3, ενώ το υπόλοιπο 1/3 μπορεί να βρεθεί από την ανάκτηση φωσφόρου από τις ανθρώπινες εκκρίσεις, τα κτηνοτροφικά απόβλητα και τα απόβλητα εξόρυξης ορυχείων (Cordell et al., 2011). Ένα σημαντικό ποσοστό του φωσφόρου που βρίσκεται στα προαναφερθέντα καταλήγει στα υγρά απόβλητα. Η ανάπτυξη κατάλληλων τεχνολογιών για την αποτελεσματική ανάκτηση φωσφόρου από τα υγρά λύματα θα μπορούσε σίγουρα να συνεισφέρει στο να καλυφθούν οι μελλοντικές απαιτήσεις σε φώσφορο.

Από την γνωμοδότηση της ΕΕ για την αειφορία το φωσφόρου έχουν δοθεί στη δημοσιότητα οι εξής πληροφορίες: από το 2007-2008, η τιμή των φωσφορικών πετρωμάτων αυξήθηκε κατά περισσότερο από 700 % σε μια περίοδο 14 μηνών. Το 2008, η Κίνα επέβαλε εξαγωγικό δασμό 110 -120 % επί των φωσφορικών πετρωμάτων, ο οποίος στη συνέχεια μειώθηκε σταδιακά έως ότου το επίπεδο του έφτασε κοντά στο μέγιστο δυνατό. Αυτή η υψηλή τιμή προσέκλυσε σημαντικό ενδιαφέρον από τον Τύπο και τα ενδιαφερόμενα μέρη. Την ραγδαία αυτή αύξηση ακολούθησε η κατάρρευση κατά τη διάρκεια της παγκόσμιας ύφεσης, αν και οι τιμές αυξάνονται και πάλι από τις αρχές του 2011. Οι αυξήσεις των τιμών των φωσφορικών πετρωμάτων είναι κυρίως συνάρτηση της προσφοράς και της ζήτησης, με την αυξανόμενη ζήτηση που οφείλεται στις καλλιέργειες παραγωγής βιοκαυσίμων να αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα. Αντανακλούν επίσης τις τιμές των τροφίμων και μπορεί να αποτελούν έναν ελάσσονα παράγοντα που συντελεί στην άνοδο των τιμών των τροφίμων, αν και σε πολύ μικρότερο βαθμό από τις τιμές του πετρελαίου(ec.europa.eu).

Επίσης, η παγκόσμια κατανάλωση φωσφόρου το 2008 ήταν περίπου 20 εκατ. τόνοι ετησίως. Η ζήτηση για φωσφόρο στις ζωοτροφές προβλέπεται να αυξηθεί, ως επακόλουθο της μεγάλης αύξησης της ζωϊκής παραγωγής. Μακροπρόθεσμα, ορισμένοι παράγοντες υποδηλώνουν ότι η ζήτηση είναι πιθανόν να συνεχίσει να αυξάνεται. Ο παγκόσμιος πληθυσμός προβλέπεται να αυξηθεί σε πάνω από εννέα δισεκατομμύρια μέχρι το 2050. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις αλλαγές στις διατροφικές συνήθειες, οδήγησε τον FAO (Forecasting Long-term Global Fertiliser Demand, FAO, 2008) να προβλέψει ζήτηση για κατά 70% περισσότερα τρόφιμα έως το εν λόγω έτος, εάν συνεχιστούν οι σημερινές, μη

βιώσιμες τάσεις. Με τη σειρά του, αυτό μπορεί να σημαίνει περισσότερες εκτάσεις για γεωργική παραγωγή και/ή μεγαλύτερη εντατικοποίηση της παραγωγής στις υφιστάμενες γεωργικές εκτάσεις. Επακόλουθο θα είναι η ώθηση στη ζήτηση λιπασμάτων. Η αύξηση της ζήτησης λιπασμάτων θα είναι επίσης επακόλουθο της αύξησης της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων. Το 2007/8, η χρήση λιπασμάτων που συνδεόταν με την παραγωγή βιοκαυσίμων είχε ήδη εκτιμηθεί σε 870.000 τόνους φωσφορικών ενώσεων ετησίως (ec.europa.eu). Από τα ανωτέρω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ανάκτηση του φωσφόρου αποτελεί σημαντικό τομέα έρευνας σήμερα.

#### **2.1.4 Το πρόβλημα του ευτροφισμού**

Παρά την ουσιαστική σημασία του για κάθε οργανισμό, ο φώσφορος ανήκει και στα κύρια εκείνα στοιχεία που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του ευτροφισμού σε λίμνες και ποτάμια. Ο ευτροφισμός ορίζεται ως ο εμπλουτισμός των υδάτινων σωμάτων με θρεπτικά συστατικά και με την επακόλουθη μείωση της ποιότητας τους εξαιτίας της υπερβολικής ανάπτυξης των φυτών όπως είναι η άλγη αλλά και των συνεπειών που αφορούν στην οικολογική ισορροπία των υδάτων που επιδρούν. Συνήθως το άζωτο αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των αλγών στη θάλασσα και ο φώσφορος σε ποτάμια και λίμνες. Ωστόσο κάποια είδη αλγών χρησιμοποιούν το ατμοσφαιρικό άζωτο για την ανάπτυξη τους και επομένως ο φώσφορος γίνεται ο περιοριστικός παράγοντας για τη δημιουργία αλγών. Σε προχωρημένα στάδια του ευτροφισμού, το διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να μειωθεί σε επικίνδυνα χαμηλά επίπεδα προκαλώντας τον θάνατο των ψαριών όταν επέλθει και η φθορά των αλγών. Η τεράστια βιομάζα άλγης που παράγεται εξαιτίας του ευτροφισμού μπορεί επίσης να επηρεάσει την επεξεργασία του νερού φράσσοντας τα φίλτρα ή περνώντας διαμέσου αυτών προκαλώντας δυσάρεστη οσμή και γεύση στο επεξεργασμένο νερό. Επίσης, η μπλε-πράσινη άλγη μπορεί να παράξει ουσίες τοξικές για τα ψάρια αλλά και για άλλους υδρόβιους οργανισμούς. Ο ευτροφισμός είναι εν τέλει επικίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, είτε λόγω της κατανάλωσης οστρακοειδών που περιέχουν τοξίνες αλγών, είτε μέσω ευθείας έκθεσης σε αυτές τις τοξίνες.

Έτσι λοιπόν ο φώσφορος που περιέχεται στα λύματα πρέπει να απομακρυνθεί ή να μειωθεί πριν την τελική διάθεση των λυμάτων σε λίμνες και ποτάμια. Η οικολογική ανάρρωση των υδάτινων σωμάτων μετά από παρατεταμένο ευτροφισμό μπορεί να είναι πολύ αργή ακόμα και μετά την μείωση του κλάσματος του φωσφόρου (Vollenweider, 1968; Yeoman et al., 1988). Αυτό μπορεί να συμβαίνει γιατί μία μεγάλη ποσότητα του φωσφόρου μπορεί να έχει παγιδευτεί μέσα σε ιζήματα στα υδάτινα σώματα και να απελευθερώνεται αργά μέσα στο νερό.

#### **2.1.5 Μορφές φωσφόρου στα λύματα**

Ο φώσφορος γενικά προέρχεται από ανθρώπινες και ζωϊκές εκκρίσεις, από απόβλητα τροφών, από εμπορικά λιπάσματα, από απορροές της αγροτικής γης και από καθαριστικά προϊόντα για το σπίτι. Στο νερό και στα λύματα ο φώσφορος υπάρχει με τη μορφή ορθοφωσφορικών ριζών, πολυφωσφορικών αλυσίδων και οργανικού φωσφόρου. Οι πολυφωσφορικές αλυσίδες και ο οργανικός φώσφορος μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικές ρίζες μέσω της υδρόλυσης (Weiner, 2008). Τα ορθοφωσφορικά είναι διαλυτά και θεωρείται ότι είναι ο μόνος τύπος φωσφόρου που αφομοιώνεται απευθείας από τα φυτά, συμπεριλαμβανομένης και της άλγης. Εξαιτίας της έντονης απορρόφησης τους από ανόργανα μόρια, τα ορθοφωσφορικά επίσης ροφώνται από αιωρούμενα σωματίδια αλλά και από καθιζήσιμα σωματίδια στο νερό.

## 2.1.6 Αποδεκτές τιμές φωσφόρου στα υδάτινα σώματα ανά τον κόσμο

Προκειμένου να ελεγχθεί ο ευτροφισμός, ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA) έχει προτείνει ο ολικός φώσφορος να μην ξεπερνά τα 0.05 mg/L κατά την είσοδο του σε λίμνες ή δεξαμενές και να μην ξεπερνά το 0.1 mg/L σε ρεύματα νερού τα οποία δεν εισέρχονται απευθείας σε λίμνες ή δεξαμενές. Η Ευρωπαϊκή Ένωση από την άλλη θεωρεί για τα ποτάμια ότι έχουν εξαιρετικό νερό αν τα επίπεδα του φωσφόρου είναι κάτω του 0.01- 0.07 μg/L (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2009). Οι Οδηγίες για την ποιότητα του νερού στην Αυστραλία και τη Νέα Ζηλανδία συνιστούν τα ποτάμια των ορεινών περιοχών της χώρας, ανάλογα με την περιοχή, να έχουν ολική συγκέντρωση φωσφόρου μικρότερη από 0.01- 0.02 mg/L, τα ποτάμια των πεδινών περιοχών μικρότερη από 0.005 - 0.01 mg/L, οι λίμνες με φρέσκο νερό να έχουν λιγότερο από 0.01 - 0.025 mgP/L (Συμβούλιο Περιβάλλοντος και Διατήρησης της Αυστραλίας και της Νέας Ζηλανδίας, 2000).

## 2.1.7 Θεσμικό πλαίσιο για την απομάκρυνση του φωσφόρου στην ΕΕ και την Ελλάδα

Σύμφωνα με το Υπουργείο Περιβάλλοντος και ενέργειας η διαχείριση των αστικών λυμάτων καθορίζεται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ. Στην Ελλάδα η εν λόγω οδηγία έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 (Φ.Ε.Κ. 192Β/14-3 -1997) με τίτλο «Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων». Η Οδηγία 91/271 αναφέρεται στη συλλογή, επεξεργασία και διάθεση των αστικών λυμάτων και συγκεκριμένων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η Οδηγία καθορίζει τον απαιτούμενο βαθμό επεξεργασίας που πρέπει να παρέχεται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), καθώς και το χρονοδιάγραμμα υλοποίησης των απαιτούμενων έργων ανάλογα με τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό (εκφρασμένο σε μονάδες ισοδύναμου πληθυσμού - Μ.Ι.Π.) και τον χαρακτηρισμό της περιοχής στην οποία απορρίπτονται τα λύματα.

Κύριος στόχος της Οδηγίας είναι η προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις που προκαλεί η διάθεση ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και των παραπροϊόντων τους (ιλύς), καθώς και η απόρριψη υγρών αποβλήτων από ορισμένους βιομηχανικούς κλάδους στο δίκτυο αποχέτευσης.

Η Οδηγία προσδιορίζει την απαιτούμενη ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων που απορρίπτονται σε υδάτινα σώματα με όρους χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD<sub>5</sub>), ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), συγκέντρωσης αζώτου και συγκέντρωσης φωσφόρου. Επίσης, επιβάλλει όρια για τα θρεπτικά συστατικά των επεξεργασμένων λυμάτων που επιρρίπτονται σε ευαίσθητους αποδέκτες εξαιτίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Σύμφωνα με την Οδηγία, ο ευτροφισμός ορίζεται ως ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικές ουσίες, ιδίως ενώσεις αζώτου ή/και φωσφόρου, που προκαλούν την ταχύτερη ανάπτυξη φυκών και ανώτερων μορφών φυτικής ζωής με συνακόλουθη ανεπιθύμητη διαταραχή της ισορροπίας των οργανισμών που ζουν στα ύδατα και υποβάθμιση της ποιότητας των εν λόγω υδάτων. Στο σχήμα 1 φαίνονται οι απαιτήσεις για διάθεση από σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων σε ευαίσθητες περιοχές όπου παρουσιάζεται ευτροφισμός.

Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι όταν το θεσμικό πλαίσιο ορίζει η τελική εκροή να έχει συγκέντρωση φωσφόρου < 1-2 mg/L, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία όπως για παράδειγμα η διέλευση διαμέσου φίλτρων βαρύτητας για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Επίσης, σε περιπτώσεις που το απαιτούμενο όριο είναι εξαιρετικά χαμηλό (<0.5 mgP/L) απαιτείται πρόσθετη προχωρημένη επεξεργασία για την απομάκρυνση και του διαλυτού φωσφόρου από την τελική εκροή.

Parameter	Concentration <sup>b</sup>	Minimum decrease of load
N	15 mg/L (PE 10,000–100,000)	80
	10 mg/L (PE > 100,000)	
P	2 mg/L (PE 10,000–100,000)	70–80%
	1 mg/L (PE > 100,000)	

<sup>a</sup>Either the concentration or the minimum decrease conditions should be satisfied.

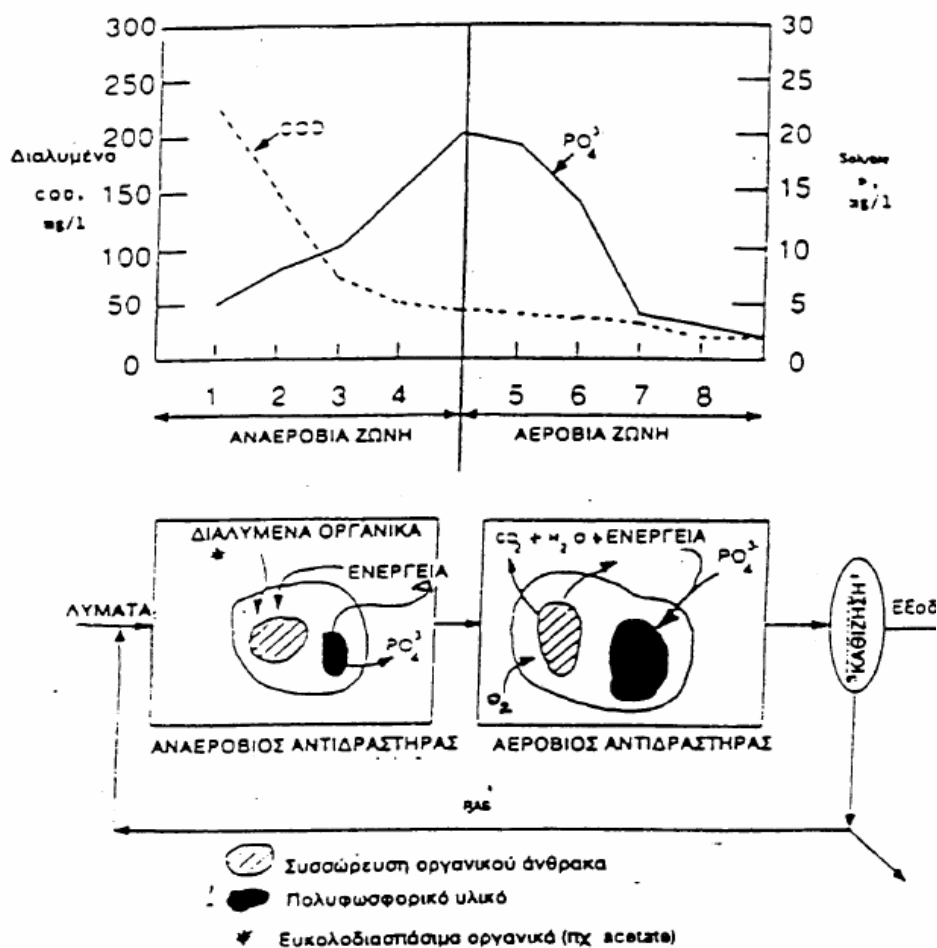
<sup>b</sup>Concentration refers to annual mean values.

**Σχήμα 1:** Όρια θρεπτικών συστατικών που επιβάλλονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την εκφόρτιση επεξεργασμένων λυμάτων από ΕΕΛ σε ευαίσθητους υδάτινους αποδέκτες

## 2.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

### 2.2.1 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου

Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου από υγρά απόβλητα επιτυγχάνεται με την εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών στους βιολογικούς αντιδραστήρες (Barnard, 1974; Barnard, 1984; Wentzel, 1988; EPA, 1987). Η αρχή της λειτουργίας των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου έχει ως εξής: η ακολουθία αναερόβιων-αερόβιων συνθηκών υποβοηθά στην ανάπτυξη αερόβιων βακτηριδίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν φώσφορο ενδοκυτταρικά σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά που απαιτούνται για την ανάπτυξη τους. Πρόκειται για τα λεγόμενα πολυφωσφορικά ή πολυΡ βακτηρίδια, τα οποία κάτω από αναερόβιες συνθήκες απορροφούν απλές οργανικές ενώσεις, όπως πτητικά οργανικά οξέα και τις αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά υπό τη μορφή οργανικών πολυμερών. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πρόσληψη και αποθήκευση αυτών των ουσιών παρέχεται από την υδρόλυση ενδοκυτταρικών πολυφωσφορικών ενώσεων υψηλής ενέργειας. Για αυτό το λόγο σε αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ενώσεων και ελάττωση της συγκέντρωσης των διαλυτών οργανικών ενώσεων στο υγρό. Εν συνεχεία, τα ίδια βακτήρια (πολυφωσφορικά) εισέρχονται στη δεξαμενή αερισμού έχοντας απορροφήσει και αποθηκεύσει εις βάρος των υπολοίπων αερόβιων βακτηριδίων την πλειονότητα των διαλυτών οργανικών ενώσεων. Κάτω από αερόβιες συνθήκες, τα βακτηρίδια αυτά οξειδώνουν τις αποθηκευμένες απλές οργανικές ενώσεις παράγοντας ενέργεια και χρησιμοποιώντας την ενέργεια αυτή για σύνθεση νέας βιομάζας και επομένως για την πρόσληψη ορθοφωσφορικών που συντελούν στη σύνθεση της νέας βιομάζας. Στο σχήμα 2 φαίνεται η αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και η ελάττωση της συγκέντρωσης των διαλυτών οργανικών ενώσεων σε αναερόβιες συνθήκες, σε συνδυασμό με την μείωση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και την σχεδόν σταθερή συγκέντρωση των απλών οργανικών ενώσεων σε ακολουθούμενες αερόβιες συνθήκες.



**Σχήμα 2:** Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου από τα λύματα (Μαμάης, 2002)

Συστήματα με αναερόβια δεξαμενή μπορούν να παράγουν βιομάζα που να περιέχει φώσφορο σε ποσοστό 5 -10%, δηλαδή 2-5 φορές υψηλότερο από την ποσότητα που περιέχεται σε τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος. Ο βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου σε εγκαταστάσεις βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου εξαρτάται από την ποσότητα της παραγόμενης ιλύος και το ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα και ανέρχεται σε 80-90%.

Η συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηριδίων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχει εξετασθεί σε βάθος. Οι Marais (1983) και Bordacs & Chiesa (1989) αναφέρουν ότι οι διαλυμένες ουσίες που μπορούν να προσροφηθούν από πολυφωσφορικά βακτηρίδια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα τυπικά προϊόντα ζύμωσης όπως είναι το οξικό οξύ, το μυρμηκικό, το βουτυρικό και η αιθανόλη, που πρόκειται στην ουσία για ουσίες οι οποίες μπορούν να απορροφηθούν άμεσα από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια χωρίς να χρειάζεται να προηγηθεί υδρόλυση αυτών και στις πιο σύνθετες οργανικές ενώσεις, όπως είναι οι υδρογονάνθρακες που απαιτούν αρχικά ζύμωση για να καταστεί δυνατή η προσρόφησή τους από πολυφωσφορικά βακτηρίδια.

Παράλληλα με την έκλυση ή απομάκρυνση φωσφόρου έχει παρατηρηθεί μια αντίστοιχη έκλυση ή απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων. Η έκλυση αυτών των μετάλλων έχει ως σκοπό την εξισορρόπηση της μεταβολής του ηλεκτρικού φορτίου της κυτταρικής μεμβράνης που οφείλεται στην έκλυση του φωσφόρου. Τα κατιόντα που συνήθως παρατηρούνται να συνοδεύουν αυτό το φαινόμενο είναι το κάλιο, μαγνήσιο και σε μικρότερο ποσοστό το ασβέστιο. Οι μοριακοί λόγοι των κατιόντων κάλιο/P, μαγνήσιο/P και ασβέστιο/P είναι αντίστοιχα 0.26, 0.28 και 0.04 (EPA, 1987).

## 2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου

### Θερμοκρασία

Οι θερμοκρασιακές μεταβολές δεν επηρεάζουν καταλυτικά τον μηχανισμό της βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου, εφόσον η ηλικία της ενεργού ιλύος δεν ξεπερνά τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηριδίων. Για ηλικίες ενεργού ιλύος μεγαλύτερες των 10 ημερών, σημαντική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες μέχρι και 5°C (EPA, 1987; Sell, 1981).

Όπως σε όλες τις βιολογικές λειτουργίες, η ελάττωση της θερμοκρασίας έχει αρνητική επίδραση στους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης πολυφωσφορικών βακτηριδίων και στους μέγιστους ρυθμούς έκλυσης και απομάκρυνσης φωσφόρου. Όπως αναφέρεται από τους Sharigo (1967) και Mamais (1992) ελάττωση της θερμοκρασίας κατά 10°C έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης πολυφωσφορικών βακτηριδίων και απομάκρυνσης φωσφόρου κατά 1.6 - 2.6 φορές.

Μέγιστοι ρυθμοί βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου παρατηρήθηκαν στην περιοχή από 29 - 35°C, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες ο ρυθμός ανάπτυξης ελαττώνεται σημαντικά και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 41°C, η μικροβιακή δραστηριότητα σταματάει (Mamais, 1992; Du Preez, 1978). Για αυτούς τους λόγους συνιστάται κατά τον σχεδιασμό συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου να δεχόμαστε έναν συντελεστή επίδρασης θερμοκρασίας ίσο με 1.05 και για θερμοκρασίες μικρότερες των 12°C να αποφεύγεται η λειτουργία μονάδων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με  $\theta_c$  μικρότερα των 5 ημερών (Randall, 1992).

### Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και νιτρικών στην αναερόβια ζώνη

Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, νιτρικών και νιτροδών στην αναερόβια ζώνη έχει αρνητικές επιπτώσεις στη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, καθώς έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της οργανικής τροφής που μπορεί να απορροφηθεί από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Βάσει της κινητικής θεωρίας απονιτροποίησης και οξειδωσης οργανικού φορτίου κάθε g νιτρικών απαιτεί περίπου 5.6 g οργανικής τροφής (COD) για την αναγωγή του σε αέριο άζωτο, ενώ κάθε g οξυγόνου απαιτεί περίπου 2 g COD. Για αυτούς τους λόγους, κυρίως σε περιπτώσεις λυμάτων με χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου, πρέπει να αποφεύγεται η εισαγωγή νιτρικών ή οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη.

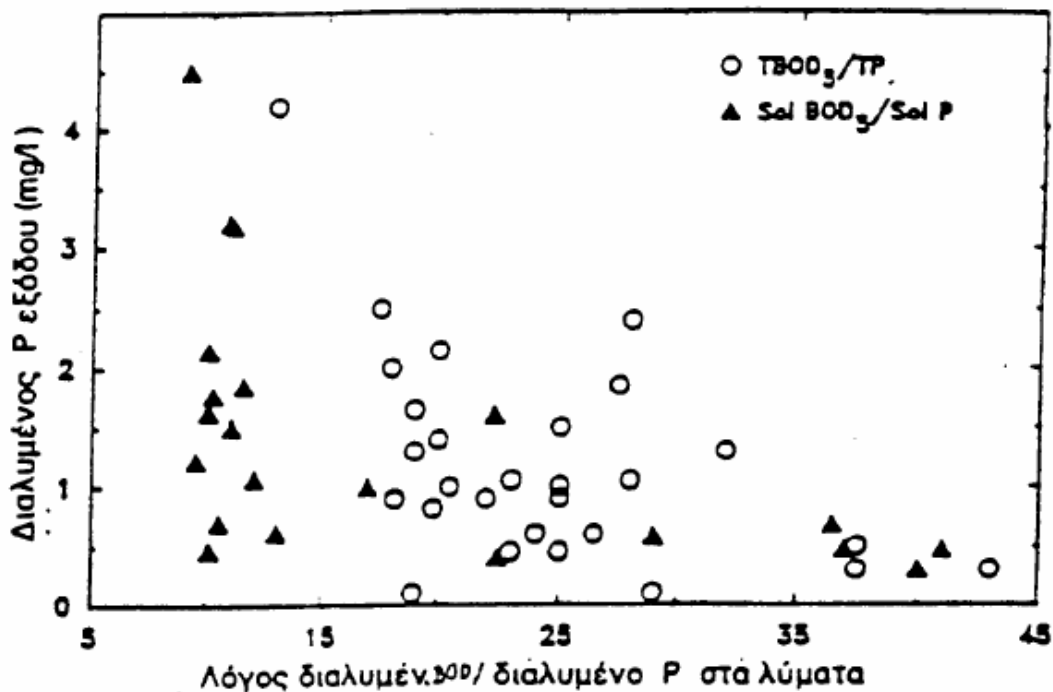
Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να απαλειφθούν οι επιδράσεις της εισροής νιτρικών ή οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη. Πιο συγκεκριμένα:

1. Αν ο λόγος TKN/COD είναι αρκετά μικρός, τότε απονιτροποίηση και πρόσληψη οργανικής τροφής από πολυφωσφορικά βακτηρίδια μπορεί να επιτευχθεί στην ίδια ζώνη με την προϋπόθεση ότι ο χρόνος παραμονής της αναερόβιας ζώνης είναι αρκετά μεγάλος. Συνήθως συνιστάται ένας υδραυλικός χρόνος παραμονής της τάξης των 1 - 2 hr .
2. Ζύμωση της πρωτοβάθμιας λάσπης για την παραγωγή πτητικών οργανικών οξέων και την αύξηση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου στην αναερόβια ζώνη.
3. Αν δεν απαιτείται νιτροποίηση, ελάττωση της ηλικίας ενεργού ιλύος.
4. Ελάττωση του λόγου TKN/COD καταργώντας την πρωτοβάθμια καθίζηση και διοχετεύοντας τα λύματα κατευθείαν στην αναερόβια ζώνη.

5. Σχεδιασμός των εγκαταστάσεων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου ώστε να αποφεύγεται η επανακυκλοφορία νιτρικών στην αναερόβια ζώνη ακόμα και όταν δεν επιτυγχάνεται πλήρης νιτροποίηση.
6. Αποφυγή χρήσης αντλιών επανακυκλοφορίας με κοιλίες που έμμεσα αερίζουν την ενεργό ιλύ.
7. Αποφυγή έντονης ανάμιξης στην αναερόβια ζώνη για την ελαχιστοποίηση του επιφανειακού αερισμού.

### Σύσταση λυμάτων

Η απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω βιολογικών μηχανισμών είναι ανάλογη της οργανικής τροφής που απορροφάται από πολυφωσφορικά βακτηρίδια κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Όμως, ο πιο ακριβής προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού φορτίου που μπορεί να καταναλωθεί από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια υπό αναερόβιες συνθήκες, επιτυγχάνεται με τη μέτρηση των εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα. Αν δεν μπορούν να γίνουν τέτοιες μετρήσεις (π.χ. για σχεδιασμό), χρησιμοποιείται ο λόγος του ολικού BOD<sub>5</sub> προς τον ολικό φώσφορο, TBOD<sub>5</sub>/TP ή ο λόγος του διαλυτού SBOD<sub>5</sub> δια τον διαλυτό φώσφορο, SBOD<sub>5</sub>/SP. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3, για συστηματική απομάκρυνση του φωσφόρου κάτω από 1mg/L στην εκροή, απαιτείται λόγος SBOD<sub>5</sub>:SP μεγαλύτερος του 15-20 ή αντίστοιχα ένας TBOD<sub>5</sub>:TP μεγαλύτερος του 30-40 (Randall, 1992).



Σχήμα 3: Επίδραση του TBOD<sub>5</sub>:TP και SBOD<sub>5</sub>:SP στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

## **Αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής**

Στην αναερόβια δεξαμενή δημιουργούνται οι συνθήκες εκείνες κατά τις οποίες παράγονται πτητικά οξέα από αναερόβια ζύμωση εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων και στη συνέχεια γίνεται κατανάλωση των πτητικών οξέων από πολυφωσφορικά βακτηρίδια και παράλληλη έκλυση φωσφόρου (να σημειωθεί εδώ ότι τα δύο φαινόμενα συμβαίνουν παράλληλα καθώς πρόκειται για ένα δυναμικό σύστημα). Ο αναερόβιος χρόνος παραμονής πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να μεγιστοποιείται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από πολυφωσφορικά βακτηρίδια. Παρ' όλα αυτά, υψηλοί χρόνοι παραμονής των λυμάτων στην αναερόβια ζώνη μπορεί να επιφέρουν δυσμενείς επιπτώσεις στη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, καθώς έχουν σαν αποτέλεσμα την έκλυση φωσφόρου για την παραγωγή ενέργειας για απλή συντήρηση του κυττάρου που δεν συνοδεύεται από απόληψη οργανικών ενώσεων (Barnard, 1984). Για αυτό το λόγο δεν συνηθίζεται ο σχεδιασμός της αναερόβιας ζώνης με χρόνους παραμονής μεγαλύτερους των 2.5 hr.

Το μέγεθος του αναερόβιου υδραυλικού χρόνου καθορίζεται από τη σύσταση των λυμάτων που εισέρχονται στην αναερόβια δεξαμενή. Εάν τα λύματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες πτητικών οργανικών οξέων, ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής είναι πολύ μικρός, καθώς η κατανάλωση των οξέων θα γίνει με πολύ ταχύ ρυθμό. Εάν όμως τα λύματα δεν περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών οξέων, τότε ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής και συνεπώς ο απαιτούμενος όγκος της αναερόβιας δεξαμενής θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος για να επιτευχθεί και ζύμωση στην αναερόβια ζώνη. Από τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει ότι ένας χρόνος παραμονής 1,5 hr είναι ικανοποιητικός για την παραγωγή οργανικών οξέων ακόμα και για θερμοκρασίες μέχρι 13.6° C (Randall, 1992). Λόγω του ότι οι ταχύτητες απομάκρυνσης οργανικού φορτίου εξαρτώνται κατά πολύ από τα ειδικά χαρακτηριστικά των λυμάτων που δεν είναι εύκολο να προσδιορισθούν για κάθε περίπτωση, ο σχεδιασμός των αναερόβιων δεξαμενών γίνεται συνήθως εμπειρικά με χρόνους παραμονής 1 - 2 hr .

Οι Wentzel (1985) και Patterkine (1991) έχουν δείξει ότι η αναερόβια έκλυση φωσφόρου και απομάκρυνση COD ακολουθεί μια κινητική πρώτης τάξης. Για αυτό συνιστώνται αναερόβιες δεξαμενές που επιτυγχάνουν υψηλές οργανικές φορτίσεις (υψηλά F/M) στην είσοδο της δεξαμενής και τείνουν να προσομοιώσουν εμβολοειδή ροή.

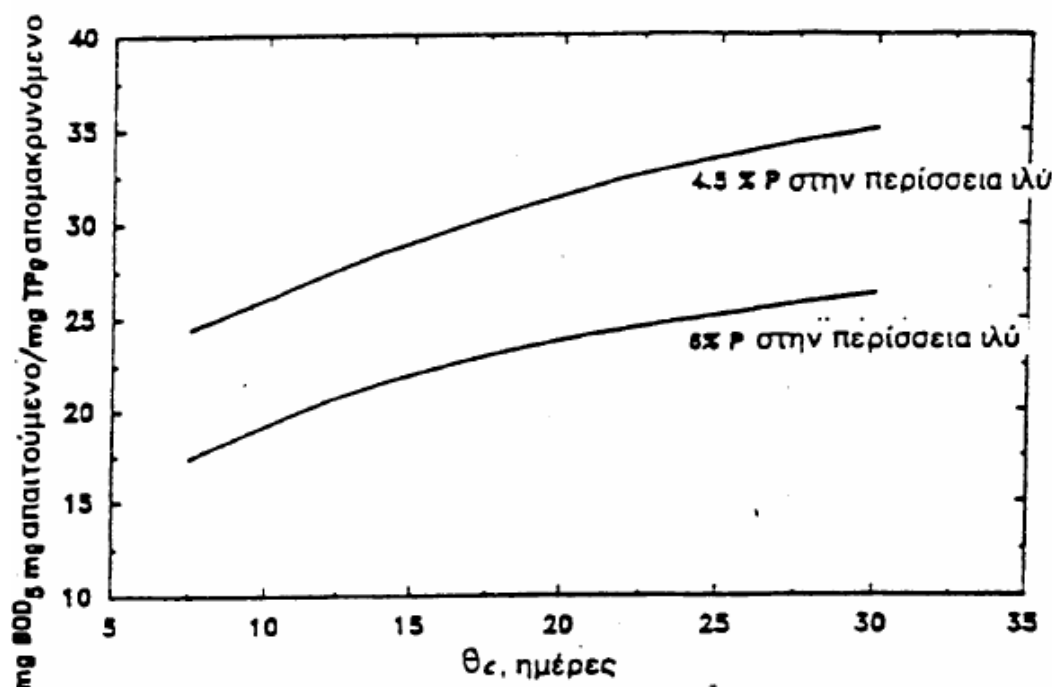
## **Αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής**

Στη δεξαμενή αερισμού διατίθεται αρκετό οξυγόνο προκειμένου να γίνει πλήρης οξειδωση του οργανικού φορτίου, νιτροποίηση και απομάκρυνση φωσφόρου. Ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στην δεξαμενή αερισμού είναι πολύ μεγαλύτερος από ότι στην αναερόβια δεξαμενή για αυτούς τους λόγους, και επομένως η δεξαμενή αερισμού είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από την αναερόβια δεξαμενή. Διάφορες μελέτες σχετικές με την κατανάλωση του οξυγόνου σε εγκαταστάσεις βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου δείχνουν πως οι εγκαταστάσεις αυτές παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερη κατανάλωση οξυγόνου σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Για παράδειγμα, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της μελέτης του Randall (1992), η οικονομία στην κατανάλωση οξυγόνου είναι κατά μέσο όρο 16.7% κάτω από όμοιες συνθήκες. Η μειωμένη αυτή ζήτηση οξυγόνου αποδίδεται σε αναερόβια σταθεροποίηση τμήματος του οργανικού φορτίου. Για τον σχεδιασμό συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συνιστάται η μείωση της θεωρητικής ζήτησης οξυγόνου κατά 10% (Randall, 1992).



## Ηλικία ενεργού ιλύος ( $\theta_c$ )

Η επίδραση της ηλικίας της ιλύος ( $\theta_c$ ) στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου δίδεται στο σχήμα 4 (Barth & Stensel, 1981). Θεωρώντας ότι η περιεκτικότητα της βιομάζας σε φώσφορο είναι σταθερή για  $\theta_c$  μεταξύ 5 - 30 ημερών, η ποσότητα φωσφόρου που απομακρύνεται ανά μονάδα COD εισόδου ελαττώνεται με την αύξηση του  $\theta_c$ , καθώς ελαττώνεται η παραγόμενη βιομάζα. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται υψηλοί βαθμοί απομάκρυνσης P (> 80%) για αερόβιο  $\theta_c$  μεταξύ 2 - 30 ημερών.



Σχήμα 4: Επίδραση του  $\theta_c$  στο απαιτούμενο BOD<sub>5</sub> εισροής για την απομάκρυνση 1mg P

## Συγκέντρωση στερεών στη τελική εκροή

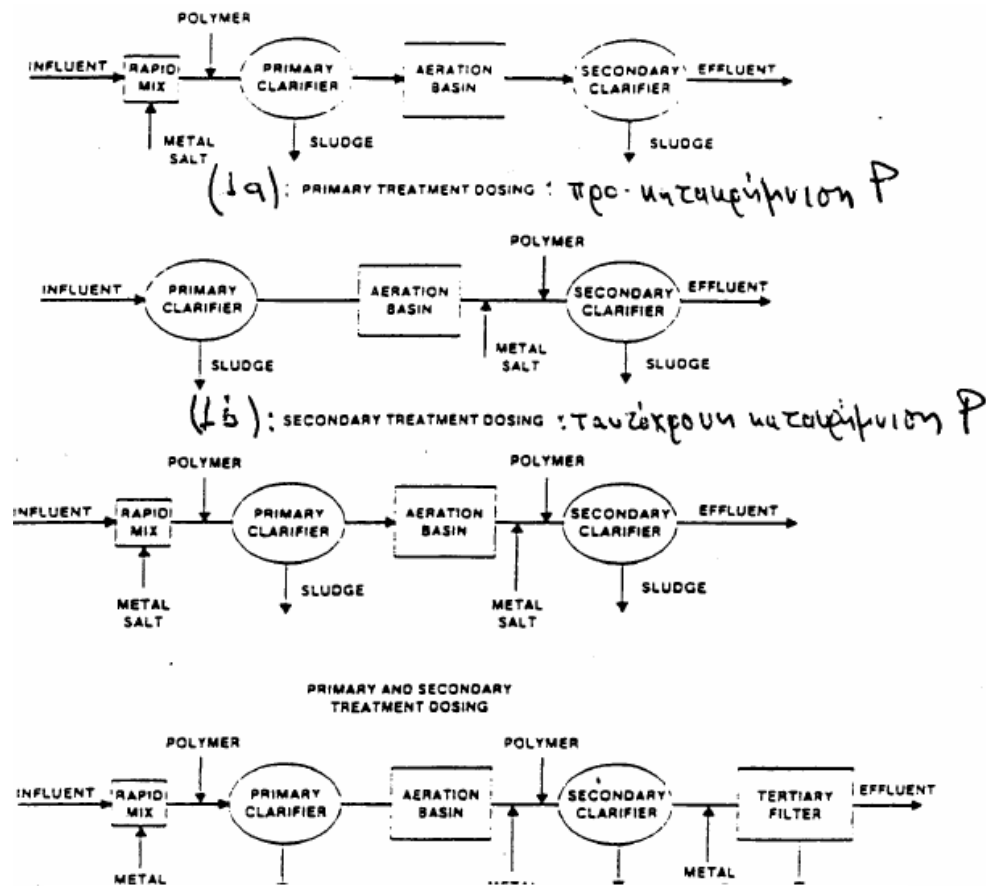
Με βάση τους κανονισμούς ποιότητας εκροών, οι συγκεντρώσεις των στερεών στην τελική εκροή δεν θα πρέπει να υπερβαίνουν τα 35 mg/L με βάση την Οδηγία 91/271/EE. Στα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην τελική εκροή, μπορεί να επιβαρύνει σημαντικά με φώσφορο την τελική εκροή, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των βιολογικών στερεών σε φώσφορο. Για παράδειγμα ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος με ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα περίπου ίσο με 2% και με συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στη τελική εκροή ίση με 15 mg/L επιβαρύνει με 0,3 mgP/L την τελική εκροή. Αντίστοιχα ένα σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου που μπορεί να αναπτύξει βιομάζα με ποσοστό φωσφόρου 10% για την ίδια συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στη τελική εκροή επιβαρύνει με 1,5 mgP/L τη τελική εκροή. Επομένως, ακόμη και στη περίπτωση που η συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στη τελική εκροή είναι πολύ χαμηλή, ένα βιολογικό σύστημα απομάκρυνσης φωσφόρου δεν μπορεί να επιτύχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στη τελική εκροή (< 1-2 mgP/L) χωρίς την χρήση χημικών κροκιδωτικών ή διήθησης της τελικής εκροής. Επομένως όταν το θεσμικό πλαίσιο απαιτεί η τελική εκροή να έχει συγκέντρωση φωσφόρου < 1-2mg/L απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία, όπως για παράδειγμα η διέλευση διαμέσου φίλτρων βαρύτητας για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και σε περιπτώσεις που το απαιτούμενο όριο είναι εξαιρετικά χαμηλό (< 0.5mg/L) απαιτείται πρόσθετη προχωρημένη επεξεργασία για την απομάκρυνση και του διαλυτού φωσφόρου από την τελική εκροή.

Εν κατακλείδι, οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου χαρακτηρίζονται από μια αρχική αναερόβια ζώνη, υπάρχει δηλαδή απουσία και οξυγόνου και νιτρικών, όπου λύματα έρχονται σε επαφή με ιλύ επανακυκλοφορίας. Κάποια άλλα συστήματα εφαρμόζουν έναν συνδυασμό βιολογικής και χημικής απομάκρυνσης φωσφόρου και μπορούν να πετύχουν πολύ υψηλούς βαθμούς απομάκρυνσης φωσφόρου (έως και 90%).

### 2.3 Χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

Σκοπός των χημικών μεθόδων απομάκρυνσης φωσφόρου είναι η δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων φωσφόρου με την προσθήκη κατάλληλων κροκιδωτικών, τα οποία στη συνέχεια καθιζάνουν και αφαιρούνται μαζί με την πρωτοβάθμια, τη δευτεροβάθμια λάσπη ή σε οποιοδήποτε άλλο σημείο της εγκατάστασης γίνει η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι κατά τη χημική απομάκρυνση του φωσφόρου, μόνο οι ανόργανες μορφές του, δηλαδή τα ορθοφωσφορικά ( $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ ) και οι πολυφωσφορικές αλυσίδες μπορούν να απομακρυνθούν ως ιζήματα. Επίσης, κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου, τα ορθοφωσφορικά απομακρύνονται πιο εύκολα από τις πολυφωσφορικές αλυσίδες. Τα συνηθέστερα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ο ασβέστης ( $\text{CaO}$ ) και τα άλατα του αργιλίου ( $\text{Al}$ ) και του σιδήρου ( $\text{Fe}$ ).

Σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου, ανάλογα με το σημείο ή τα σημεία στα οποία γίνεται η προσθήκη των κροκιδωτικών, διακρίνεται σε προ-κατακρήμνιση, ταυτόχρονη κατακρήμνιση και μετα-κατακρήμνιση φωσφόρου. Όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα, κατά την προ-κατακρήμνιση, τα κροκιδωτικά προστίθενται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και το ίζημα του φωσφόρου αφαιρείται με την πρωτοβάθμια λάσπη (a), κατά την ταυτόχρονη καθίζηση τα χημικά προστίθενται στη βιολογική επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται μαζί με τη βιολογική λάσπη (b) και κατά την μετα-καθίζηση τα χημικά προστίθενται μετά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται σε χωριστή δεξαμενή καθίζησης ή σε αμμόφιλτρα (c). Εξαιρετική αποτελεί ο ασβέστης, ο οποίος προκαλεί αύξηση του pH των λυμάτων και κατά συνέπεια η καθίζηση του μπορεί να γίνει μόνο στη δεξαμενή καθίζησης ή σε χωριστή δεξαμενή μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται μετά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με ασβέστη η ρύθμιση του pH στη περιοχή μεταξύ 6-9.



Σχήμα 5: προ-, ταυτόχρονη και μετα- κατακρήμιση φωσφόρου (Μαμάης, 2002)

Κατά τη προσθήκη χημικών κροκιδωτικών πρέπει να εξασφαλίζεται έντονη ανάμιξη ώστε το κροκιδωτικό να διαχέεται ομοιόμορφα σε όλο το υγρό. Στην περίπτωση της προσθήκης κροκιδωτικών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία, σημεία έντονης ανάμιξης είναι το αντλιοστάσιο εισόδου των ανεπεξέργαστων λυμάτων, τα κανάλια μέτρησης της παροχής, κ.ά.

Το πλεονέκτημα της προσθήκης κροκιδωτικών για την απομάκρυνση του φωσφόρου κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία έγκειται στο γεγονός ότι υποβοηθά την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών και μπορεί να συνδυαστεί με την εφαρμογή της χημικά υποβοηθούμενης καθίζησης σε πολύ μεγάλες αποδόσεις. Τα λύματα στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας περιέχουν σημαντικές ποσότητες πολυφωσφορικών και οργανικού φωσφόρου που χρειάζεται να υδρολυθεί για να απομακρυνθεί με χημική κατακρήμιση. Συνήθως απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες κροκιδωτικών κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση από αυτές που απαιτούνται κατά τη δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια επεξεργασία. Αντίθετα, η προσθήκη κροκιδωτικών στη δεξαμενή αερισμού ή στην τελική καθίζηση δίνει το πλεονέκτημα της εξοικονόμησης κροκιδωτικών και επιπλέον υποβοηθά στη διαδικασία της τελικής καθίζησης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων. Το μειονέκτημα όμως της προσθήκης χημικών στη δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι η έλλειψη θέσεων όπου να επικρατεί έντονη ανάμιξη, ώστε να γίνεται σωστά η διασπορά και διάχυση των κροκιδωτικών. Στη περίπτωση που απαιτείται η επίτευξη συγκεντρώσεων ολικού φωσφόρου μικρότερη του 1 mg/L, συνιστάται η ταυτόχρονη προσθήκη χημικών στη πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση ή η προσθήκη κροκιδωτικών μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και η υιοθέτηση τριτοβάθμιας επεξεργασίας.

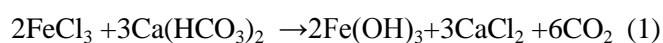
Κατά τη φυσικοχημική απομάκρυνση του φωσφόρου οι βαθμοί απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται κυμαίνονται μεταξύ 70-90% όταν τα κροκιδωτικά προστίθενται στη

πρωτοβάθμια επεξεργασία, 80-95% όταν προστίθενται στη δευτεροβάθμια επεξεργασία και περίπου 95% όταν προστίθενται στη τριτοβάθμια επεξεργασία. Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες για την ανάκτηση φωσφόρου από τη γραμμή επεξεργασίας της ύλης.

### 2.3.1 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω τριχλωριούχου σιδήρου FeCl<sub>3</sub>

Ο τριχλωριούχος σίδηρος είναι άλας σιδήρου που χρησιμοποιείται στην κροκίδωση. Είναι διαθέσιμος στο εμπόριο σε τρεις μορφές: σε διάλυμα, άνυδρος (χρησιμοποιείται σπάνια) και σε ένυδρους κρυστάλλους με ακανόνιστο σχήμα. Η κρυσταλλική μορφή FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O έχει περιεκτικότητα 60% σε FeCl<sub>3</sub>, 25% σε Fe, χρώμα κιτρινωπό και ειδικό βάρος 950 -1024 Kg/m<sup>3</sup>. Επίσης, ο τριχλωριούχος σίδηρος τροφοδοτείται πάντα σε μορφή διαλύματος εξαιτίας της υγροσκοπικότητας του με το διάλυμα να είναι όξινο (pH=3,5-6,5) (Κατσίρη, 1992).

Στα λύματα, ο FeCl<sub>3</sub> αντιδρά τόσο με την αλκαλικότητα όσο και με τον φώσφορο σύμφωνα με τις εξής δύο αντιδράσεις:



Η βέλτιστη περιοχή του pH για επίτευξη των ελάχιστων συγκεντρώσεων στην εκροή κυμαίνεται μεταξύ 5 - 6 για το FeCl<sub>3</sub>. Από την αντίδραση του τριχλωριούχου σιδήρου με τον φώσφορο, βγαίνει το συμπέρασμα ότι για την καθίζηση 1 mole P απαιτείται 1 mole Fe. Στην πράξη όμως η απαιτούμενη ποσότητα τριχλωριούχου σιδήρου είναι μεγαλύτερη, καθώς το προστιθέμενο χημικό αντιδρά όπως φαίνεται από την αντίδραση (1) και με την αλκαλικότητα αλλά και με τα υδροξύλια των λυμάτων (OH<sup>-</sup>). Γενικά, ο λόγος του απαιτούμενου FeCl<sub>3</sub> προς την απαιτούμενη ποσότητα φωσφόρου αυξάνεται, όσο η συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή μειώνεται.

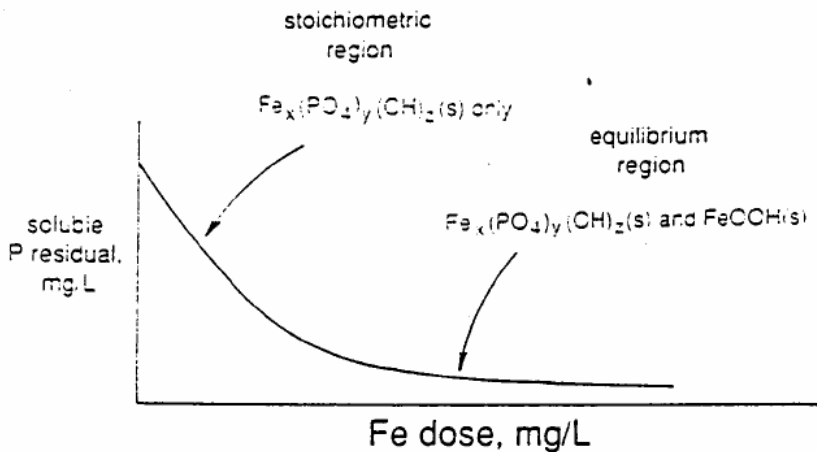
Επίσης, κάτι που ισχύει γενικά για την προσθήκη αλάτων προκειμένου να γίνει κατακρήμνιση του φωσφόρου στα λύματα, είναι ότι υπάρχουν δύο περιοχές ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα:

α) η στοιχειομετρική περιοχή που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου

και

β) η περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου

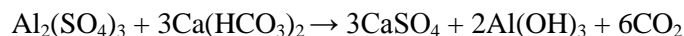
Στη στοιχειομετρική περιοχή η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας μετάλλου που προστίθεται. Αντίθετα, στην περιοχή της ισορροπίας απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου (Μαμάης, 2002). Τα ανωτέρω δείχνει το σχήμα 6.



Σχήμα 6: Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Μαμάης, 2002)

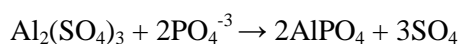
### 2.3.2 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω θειϊκού αργιλίου $Al_2(SO_4)_3$

Το θειϊκό αργίλιο ( $Al_2(SO_4)_3$ ), γνωστό ως στυπτηρία ή alum, είναι διαθέσιμο στο εμπόριο στην ένυδρη μορφή  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ . Διαλύεται εύκολα στο νερό και αντιδρά με την αλκαλικότητα σύμφωνα με την αντίδραση:



Το υδροξείδιο του αργιλίου ( $Al(OH)_3$ ) που σχηματίζεται, συνιστά μια ογκώδη ζελατινοειδή μάζα που καθώς καθιζάνει συμπαρασύρει και απορροφά κολλοειδή σωματίδια. Αν η αλκαλικότητα του νερού δεν επαρκεί για την παραπάνω αντίδραση, τότε πρέπει να προστεθεί η κατάλληλη δόση ανθρακικού ασβεστίου ή ανθρακικού νατρίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου. Γενικά για κάθε g θειϊκού αργιλίου απαιτούνται 0,5 g αλκαλικότητας  $CaCO_3$ .

Το θειϊκό αργίλιο αντιδρά επίσης με το φωσφόρο σχηματίζοντας αδιάλυτο ίζημα φωσφορικού αργιλίου. Η σχετική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Το θειϊκό αργίλιο διατίθεται στο εμπόριο σε στερεά μορφή και σαν διάλυμα. Το στερεό θειϊκό αργίλιο συσκευάζεται συνήθως σε σάκους των 45 kg και διατίθεται σε μορφή σκόνης ή κόκκων. Η μορφή σκόνης πρέπει κανονικά να αποφεύγεται γιατί δημιουργεί κινδύνους για την υγεία του προσωπικού. Έχει χρώμα λευκό και ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 640 - 1120  $kg/m^3$ , ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων. Έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό που κυμαίνεται από 0,94 - 1,1  $kg/l$  νερού για θερμοκρασίες από 0-35 °C. Το στερεό θειϊκό αργίλιο διαλύεται συνήθως πριν τη χρήση του για αποτελεσματικότερο έλεγχο της δόσης εφαρμογής (Κατσίρη, 1992).

Το υγρό θειϊκό αργίλιο είναι διαβρωτικό με το pH διαλύματος περιεκτικότητας 1% να είναι 3,5. Συνήθως συσκευάζεται σε βαρέλια και η χρήση του είναι εύκολη, αλλά το κόστος μεταφοράς του στην εγκατάσταση είναι συχνά υψηλό. Η επιλογή των δύο τύπων εξαρτάται από το μέγεθος της εγκατάστασης, την τιμή και τη διαθεσιμότητα του προϊόντος. Γενικά, το υγρό θειϊκό αργίλιο είναι οικονομικότερο για εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν πάνω από 200  $kg/ημέρα$  θειϊκού αργιλίου. Ανεξάρτητα από τον τύπο που θα επιλεγεί, απαιτείται να υπάρχει εφεδρεία στην εγκατάσταση για τις ανάγκες τουλάχιστον 10 ημερών (Κατσίρη, 1992).

Το θειϊκό αργίλιο είναι το κύριο κροκιδωτικό που χρησιμοποιείται στα έργα βελτίωσης της ποιότητας του πόσιμου νερού. Οι απαιτούμενες δόσεις εξαρτώνται από την ποιότητα του φυσικού νερού και από τη φύση των ρυπαντών. Προσδιορίζεται πειραματικά με εργαστηριακές δοκιμές (jar tests). Ενδεικτικές δόσεις στο πόσιμο νερό είναι 10-50 mg/L, ενώ στα λύματα ξεπερνούν τα 30-60 mg/L. Βέλτιστη περιοχή pH=4-7 (Κατσίρη, 1992).

Η περιοχή του pH για επίτευξη ελάχιστων συγκεντρώσεων φωσφόρου στην εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων για το αργίλιο είναι 6-7. Επίσης, δεδομένης της αντίδρασης του θειϊκού αργιλίου με τον φώσφορο καταλαβαίνει κανείς ότι για τη καθίζηση 1 mole P απαιτείται 1 mole Al. Στην πράξη πρέπει να υπογραμμισθεί ότι οι απαιτούμενες ποσότητες είναι μεγαλύτερες καθώς τα προστιθέμενα χημικά αντιδρούν και με άλλα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στα λύματα όπως αλκαλικότητα ( $\text{HCO}_3^-$ ) και υδροξύλιο ( $\text{OH}^-$ ). Γενικά, ο λόγος των απαιτούμενων χημικών προς την απομακρυνόμενη ποσότητα φωσφόρου αυξάνεται όσο η συγκέντρωση του φωσφόρου στη τελική εκροή μειώνεται. Για παράδειγμα, για να επιτευχθεί συγκέντρωση φωσφόρου στη τελική εκροή ίση με 1,0 mg/L απαιτείται ο λόγος  $\text{Al}^{+3}/\text{P}$  (mole:mole) να είναι ίσος με 1.0 ενώ για συγκέντρωση φωσφόρου στη τελική εκροή ίση με 0.5 ο λόγος  $\text{Al}^{+3}/\text{P}$  (mole: mole) πρέπει να είναι 1,5 (Μαμάης, 2002).

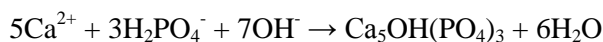
Ομοίως με την προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3$ ), και στην περίπτωση του θειϊκού αργιλίου ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ισχύει ότι κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου που πραγματοποιείται με την προσθήκη αλάτων μετάλλων (σιδήρου ή αργιλίου) στα λύματα, μπορούμε να διακρίνουμε δυο περιοχές ανάλογα με τα σημαντικότερα στερεά που δημιουργούνται και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα: α) τη στοιχειομετρική περιοχή που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και β) την περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου. Στη στοιχειομετρική περιοχή η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας μετάλλου που προστίθεται. Αντίθετα, στην περιοχή της ισορροπίας απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου (Μαμάης, 2002).

### 2.3.3 Χημική απομάκρυνση του φωσφόρου με προσθήκη ασβέστου, CaO

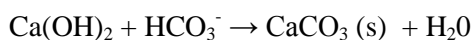
Η άσβεστος είναι ένα προϊόν με πάρα πολλές χρήσεις. Οι κυριότερες περιλαμβάνουν τη χρήση ασβέστου στη μεταλλουργία, στην παραγωγή χαρτιού, γυαλιού, χρωμάτων και ζάχαρης, στον κλάδο των κατασκευών και σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η επεξεργασία του πόσιμου νερού, η επεξεργασία των αστικών λυμάτων, η συμβολή στην εξουδετέρωση όξινων απορροών και η αποθείωση των καπναερίων αποτελούν τις κυριότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές της ασβέστου. Εκτιμάται πως η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση προϊόντων και τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον την επόμενη δεκαετία, θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της παραγωγής της ασβέστου, ιδιαίτερα μετά και από την εφαρμογή των διαφόρων νομοθεσιών για το περιβάλλον τόσο σε εθνικό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο.

Πολύ πριν την εξέλιξη των μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, η άσβεστος χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση της δυσοσμίας των λυμάτων. Για μακρύ χρονικό διάστημα η χημική επεξεργασία λυμάτων με άσβεστο εφαρμόστηκε ως μία αξιόπιστη εναλλακτική λύση του βιολογικού καθαρισμού. Η εμπειρική αντιμετώπιση παρόμοιας φύσεως προβλημάτων με άσβεστο έχει σήμερα τεκμηριωθεί με πολλές δημοσιεύσεις και ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια (Rossouw, 1985). Η χρήση της ασβέστου είτε με τη μορφή του οξειδίου, είτε του υδροξειδίου του ασβεστίου, επιφέρει σε όλα τα στάδια ενός βιολογικού καθαρισμού, τόσο πριν τη συμπύκνωση των υγρών λυμάτων όσο και στην παραγόμενη λάσπη, εντυπωσιακά αποτελέσματα. Αυτό βασίζεται στη χημική της συμπεριφορά και πιο συγκεκριμένα στο ότι συντελεί στην κατακρήμνιση πολλών ρύπων (όπως φωσφορικά άλατα και βαρέα μέταλλα), οι οποίοι συμπαρασύρονται με τον τρόπο αυτό στη λάσπη. Επίσης, δρα

ως ένα πολύ καλό κροκιδωτικό συντελώντας με τον τρόπο αυτό στον εγκλωβισμό αιωρούμενων ρύπων προς ταχέως καθιζάνοντα στερεά, των οποίων η απομάκρυνση είναι ευχερής. Ακόμη, παρέχει τη δυνατότητα ρυθμίσεως του pH, εξουδετερώνει την οξύτητα των λυμάτων και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μείωση της οσμής και των παθογόνων οργανισμών (Boyd, 1988). Ο κυριότερος αντικειμενικός σκοπός της χημικής επεξεργασίας των λυμάτων είναι η ανάγκη της απαλλαγής από τις φωσφορικές ενώσεις, ώστε να αποφευχθεί ο ευτροφισμός. Η αντίδραση, που δείχνει τη σχετική δράση της ασβέστου στα ακατέργαστα λύματα, είναι η εξής:

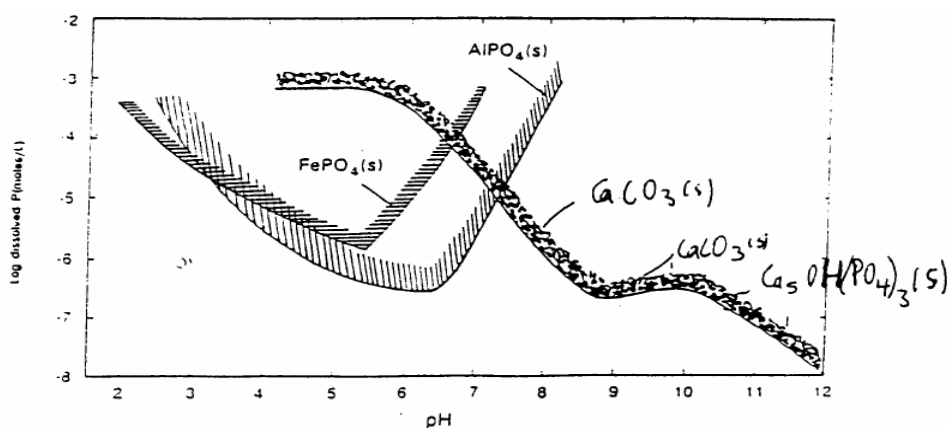


Κατά την προσθήκη ασβέστου για την απομάκρυνση φωσφόρου συνήθως σχηματίζονται δύο στερεά: το ανθρακικό ασβέστιο και το φωσφορικό ασβέστιο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7, στο οποίο παρουσιάζεται η διαλυτότητα του φωσφορικού ασβεστίου στο νερό, για να επιτευχθούν χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου απαιτείται αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 10. Σε αυτή την περιοχή του pH, αντιδρά η αλκαλικότητα που περιέχεται στο νερό με τον ασβέστη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την εξίσωση:



Συνήθως οι ποσότητες ασβέστου που καταναλώνονται σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση είναι πολύ μεγαλύτερες από τις απαιτούμενες για χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου, με αποτέλεσμα η δόση της ασβέστου για την απομάκρυνση του φωσφόρου να προσδιορίζεται εμπειρικά ίση 1.5 φορές την αλκαλικότητα του νερού (ως mg/L CaCO<sub>3</sub>) (Μαμάης, 2002).

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι με την χρήση των κροκιδωτικών και κυρίως της ασβέστου προκαλείται σημαντική αύξηση της πλεονάζουσας ιλύος λόγω της προστιθέμενης χημικής ιλύος που μάλιστα στη περίπτωση της ασβέστου, αφυδατώνεται με δυσκολία με αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση των διεργασιών επεξεργασίας και διάθεσης της ιλύος (Μαμάης, 2002).

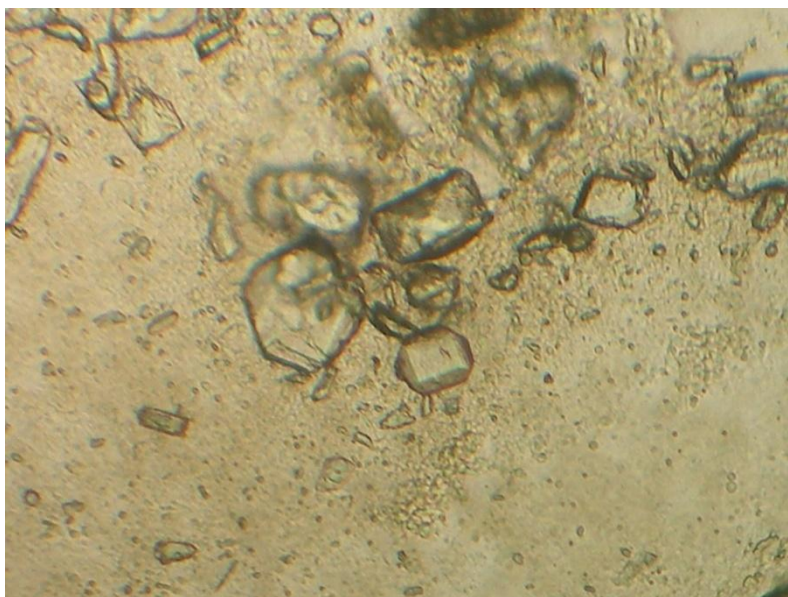
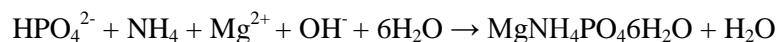


Σχήμα 7: Διάγραμμα διαλυτότητας για διάφορα φωσφορικά στερεά του Ca, Fe, Al

### 2.3.4 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω σχηματισμού στρουβίτη

Ο στρουβίτης είναι ένα κρυσταλλικό στερεό με χημικό τύπο MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, χρώματος λευκού ή σχεδόν λευκού και με στοιχειομετρική αναλογία ανάμεσα στα ιόντα Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,

και  $\text{PO}_4^{3-}$  ίση με 1:1:1. Οι κρύσταλλοι του στρουβίτη εμφανίζουν ορθογώνιο σχήμα όπως φαίνεται στο σχήμα 8, ενώ συχνά η σύνθεση του στρουβίτη αναφέρεται και ως MAP και σχηματίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



**Σχήμα 8:** Κρύσταλλοι στρουβίτη

Ο σχηματισμός στρουβίτη σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να δημιουργήσει διάφορα προβλήματα ιδιαίτερα σε σωληνώσεις, μειώνοντας τη διάμετρο τους. Συγκεκριμένα, ήδη από το 1939 είχε διαπιστωθεί ο σχηματισμός στρουβίτη σε γραμμές κυκλοφορίας χωνεμένης ιλύος, ενώ το 1963 παρόμοια προβλήματα έκαναν την εμφάνισή τους με την εναπόθεση στρουβίτη σε εγκατάσταση επεξεργασίας του Hyperion, όταν εργαζόμενοι στην εγκατάσταση παρατήρησαν κρυστάλλινες αποθέσεις στο κόσκινο του μεταπαχυντή. Η διάμετρος των σωληνώσεων μειώθηκε από τις 12 στις 6 ίντσες ( Borgerding, 1972). Από τις επικαθήσεις του στρουβίτη όμως δεν επηρεάζονται μόνο οι σωληνώσεις. Στα σημεία εκείνα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων όπου οι ταχύτητες ροής των ρευστών είναι υψηλές, όπως οι αντλίες, οι φυγόκεντροι και οι αεριστήρες, λόγω σχηματισμού του στρουβίτη εμφανίζουν λειτουργικά προβλήματα. Είναι επίσης γνωστό ότι ο σχηματισμός στρουβίτη έχει πολύ μεγάλο κόστος για μια ΕΕΛ (Δημητριάδου, 2007). Στο σχήμα 9 παρουσιάζεται το τυπικό πρόβλημα που δημιουργούνται στις σωληνώσεις από τον σχηματισμό στρουβίτη εντός αυτών.





**Σχήμα 9:** Επικαθίσεις στρουβίτη σε σωλήνα

Έμφραξη σωλήνων σημαίνει και αύξηση του κόστους άντλησης, καθώς με τη μείωση της διαμέτρου του σωλήνα, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την άντληση της ύλης μέσω του σωλήνα. Επίσης, επειδή ο χρόνος μετακίνησης της ύλης αυξάνεται, μειώνεται η δυναμικότητα της εγκατάστασης. Σε προχωρημένο πια στάδιο, μοναδική λύση για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που δημιουργεί ο στρουβίτης είναι η αντικατάσταση των σωληνώσεων, διαδικασία ιδιαίτερα δαπανηρή και δύσκολη, ειδικά αν το μεγαλύτερο μέρος των σωληνώσεων είναι υπόγειο.

Παρά τα προβλήματα των επικαθίσεων του, ο στρουβίτης λόγω των θρεπτικών συστατικών από τα οποία αποτελείται, έχει προταθεί για χρήση ως λίπασμα. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες ανάκτησης του στρουβίτη από τη γραμμή επεξεργασίας της ύλης, με στόχο την παραγωγή ενός λιπάσματος με προστιθέμενη αξία και τη μείωση των προβλημάτων εξαιτίας των ανεξέλεγκτων επικαθίσεων του στρουβίτη στις σωληνώσεις και στη μονάδα αναερόβιας χώνευσης.

Εξαιτίας της χαμηλής του διαλυτότητας, ο στρουβίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βραδέως αποδεσμευόμενο λίπασμα, εμπλουτίζοντας τις καλλιέργειες με τρία από τα πιο βασικά θρεπτικά συστατικά- φώσφορο, μαγνήσιο και άζωτο. Πρόσθετο πλεονέκτημά του αποτελεί και η χαμηλή του περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα σε αντίθεση με τον ορυκτό φώσφορο. Βέβαια, θα πρέπει ακόμα να πραγματοποιηθούν πολλές δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες με χρήση στρουβίτη ως λίπασμα ή ως πρόσθετο λιπάσματος.

Οι δύο παράγοντες που οδηγούν στη δημιουργία στρουβίτη είναι η αύξηση του pH και η αύξηση της συγκέντρωσης μαγνησίου. Η αύξηση του pH μπορεί να επιτευχθεί προσθέτοντας βάση (π.χ. καυστικό νάτριο) ή απομακρύνοντας το διοξείδιο του άνθρακα με έντονο αερισμό ή μηχανική ανάδευση. Ως πηγή μαγνησίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το  $MgCl_2$  και το  $Mg(OH)_2$ . Το  $MgCl_2$  είναι συνηθέστερο λόγω του ότι είναι ευκολότερο να αποδεσμευτεί, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μικρότεροι χρόνοι αναμονής για τη δημιουργία στρουβίτη. Εντούτοις, το  $Mg(OH)_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα για την ρύθμιση του pH αλλά και ως πηγή μαγνησίου. Παρ' όλα αυτά, όταν γίνεται τέτοια χρήση συνήθως εμφανίζονται επιπλοκές στην βελτιστοποίηση και απαιτείται επιπλέον ρύθμιση του pH (Jaffer et al. 2001).

Η ανάκτηση φωσφόρου με την μορφή στρουβίτη δεν είναι μια απλή διεργασία, καθώς επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους. Η καταβύθιση του στρουβίτη εξαρτάται εκτός από το pH και την παρουσία μαγνησίου στο διάλυμα, και από τον υπερκορεσμό που υπολογίζεται ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων που συμμετέχουν στο σχηματισμό των κρυστάλλων  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ , τη θερμοκρασία και την παρουσία ξένων ιόντων (Bouropoulos, Koutsoukos, 2000).

Μεγάλο ζήτημα αποτελεί το οικονομικό κόστος της ανάκτησης του φωσφόρου υπό μορφή στρουβίτη, γεγονός που έχει διερευνηθεί αρκετά στη διεθνή βιβλιογραφία. Το κόστος για την παραγωγή στρουβίτη κυμαίνεται ανά τόνο από \$ 140 στην Αυστραλία, σε \$ 460 στην Ιαπωνία ενώ για την εξόρυξη φωσφόρου το κόστος είναι \$ 40-50 ανά τόνο. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, για να είναι οικονομική η ανάκτηση του στρουβίτη, η τιμή του στην αγορά θα πρέπει να είναι \$ 283, έτσι ώστε να αντισταθμίζονται το κόστος για το απαιτούμενο πρόσθετο μαγνήσιο για τη ρύθμιση του pH (Doyle et al, 2002).

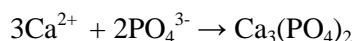
Υπάρχουν αρκετές εφαρμογές ανάκτησης φωσφόρου με σχηματισμό στρουβίτη ανά τον κόσμο, όπως είναι η μέθοδος PHOSNIX που αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία και στηρίζεται στην καταβύθιση κρυστάλλων στρουβίτη από υγρό πλούσιο σε φώσφορο και αμμωνία σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ρύθμιση pH περίπου στο 8.5-9.0 και με προσθήκη μαγνησίου. Μια ακόμη μέθοδος είναι η Airprex που αναπτύχθηκε από τη γερμανική εταιρία Wasserbetriebe (BWB) σε εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η μέθοδος συνίσταται σε αφαίρεση CO<sub>2</sub> με αερισμό των λυμάτων, ρύθμιση του pH και προσθήκη MgCl<sub>2</sub>. Η ιλύς υφίσταται κυκλική κίνηση στον αντιδραστήρα και ο στρουβίτης εναποτίθεται στον πυθμένα της δεξαμενής. Η καταβύθιση στρουβίτη αποτελούσε πρόβλημα μέχρις ότου αναπτύχθηκε μια μέθοδος ελεγχόμενης καταβύθισης. Υπάρχει επίσης και η μέθοδος Seaborne που εφαρμόστηκε το 2006 στην μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Gifhorn, στη Γερμανία. Προηγούνται στάδια επεξεργασίας κατά τα οποία επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την αφυδατωμένη ιλύ. Στη συνέχεια, με την προσθήκη υδροξειδίου του μαγνησίου και υδροξειδίου του νατρίου καταβυθίζεται στρουβίτης, ο οποίος διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση. (Cornel and Schaun, 2009).

Τέλος, ως προς τις μεθόδους σχηματισμού στρουβίτη για την απομάκρυνση φωσφόρου από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων θα πρέπει να αναφερθεί πως είναι πολλά υποσχόμενες, αλλά το λειτουργικό κόστος παραμένει υψηλό.

### 2.3.5 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου ως φωσφορικό ασβέστιο, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Το φωσφορικό ασβέστιο είναι μία μορφή φωσφόρου, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω του ότι είναι συγκρίσιμη με τα φωσφορικά πετρώματα. Κατ' επέκταση η χρήση του φωσφορικού ασβεστίου ως υποκατάστατο του φυσικού εξορυγμένου φωσφόρου στην βιομηχανία λιπασμάτων είναι εφικτή.

Οι κρύσταλλοι του φωσφορικού ασβεστίου σχηματίζονται σε νερά πλούσια σε φώσφορο όταν προστεθεί ασβέστιο και το pH είναι ρυθμισμένο σε μια συγκεκριμένη τιμή (περίπου pH= 8) σύμφωνα με την αντίδραση:



Το φωσφορικό ασβέστιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν κατακάθεται απευθείας. Στα ακάθαρτα νερά των λυμάτων υπάρχει ένα εύρος από ιόντα, έτσι η κατακρήμνιση του φωσφορικού ασβεστίου απαιτεί τον κορεσμό των υπαρχόντων ιόντων. Για αυτό τον λόγο το φωσφορικό ασβέστιο για να υποστεί κατακρήμνιση χρειάζεται την ύπαρξη ειδικού υλικού εντός του αντιδραστήρα ώστε να γίνει η καθίζηση. Τέτοια υλικά είναι είτε η άμμος ή κρύσταλλοι σιλικόνης ασβεστίου (Cornel and Schaum, 2009). Ανάλογα με τη σύνθεση του διαλύματος και το pH μπορούν να υπάρξουν διάφορα είδη κρυστάλλων φωσφόρου.

### 2.3.6 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω ορυκτών

Η διεθνής βιβλιογραφία έχει ασχοληθεί αρκετά με την απομάκρυνση φωσφόρου μέσω φυσικών ορυκτών που δρουν ως φίλτρα στα οποία ο φώσφορος ροφάται ή καθιζάνει. Η έρευνα για ένα αποτελεσματικό και με διάρκεια φίλτρο είναι ένα σημαντικό θέμα για πάνω από μια δεκαετία. Η χωρητικότητα του ορυκτού-φίλτρου για τη ρόφηση του φωσφόρου είναι κεντρικό σημείο έρευνας (Johansson Westholm, 2006). Εκτός από την καλή υδραυλική αγωγιμότητα, και η χημική σύσταση του ροφηντή είναι ένας κρίσιμος παράγοντας. Επειδή ο φώσφορος απομακρύνεται μέσω των διεργασιών της ρόφησης και της κατακρήμνισης, το περιεχόμενο του ορυκτού σε ασβέστιο, σίδηρο και αργίλιο είναι σημαντικό ως προς την απομάκρυνση του φωσφόρου. Εν συνεχεία αναφέρονται κάποια ορυκτά που δρουν ως ροφηντές του φωσφόρου.

#### Απατίτης

Πρόκειται για μία κατηγορία ορυκτών που περιλαμβάνει τα επιμέρους ορυκτά υδροξυαπατίτης, φθοροαπατίτης και χλωροαπατίτης, των οποίων τα ονόματα προήλθαν από υψηλές συγκεντρώσεις τους σε ιόντα υδροξυλίου, ιόντα φθορίου και ιόντα χλωρίου αντιστοίχως. Ο γενικός μοριακός τύπος του απατίτη μπορεί να γραφεί ως  $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ . Οι τύποι των επιμέρους ορυκτών είναι  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ,  $Ca_5(PO_4)_3F$  και  $Ca_5(PO_4)_3Cl$ , αντιστοίχως. Οι ιζηματογενείς απατίτες χαρακτηρίζονται από υψηλό περιεχόμενο σε ασβέστιο και φώσφορο, ενώ η παρουσία κρυστάλλων φωσφόρου στον απατίτη θεωρείται ότι λειτουργεί ως καταλύτης που χαμηλώνει το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης ανάμεσα στον κρύσταλλο και στον κατακρημνισμένο φώσφορο. Ο διαχωρισμός ανάμεσα στη ρόφηση και την κρυσταλλοποίηση δεν είναι εμφανής όσον αφορά τον μηχανισμό ρόφησης φωσφόρου σε φυσικούς απατίτες, δεδομένης της ταυτόχρονης δράσης των δύο που αναμένεται να συμβεί. Σε πειράματα διαλείποντος έργου που έχουν διεξαχθεί έχει παρατηρηθεί ρόφηση φωσφόρου από 0.4 έως και 4.8 g/kg απατίτη (Bellier et al., 2006; Molle et al., 2005; Joko, 1984). Επίσης, τα πειράματα πλήρους κλίμακας έδειξαν υποσχόμενα αποτελέσματα (μείωση της συγκέντρωσης φωσφόρου ως τα 2 mg/L). Παρ' όλα αυτά είναι μία μέθοδος η οποία θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω (Bellier et al., 2006).

#### Βωξίτης

Ο βωξίτης είναι ένα πέτρωμα, δηλαδή ένας συνδυασμός ορυκτών, πλούσιος σε ένυδρα οξείδια του αργιλίου και σε οξείδια του σιδήρου και με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, αλκαλικές γαίες και σε πυριτικά άλατα. Έχει αναφερθεί απομάκρυνση φωσφόρου σε ποσοστό πάνω από 95% για δραστικούς βωξίτες (Altundoğan and Tümen, 2003). Η ρόφηση των διάφορων μορφών φωσφόρου από ακατέργαστο βωξίτη ήταν 16-67%, ενώ στην περίπτωση του δραστικού βωξίτη ήταν 48-97%. Τα πειράματα διαλείποντος έργου που διεξήχθησαν με βωξίτη έδειξαν ότι η απομάκρυνση των ορθοφωσφορικών ήταν υψηλότερη σε pH 4.5 (απομακρύνθηκε το 67,3% από ένα αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης 10 mgP/L) (Altundoğan and Tümen, 2002).

## Δολομίτης

Ο δολομίτης, με χημικό τύπο  $CaMg(CO_3)_2$  είναι ένα κοινό ιζηματογενές ορυκτό, το οποίο μπορεί να βρεθεί σε ολόκληρα τμήματα όρων με πάχος πολλών εκατοντάδων ποδιών. Οι δολομίτες υπάρχουν σε όλο τον κόσμο και είναι πολύ κοινοί σε ιζηματογενή πετρώματα. Αυτά τα πετρώματα αναφέρονται ως δολομίτες ή ως δολομιτικοί ασβεστόλιθοι. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του φωσφόρου από δολομίτη παρατηρήθηκε να είναι σε ποσοστό 44% του εισρεόμενου στην επεξεργασία φωσφόρου (Pant et al., 2001). Άλλο πείραμα έδειξε ότι η ρόφηση του φωσφόρου από τον δολομίτη κυμαίνεται από 9.7 έως 52.9 gP/kg δολομίτη, με μία αύξηση στην αρχική συγκέντρωση φωσφόρου από 10 σε 60 mg/L (Karaca et al., 2004). Αποδείχθηκε επίσης, ότι το ποσό του φωσφόρου που απορροφάται αυξήθηκε με την αύξηση του pH από το 1 στο 11.

## Χαλίκι

Στα συστήματα χαλικιών, οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης φωσφόρου είναι η προσρόφηση και οι αντιδράσεις κατακρήμνισης με τα ιόντα Ca, Al και Fe όμως επίσης όπως και στα υπόλοιπα μέσα απομάκρυνσης φωσφόρου, η βιολογική αφομοίωση μπορεί να παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο (Korkusuz et al., 2005). Οι Korkusuz et al. (2005) έδειξαν ότι πολλά υποστρώματα σε υποεπιφανειακά κατασκευασμένους βάλτους (π.χ. θρυμματισμένες πέτρες, άμμος κ.ά.) συνήθως δεν περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, αργιλίου, μαγνησίου και σιδήρου και έτσι η απομάκρυνση του φωσφόρου είναι γενικά χαμηλή, ενώ ποικίλλει αρκετά ανάμεσα σε συστήματα λόγω των διαφορετικών υλικών που χρησιμοποιούνται. Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στη Τουρκία έδειξε ότι η απομάκρυνση του φωσφόρου για μονάδες επεξεργασίας που χρησιμοποιούσαν χαλίκι ήταν μόλις 4%. Επομένως, η χρήση χαλικιού δεν ενδείκνυται ιδιαίτερα για την απομάκρυνση φωσφόρου σε μια ΕΕΛ.

## Λατερίτης

Ο λατερίτης είναι ένας συνδυασμός ένυδρων ιόντων αργιλίου, σιδήρου και θαλλίου, τα οποία προέρχονται από την αποσύνθεση πυριτικών αλάτων πλούσιων σε αργίλιο και βωξίτες. Οι Wood & McAtamney (1996) αναφέρουν ότι υπάρχει μεγάλη απομάκρυνση φωσφόρου από λατερίτη σε εργαστηριακή κλίμακα. Πιθανώς, τα ιόντα του φωσφόρου να ροφώνται χημικά πάνω στις επιφάνειες των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου.

## Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος είναι ένα πολύ κοινό ιζηματογενές πέτρωμα βιοχημικής προέλευσης. Συντίθεται κυρίως από το ανθρακικό ασβέστιο. Μερικές φορές είναι καθαρό ανθρακικό ασβέστιο, αλλά οι περισσότεροι ασβεστόλιθοι περιέχουν πολλά άλλα ορυκτά και άμμο και συνήθως τα λέμε «βρώμικους ασβεστόλιθους». Οι DeBusk et al. (2004) σε πειράματα που έγιναν σε μεσαίας κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έδειξαν ότι η απομάκρυνση ολικού φωσφόρου από το σύστημα φίλτρανσης με ασβεστόλιθο ήταν 46%.

## Μάρμαρο

Το μάρμαρο είναι πέτρωμα αποτελούμενο από ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) ή και από το συνδυασμό των ορυκτών ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) και δολομίτη ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) και έχει δημιουργηθεί από τη μεταμόρφωση ασβεστόλιθων, δηλαδή ιζηματογενών ανθρακικών πετρωμάτων. Οι Gervin & Brix (2001) δοκίμασαν ένα κάθετης ροής σύστημα επεξεργασίας λυμάτων για να μειώσουν τη φόρτιση του φωσφόρου από υπερχειλίσσεις αποχέτευσης. Το σύστημα τους περιείχε μία μίξη από ασβεστολιθικά χαλίκια και από θρυμματισμένο μάρμαρο και παρουσίασε υψηλή δεσμευτική ικανότητα φωσφόρου (πάνω από  $25 \text{ kgP/m}^3$ ). Κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων χρόνων λειτουργίας, η απομάκρυνση του φωσφόρου ήταν διαρκώς υψηλή (94-99% για 1.3 - 1.8  $\text{mgP/L}$  αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος). Όταν στο σύστημα έβαλαν νερό λίμνης, η απομάκρυνση του φωσφόρου παρατηρήθηκε πως ήταν υψηλή κατά το καλοκαίρι (71-97%) και χαμηλότερη κατά τη διάρκεια του χειμώνα (53-75%), ενώ θεωρείται πως αυτό συνέβαινε λόγω του ότι τον χειμώνα οι συγκεντρώσεις φωσφόρου στο ρεύμα εισόδου ήταν χαμηλές.

## Άμμος

Κατά τη χρήση της άμμου ως υπόστρωμα, ο φώσφορος συνδέεται μαζί της κυρίως ως απόρροια της ρόφησης και των αντιδράσεων κατακρήμνισης με ασβέστιο, αργίλιο και σίδηρο. Σε επίπεδα pH μεγαλύτερα του 6, οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι ένας συνδυασμός φυσικής προσρόφησης σε οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου και κατακρήμνισης με αργό ρυθμό των διαλυτών φωσφορικών ασβεστίων. Σε μικρότερα pH, η κατακρήμνιση των φωσφορικών ως φωσφορικά σιδήρου και αργιλίου γίνεται πολύ πιο έντονη (Gerritse, 1993). Άρα λοιπόν, η ιδιότητα της άμμου ως υπόστρωμα για την απομάκρυνση φωσφόρου εξαρτάται από την περιεκτικότητα αυτών των μετάλλων σε αυτή. Επίσης, η απομάκρυνση του φωσφόρου συχνά παρατηρείται πως είναι υψηλή αρχικά και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα μειώνεται, όταν η χωρητικότητα ρόφησης φωσφόρου στην άμμο εξαντλείται (Ciura, 1996). Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της άμμου που καθορίζει την ικανότητα της να απομακρύνει τον φώσφορο είναι το περιεχόμενο της σε ασβέστιο. Σε περιπτώσεις όμως που τα προς επεξεργασία λύματα είναι περισσότερο όξινα, το περιεχόμενο της άμμου σε σίδηρο και αργίλιο μπορεί να είναι πιο σημαντικό καθώς οι αντιδράσεις κατακρήμνισης με αυτά τα ιόντα έχουν προβάδισμα σε χαμηλότερα επίπεδα pH (Stumm & Morgan, 1981).

## Σχιστόλιθος

Ο σχιστόλιθος είναι ένα πέτρωμα που ανήκει στην κατηγορία των ιζηματογενών και κρυσταλλοσχιστωδών πετρωμάτων. Έχει προκύψει από ιζηματογενή πετρώματα, κυρίως αργιλικά και από πυριγενή, κυρίως περιδοτίτες. Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων X έδειξαν ότι έχει συμβεί σημαντική κατακρήμνιση φωσφόρου σε επιφάνειες σχιστόλιθου. Έτσι ο σχιστόλιθος δείχνει υποσχόμενος ως υπόστρωμα ρόφησης φωσφόρου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, με τη χρήση χαμηλών ρυθμών. Αποτελέσματα τόσο από πειράματα batch όσο και από πειράματα στήλης καταδεικνύουν πως ο σχιστόλιθος έχει πιθανή διάρκεια ζωής 20 χρόνια σε τέτοια συστήματα, όμως για να αποδειχθεί αυτό θα πρέπει να γίνουν πειράματα σε πιλοτικές μονάδες και σε μονάδες πλήρους κλίμακας (Drizo et al., 1999).

## **Βολλαστονίτης**

Πρόκειται για μεταπυριτικό ασβέστιο, ένα ορυκτό που εξορύσσεται για πολλούς σκοπούς (χρησιμοποιείται κυρίως στην κεραμική, σε χρώματα και στην παραγωγή μετάλλων). Αποθέματα του μεταπυριτικού ασβεστίου βρίσκονται στην Κίνα, την Ινδία, τη Φιλανδία, την Καλιφόρνια και το Μεξικό (Hare, 1993). Έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για την απομάκρυνση διαλυτού φωσφόρου από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Οι Brooks et al. (2000) μελέτησαν κάθετης ροής κλίνες με υδραυλικό χρόνο παραμονής από 0.6 έως 7.5 ημέρες. Σημειώθηκε απομάκρυνση μεγαλύτερη από 80% για χρόνο παραμονής μεγαλύτερο της 1.7 ημέρας. Ο Hedström (2006) μελέτησε τον βολλαστονίτη από την Κίνα. Η απομάκρυνση του φωσφόρου ήταν ασήμαντη, όταν η αρχική συγκέντρωση φωσφόρου ήταν χαμηλή. Έτσι, αυτό το υλικό μπορεί να μην είναι κατάλληλο για εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, εξαιτίας της χαμηλής του ικανότητας να απομακρύνει τον φώσφορο σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Για συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 0.8 mg/ L, η ρόφηση του φωσφόρου ήταν αμελητέα. Τα αποτελέσματα επίσης έδειξαν ότι πιθανά ιζήματα από τη χρήση του βολλαστονίτη είναι ο υδροξυαπατίτης και το φωσφορικό ασβέστιο.

## **Ζεόλιθος**

Πρόκειται για ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό στο οποίο τα πολύεδρα του αλουμινίου και του πυριτίου συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου. Ο ζεόλιθος αναφέρεται λεπτομερέστερα στις επόμενες παραγράφους.

## **Μηχανισμοί ρόφησης φωσφόρου**

Η χωρητικότητα, η ενέργεια και η κινητική της ρόφησης του φωσφόρου ελέγχονται από τους μηχανισμούς της ρόφησης. Η κατανόηση των μηχανισμών παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη βελτίωση της διαδικασίας της ρόφησης, αλλά και για την επακόλουθη διαδικασία της εκρόφησης/αναγέννησης. Υπάρχουν πέντε μηχανισμοί ρόφησης φωσφόρου:

- A) Η ιοντοεναλλαγή (συμπλοκοποίηση στην εξωτερική επιφάνεια)
- B) Η ανταλλαγή υποκαταστάτη (συμπλοκοποίηση στην εσωτερική επιφάνεια)
- Γ) Οι δεσμοί υδρογόνου
- Δ) Η επιφανειακή κατακρήμνιση
- E) Η διάχυση στην εσωτερική δομή του ροφητή

Το είδος του μηχανισμού ρόφησης που θα επικρατήσει στη διαδικασία της ρόφησης εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ροφητή και τις συνθήκες περιβάλλοντος/λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα:

## **Ιοντοεναλλαγή**

Η ιοντοεναλλαγή είναι μία στοιχειομετρική διεργασία όπου κάθε αντίθετο ιόν που αφήνει την επιφάνεια ιοντοεναλλαγής αντικαθίσταται από ένα χημικά ισοδύναμο αριθμό ενός άλλου αντίθετου ιόντος, έτσι ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του ιοντοεναλλάκτη. Με άλλα λόγια, ένα ιόν ροφάται και ένα άλλο ιόν εκροφάται από τον ροφητή ή τον ιοντοεναλλάκτη. Η ελκτική δύναμη ανάμεσα στο ιόν και στον ροφητή είναι δύναμη Coulomb ή ηλεκτροστατική και η διεργασία της ρόφησης είναι αντιστρεπτή. Τα ιόντα ροφώνται φυσικά, διατηρώντας πλήρως το εσωτερικό τους κέλυφος ενυδάτωσης. Οι ιοντοεναλλάκτες ή ροφητές τείνουν να προτιμούν αντίθετα ιόντα υψηλότερου σθένους, μεγαλύτερης συγκέντρωσης και ιόντα μικρότερου ενυδατωμένου ισοδύναμου όγκου (Helfferich, 1995).

## **Ανταλλαγή υποκαταστάτη**

Στην ανταλλαγή υποκαταστάτη το ροφημένο ανιόν, όπως ο φώσφορος σχηματίζει έναν ομοιοπολικό χημικό δεσμό με ένα κατιόν μετάλλου στην επιφάνεια του ροφητή, έχοντας ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση άλλων ιόντων, όπως ιόντων υδροξυλίου τα οποία ήταν προηγουμένως συνδεδεμένα στο μεταλλικό κατιόν. Έτσι ο φώσφορος σχηματίζει ένα σύμπλοκο στην εσωτερική επιφάνεια του ροφητή. Η ρόφηση δημιουργεί ένα αρνητικό φορτίο σε ποικίλες επιφάνειες φόρτισης, μεταβάλλοντας έτσι το σημείο μηδέν της φόρτισης σε ένα χαμηλότερο pH. Οι υποκαταστάτες που εναλλάσσονται έχουν το ιδιαίτερο πλεονέκτημα να συνδυάζουν υψηλή χωρητικότητα για ρόφηση με υψηλή εκλεκτικότητα για τα ανιόντα. Αυτοί οι υποκαταστάτες μπορούν να απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες ανιόντων που έχουν υψηλή εκλεκτικότητα για ρόφηση από πολύ αραιωμένα διαλύματα ανιόντων ακόμα και με τη παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων χαμηλότερης εκλεκτικότητας (Loganathan, Paripurnanda et al., 2014).

## **Δεσμός υδρογόνου**

Ο δεσμός υδρογόνου είναι ένας δυνατός ελκτικός δεσμός διπόλου-διπόλου που συνδέει το δυνατό ηλεκτροθετικό άτομο, όπως το υδρογόνο σε ένα μόριο ενός ροφητή και ένα δυνατό ηλεκτραρνητικό άτομο όπως το οξυγόνο σε ένα άλλο μόριο (Weiner, 2007). Όμως, η ενέργεια της ρόφησης στον δεσμό υδρογόνου είναι πιο αδύναμη σε σχέση με τον σχηματισμό συμπλόκου στην εσωτερική σφαίρα στην ανταλλαγή υποκαταστάτη. Ο δεσμός υδρογόνου συμβαίνει κατά τη ρόφηση του φωσφόρου σε οξείδια μετάλλων και σε οργανικά μόρια (Saha et al., 2009).

## **Επιφανειακή κατακρήμνιση**

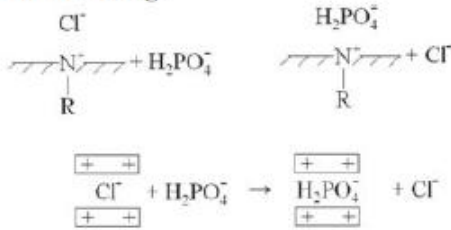
Η ρόφηση του φωσφόρου μετράται γενικώς από τη μείωση του ποσού του φωσφόρου στη διαλυτή φάση μετά από κάποιο χρονικό διάστημα επαφής του διαλύματος με τη στερεή φάση. Η μείωση του περιεχομένου σε φώσφορο προκύπτει όχι μόνο από τη ρόφηση, αλλά και από την κατακρήμνιση του φωσφόρου της διαλυτής φάσης. Η επιφανειακή κατακρήμνιση των φωσφορικών μετάλλων μπορεί να προκύψει και για συγκεντρώσεις φωσφόρου και μετάλλων χαμηλότερες από τις αναμενόμενες για τον σχηματισμό μεταλλικών ιζημάτων στη διαλυτή φάση, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική αρχή του προϊόντος διαλυτότητας (Sparks, 2001). Περίθλαση ακτίνων X και δεδομένα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρείχαν αποδείξεις για τον σχηματισμό επιφανειακών ιζημάτων φωσφορικών ενώσεων με ασβέστιο, σίδηρο, αργίλιο και ψευδάργυρο σε ροφητές που περιείχαν ενώσεις αυτών των μετάλλων (Bowden et al., 2009; Khadhraoui et al., 2002; Koilraj & Kannan, 2010; Oguz, 2005; Roques et al., 1991)

## Διάχυση

Η ρόφηση του φωσφόρου σε πολλούς μικροπορώδεις ροφηντές (π.χ. σε ένυδρα μεταλλικά οξείδια, ιδιαίτερα σε αυτά που έχουν άμορφη δομή) περιγράφεται ως μία διεργασία δύο βημάτων: πρώτα συμβαίνει μία ραγδαία ρόφηση (εντός μίας ώρας) που φτάνει σε μια ψευδοισορροπία στη διεπιφάνεια στερεού-ρευστού και στη συνέχεια γίνεται μία πολύ πιο αργή διεργασία η οποία κρατάει ημέρες έως μήνες, όπου τα ιόντα φωσφόρου μετακινούνται μέσω ενδομοριακής διάχυσης στο εσωτερικό των πόρων και των καναλιών του ροφητή (Trivedi & Axe, 2006). Για παράδειγμα, μελέτες σχετικές με την απομάκρυνση του φωσφόρου υδατικών διαλυμάτων από ίνες χουρμαδιάς έδειξαν ότι ο φώσφορος κινείται διαμέσου των εσωτερικών κυττάρων των ινών μέσω διάχυσης (Riahi et al., 2009). Αποδείξεις για αυτή τη διεργασία παρείχαν η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας.

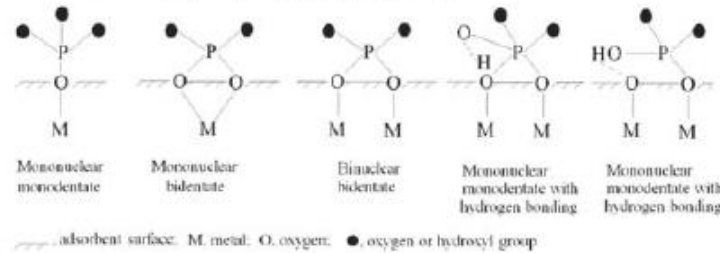
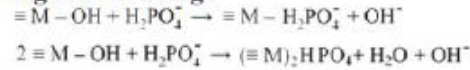


### Ion Exchange



- Physical sorption (Electrostatic attraction)
- Weak sorption
- Outersphere complex
- Very fast process
- Water molecules between phosphate and sorbent surface
- Reversible

### Ligand Exchange

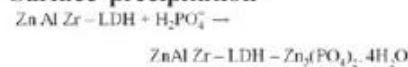


- Chemical sorption
- Strong sorption
- Innersphere complex
- Fast process
- ZPC reduced (Figure 5)
- Not always reversible

### Hydrogen Bonding

- Weak bonding between oxygen of adsorbent and hydrogen of sorbate and vice versa
- Stronger than ion-exchange but weaker than ligand exchange
- Innersphere complex formation
- Fast process
- Not always reversible

### Surface precipitation



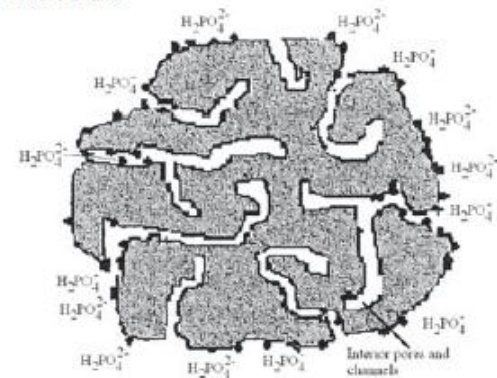
(LDH - layered double hydroxide)

Ca based sorbent (bentonite, calcium hydroxide, coal)

+  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  → hydroxyapatite on sorbent surface

- Precipitation of phosphate with metallic atoms on sorbent surface
- Fast process
- Not easily reversible

### Diffusion



- Physical sorption inside pores and cavities of sorbent
- Extremely slow process
- Irreversible

Σχήμα 10: Σχηματική επεξήγηση των μηχανισμών ρόφησης φωσφόρου

## 2.4 Ζεόλιθος

### 2.4.1 Γενικά

Πρόκειται για κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυριτικά άλατα κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, τα οποία αποτελούνται από τα τετράεδρα  $\text{SiO}_4^{-4}$  και  $\text{AlO}_4^{-5}$ , που συνδέονται μεταξύ τους με κοινά άτομα οξυγόνου. Καθ' ότι τεκτοπυριτικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο με την αναλογία  $\text{O} / (\text{Al}+\text{Si})$  να είναι συνήθως ίση με δύο (Ruthven D.M., 1984). Είναι ιζηματογενούς προέλευσης, αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινους έως λευκούς, ακόμα και διαφανείς (Dyer A., 2005). Η πυκνότητα τους είναι σχετικά μικρή, εξαιτίας του νερού που πληροί τους διάυλους του κρυσταλλικού τους πλέγματος και κυμαίνεται μεταξύ 2-2.3  $\text{g/cm}^3$ , ενώ οι ζεόλιθοι που είναι πλούσιοι σε βάριο (Ba) έχουν πυκνότητα λίγο μεγαλύτερη (2.5-2.8  $\text{g/cm}^3$ ).

Η βασική μονάδα των ζεόλιθων είναι το τετράεδρο του πυριτίου, το οποίο αποτελείται από ένα άτομο πυριτίου που συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου (Pauling L., 1929). Εξαιτίας της δομής τους, οι ζεόλιθοι είναι αρνητικά φορτισμένοι, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την έλξη και δέσμευση κατιόντων στο εσωτερικό τους (Breck D.W., 1971). Αυτό που ξεχωρίζει τους ζεόλιθους από τα υπόλοιπα τεκτοπυριτικά ορυκτά είναι οι κενοί χώροι που φέρουν στη δομή τους (κοιλότητες ή κανάλια), μεγέθους από 0.3 έως 0.8 nm. Η ύπαρξη αυτών των κενών χώρων εξυπηρετεί στην είσοδο κατιόντων, όπως καλίου, νατρίου, ασβεστίου κ.ά., αλλά και μορίων νερού.

Λόγω της κρυσταλλικής τους δομής έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Επίσης, έχουν την ικανότητα να απορροφούν και να αποβάλλουν νερό διαμέσου των κυψελίδων τους χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή τους (Weitkamp J., 2000). Εξαιτίας αυτής της δομής, οι ζεόλιθοι μπορούν να δρουν ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μιγμάτων. Το εύρος βέβαια των καναλιών δεν είναι αποκλειστική προϋπόθεση για τη διαπερατότητα του ζεόλιθου, αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί να φράξει τα κανάλια. Επίσης, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού.

Τέλος, στους περισσότερους ζεόλιθους τα ιόντα  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  τείνουν να είναι περισσότερο ανταλλάξιμα από το  $\text{Ca}^{+2}$ , αφού είναι μονοσθενή και συνεπώς συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτρικό φορτίο. Το φυσικό περιβάλλον των ζεόλιθων είναι οι ηφαιστειακοί σχηματισμοί διαμορφωμένοι από την επίδραση ατμών και αερίων, οι αλμυρές αλκαλικές λίμνες, καθώς και οι ωκεανοί. Κάποιοι από τους παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματιστεί είναι η σύνθεση του πετρώματος, το pH του περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίζεται το ορυκτό, η πίεση, η θερμοκρασία, και τέλος η περίοδος του σχηματισμού του.

### 2.4.2 Ιστορική ανασκόπηση

Το 1756 ο Σουηδός ορυκτολόγος A.F. Cronstedt θέρμανε ένα μη ταυτοποιημένο ορυκτό, και παρατήρησε ότι με την ταχεία θέρμανση αυτού παράγεται μεγάλη ποσότητα ατμού, η οποία προερχόταν από νερό που είχε απορροφηθεί από το υλικό. Με βάση αυτή την παρατήρηση, έδωσε στο υλικό την ονομασία «ζεόλιθος», από τις ελληνικές λέξεις «ζέω», που σημαίνει βράζω και «λίθος» (πέτρα). Σήμερα, είναι γνωστοί πάνω από 50 φυσικοί ζεόλιθοι, ενώ έχουν παραχθεί εργαστηριακά περίπου άλλοι 150 συνθετικοί ζεόλιθοι. Τόσο οι φυσικοί όσο και οι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι πορώδη υλικά που χαρακτηρίζονται από την ικανότητα τους να

αποβάλλουν και να προσλαμβάνουν νερό με αντιστρεπτό τρόπο, και επίσης να ανταλλάσσουν κατιόντα, χωρίς να συνοδεύεται η ανταλλαγή αυτή από σημαντικές αλλαγές στη δομή τους.

Οι φυσικά παραγόμενοι ζεόλιθοι έχουν σχηματιστεί τόσο σε ηφαιστειογενή όσο και σε ιζηματογενή πετρώματα. Σύμφωνα με την Γεωλογική Επισκόπηση των ΗΠΑ (US Geological Survey), οι πιο κοινές μορφές ζεόλιθου είναι ο χαμπαζίτης, ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης. Επίσης έχουν σχεδιαστεί πολλοί (περίπου 150) συνθετικοί ζεόλιθοι για ειδικούς σκοπούς, οι πιο γνωστοί από τους οποίους είναι ο ζεόλιθος Α (κοινώς γνωστός για τη δράση του ως απορρυπαντικό πλυντηρίου), οι ζεόλιθοι Χ και Υ (δύο διαφορετικοί τύποι φωγιαζίτη που χρησιμοποιούνται στην καταλυτική πυρόλυση), και ο καταλύτης πετρελαίου ZSM-5.

### 2.4.3 Φυσικοί ζεόλιθοι

Οι φυσικοί ζεόλιθοι αποτελούν ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά με διακριτή κρυσταλλική δομή, που συνδέονται με αλκάλια και αλκαλικές γαίες, και εντοπίζονται σε πετρώματα ηφαιστειογενούς προέλευσης. Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωριστεί περίπου 50 φυσικά είδη ζεόλιθου, εννέα εκ των οποίων παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον και φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1:** Είδη φυσικών ζεόλιθων με εμπορικό ενδιαφέρον

<b>ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ</b>	<b>ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ</b>
Analcime	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabasite	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Laumontite	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolite	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2-3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Erionite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Heulandite	$(\text{Ca}, \text{Na})_2-3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Faujasite	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3 \cdot 5[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Mordenite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Phillipsite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Στα τέλη του 1950, σε αλμυρές λίμνες των Ηνωμένων Πολιτειών και σε θαλάσσια ηφαιστειακή τέφρα στην Ιταλία και την Ιαπωνία, αναγνωρίστηκαν ζεόλιθοι ως συστατικά ηφαιστειακών υπολειμμάτων. Από τότε έχουν καταγραφεί περισσότερα από 2000 τέτοιου τύπου ιζηματογενή πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης σε περισσότερες από 40 χώρες, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας.

Όσον αφορά την Ελλάδα, πλούσια πηγή ζεόλιθου είναι η περιοχή της Θράκης. Συγκεκριμένα, στα βόρεια του Νομού Έβρου έχουν εντοπιστεί κοιτάσματα κλινοπτιλόλιθου, ενώ κοιτάσματα ζεόλιθου εντοπίζονται επίσης στην περιοχή της Ροδόπης και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος. Στον ελλαδικό χώρο έχουν βρεθεί κυρίως ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης.

Σήμερα, περισσότεροι από 300.000 τόνοι φυσικών ζεόλιθων εξορύσσονται κάθε χρόνο στις ΗΠΑ, την Ιαπωνία, την Κορέα, το Μεξικό, τη Γερμανία, την Ιταλία, την Ουγγαρία, τη Βουλγαρία κ.α. Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν βρει εφαρμογές ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία χαρτιού, στον τομέα των κατασκευών ως συμπλήρωμα δομικών υλικών (τσιμέντο, σκυρόδεμα), ως ιοντοεναλλάκτες στον καθαρισμό του νερού και των δημοτικών αποχετευτικών λυμάτων, ως παγίδες ραδιενεργών στοιχείων σε υγρά απόβλητα πυρηνικών

εγκαταστάσεων, στην παραγωγή υψηλής καθαρότητας οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα, ως καταλύτες αναμόρφωσης πετρελαίου, ως οξύ-ανθεκτικά απορροφητικά στην ξήρανση και τον καθαρισμό του φυσικού αερίου, ακόμα και στην απομάκρυνση αζωτούχων ενώσεων από το αίμα νεφροπαθών ασθενών (Mumpton F.A., 1978).

#### 2.4.4 Συνθετικοί ζεόλιθοι

Από τη δεκαετία του 1950 και μετά παράχθηκαν εργαστηριακά περίπου 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων, με τους πιο γνωστούς να είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, B, X, Y και SZM-5 (Baerlocher C.H. et al., 2001). Το μέγεθος των πόρων των συνθετικών ζεόλιθων μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό των φυσικών, συνεπώς οι συνθετικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση πολύ μεγαλύτερων μορίων σε σύγκριση με τους φυσικούς.

Το 1953 κατασκευάστηκε ο ζεόλιθος A, ο πρώτος ζεόλιθος που είχε εμπορική αξία και χρησιμοποιήθηκε ως μέσο προσρόφησης. Η λειτουργία των συνθετικών ζεόλιθων ως μοριακά κόσκινα σε συνδυασμό και με την επιλογή μεγέθους πόρων, τα καθιστά ιδιαίτερα εφαρμόσιμα στον καθαρισμό του πετρελαίου, και γενικότερα σε βιομηχανικές διεργασίες ως καταλύτες και ως ιοντοεναλλάκτες. Εκτός από το επιθυμητό μέγεθος πόρων, οι συνθετικοί ζεόλιθοι μπορούν να κατασκευαστούν και με υψηλότερη ή χαμηλότερη περιεκτικότητα του  $\text{SiO}_4^{4-}$  σε σχέση με το  $\text{AlO}_4^{5-}$  σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε τετράεδρα του πυριτίου σχετίζεται με καλύτερη υδροθερμική σταθερότητα και υδροφοβικότητα και χρησιμοποιείται κυρίως για την προσρόφηση οργανικών μορίων, ενώ αντίθετα η υψηλότερη περιεκτικότητα σε τετράεδρα μόρια οξειδίου του αργιλίου σχετίζεται με καλύτερη ιοντοεναλλαγή και με προσρόφηση πολικών μορίων. Συμπερασματικά, δηλαδή, η αναλογία Si/Al μεταβάλλει την εκλεκτικότητα του ζεόλιθου ως προς τις προς ρόφηση ουσίες.

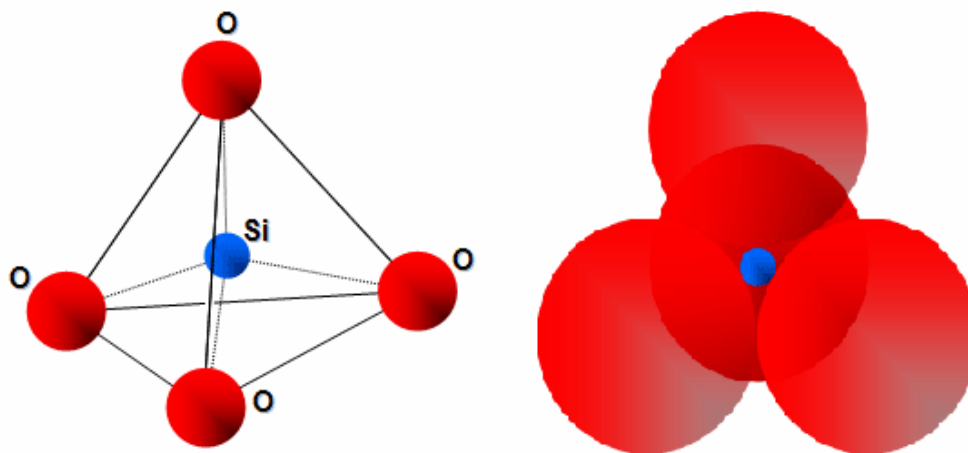
Οι βασικές διαφορές ανάμεσα στους φυσικούς και στους συνθετικούς ζεόλιθους αφορούν κατ' αρχάς τον τρόπο δημιουργίας τους. Οι φυσικοί συντίθενται ως αποτέλεσμα πολύχρονων φυσικών διεργασιών, ενώ οι συνθετικοί κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας. Επίσης, η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι σταθερότερη σε όξινο περιβάλλον.

Θα πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι οι συνθετικοί ζεόλιθοι δεν ανταγωνίζονται τους φυσικούς για τις ίδιες εφαρμογές. Για παράδειγμα, ο φυσικός ζεόλιθος φωγιαζίτης (faujasite) έχει παρόμοια δομή με τον συνθετικό ζεόλιθο Y, ενώ απαντάται σπάνια στη φύση. Εάν για τη χρήση του είναι σημαντική η καθαρότητα και η ομοιομορφία του, τότε λόγω της μεταβαλλόμενης καθαρότητας της φάσης του και των μη επιθυμητών προσμίξεων του, είναι ευκολότερο και λιγότερο δαπανηρό αντί για τον φυσικό φωγιαζίτη να χρησιμοποιηθεί ο συνθετικός ζεόλιθος Y. Σε αντίθετη περίπτωση (αν δηλαδή η καθαρότητα και η ομοιομορφία του δεν παίζουν σημαντικό ρόλο), το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει τη χρήση του (Sherman J.D., 1999).

#### 2.4.5 Δομή ζεόλιθου

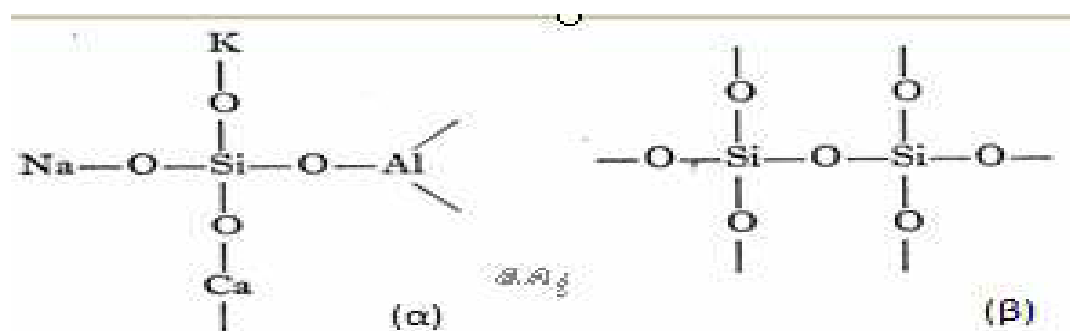
Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν τις ομάδες A (αλκάλια) και B (αλκαλικές γαίες) και συγκεκριμένα νάτριο, κάλιο, μαγνήσιο, στρόντιο και βάριο. Δομικά, αποτελούνται από ένα αργιλοπυριτικό πλαίσιο το οποίο βασίζεται σε μια επαναλαμβανόμενη τρισδιάστατη δομή από τετράεδρα μόρια οξειδίου του πυριτίου και του αργιλίου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τη βοήθεια ενός ή περισσότερων κοινών ατόμων οξυγόνου.

Πιο συγκεκριμένα, η δομή του ζεόλιθου έχει ως εξής: αρχικά, το ιόν του πυριτίου είναι τετρασθενές, έχει δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα (ηλεκτρόνια σθένους) και συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό (κοινή συνεισφορά ηλεκτρονίων) με τέσσερα οξυγόνα τα οποία του προσφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο το καθένα. Προκύπτει επομένως η αρχική δομή οξειδίου του πυριτίου, η οποία είναι τετραεδρική όπως φαίνεται και στο σχήμα 11:



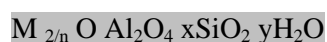
Σχήμα 11: Τετραεδρική δομή οξειδίου του πυριτίου

Ωστόσο, το οξυγόνο χρειάζεται δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε ένα από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου πρέπει να βρει μια δεύτερη πηγή ηλεκτρονίων. Η ηλεκτρονιακή αυτή απαίτηση καλύπτεται μέσω της σύνδεσης των οξυγόνων του τετραέδρου με κατιόντα όπως  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  καθώς επίσης και μέσω της σύνδεσης τους με το πυρίτιο ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου, όπως φαίνεται στο σχήμα 12.



Σχήμα 12: (α) Σύνδεση οξειδίου του πυριτίου με μονοσθενές, δισθενές και τρισθενές κατιόν.  
(β) Σύνδεση οξειδίου του πυριτίου με πανομοιότυπο του μόριο.

Ο ακόλουθος εμπειρικός τύπος αναπαριστά τη χημική δομή του ζεόλιθου σε ένα γενικότερο πλαίσιο, όπου το  $x$  είναι πάντα μεγαλύτερο ή ίσο του 2, και το  $M$  είναι κατιόν με σθένος  $n$ .



Η ποικιλία των φυσικών ζεόλιθων είναι αποτέλεσμα των διαφορών στον τρόπο με τον οποίο τα τετράεδρα μπορεί να συνδέονται στον χώρο σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις, αλλά και από τον τύπο των ιόντων που καταλαμβάνουν τα διάκενα. Τα τετράεδρα των οξυγόνων

διατάσσονται σε τέσσερα, πέντε, έξι, οχτώ και δώδεκα μέλη-δαχτυλίδια, κοινώς ονομαζόμενα SBU (Secondary Building Units), δηλαδή δευτεροταγείς δομικές μονάδες οι οποίες συνδυάζονται προς τον σχηματισμό καναλιών και κοιλοτήτων των ποικίλων ζεόλιθων.

Έτσι, τα μόρια του νερού όπως και τα κατιόντα έχουν τη δυνατότητα να κινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς αυτή η ανταλλαγή να επηρεάζει σημαντικά τη δομή των ζεόλιθων, προσδίδοντας τους έτσι την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Το νερό που προσλαμβάνεται από τον ζεόλιθο μπορεί να αποβληθεί με συνεχή θέρμανση και στη συνέχεια να επαναπροσληφθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας.

#### 2.4.6 Ιδιότητες

A. Υψηλή ενυδάτωση: οι ζεόλιθοι μπορούν να απορροφούν σχετικά μεγάλη ποσότητα νερού στις κοιλοτήτές τους. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στον ζεόλιθο κυμαίνεται στο 10-30% του αφυδατωμένου μέλους.

B. Μικρή πυκνότητα, εξαιτίας των κενών που δημιουργούνται από τις κοιλοτήτες και τους διαύλους του ζεόλιθου.

Γ. Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής, η οποία δεν αλλάζει όταν ανταλλάσσονται κατιόντα στο εσωτερικό της.

Δ. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα: Πρόκειται για μια αντιστρεπτή διεργασία ανταλλαγής κατιόντων ή ανιόντων μεταξύ ενός στερεού και ενός διαλύματος. Ο ζεόλιθος είναι μία σημαντική ουσία ικανή για ανταλλαγή ιόντων. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου θα αναφερθεί εκτενέστερα σε επόμενη παράγραφο.

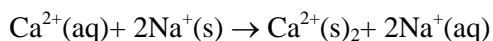
E. Ικανότητα προσρόφησης αερίων και ατμών: Η κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων σε συνδυασμό με τα ιόντα που συγκρατούνται εξωτερικά και εσωτερικά, τους καθιστούν πλέον κατάλληλους για την προσρόφηση ουσιών. Για αυτό τον λόγο, ο ζεόλιθος έχει χαρακτηριστεί και ως «μοριακό κόσκινο», καθώς κάνει επιλεκτική προσρόφηση μορίων και ιόντων, ανάλογα με τις διαστάσεις τους και την κατανομή και αλληλεπίδραση του φορτίου τους (Barrer R.M., 1978). Η προσροφητική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του ζεόλιθου (προσροφητικό υλικό), όσο και από τα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας. Η διαφορά των ζεόλιθων σε σχέση με άλλα μοριακά κόσκινα, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, έγκειται στο γεγονός ότι οι ζεόλιθοι κατέχουν ένα ανοιχτό κρυσταλλικό πλέγμα με στενούς πόρους και αυτή η στενότητα τους καθιστά καταλληλότερους για την προσρόφηση ουσιών με βάση το μέγεθος της προς ρόφηση ουσίας (Flaniger E.M. & Mumpton F.R., 1977). Τέλος, σημειώνεται εδώ ότι ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα να αναγεννάται μέσω θέρμανσης σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία επιτρέπει την απελευθέρωση των προσροφημένων μορίων, όπως είναι το μόριο του νερού, ενώ παράλληλα δεν διαταράσσεται η κρυσταλλική δομή του υλικού, επιτρέποντας έτσι την επαναχρησιμοποίηση του (Breck D.W., 1974).

Στ. Ικανότητα κατάλυσης: Τα ενεργά κέντρα του ζεόλιθου εντοπίζονται σε ελεγχόμενους πόρους που δεν είναι πολύ μεγαλύτεροι από τα μόρια που πρόκειται να καταλυθούν. Το μεγάλο πλεονέκτημα των ζεόλιθων ως καταλύτες είναι ότι δεν διαφοροποιείται η δραστηριότητά τους μετά τη φάση αναγέννησης. Οι πρώτοι πειραματικοί καταλύτες περιείχαν 25% Na-φωφιαζίτη και απέδωσαν υψηλή επιλεκτικότητα και δραστηριότητα, ενώ συνέχισαν να λειτουργούν ικανοποιητικά εκεί που άλλοι καταλύτες θα είχαν απενεργοποιηθεί. Ο Plank C.J. (1984) χρησιμοποιώντας μηχανισμούς εναλλαγής ιόντων εισήγαγε ασβέστιο, μαγγάνιο ή αλκαλικές γαίες σε ενεργές θέσεις στο πλέγμα του ζεόλιθου, παράγοντας έτσι καταλύτες με 100 φορές μεγαλύτερη δραστηριότητα από τους συμβατικούς πυριτίου-αλουμινίου. Επίσης, έχει αποδειχθεί ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας των ζεόλιθων μέσω της ισόμορφης

υποκατάστασης των αργιλίων και των πυριτίων των τετραέδρων τους από άλλα μέταλλα όπως B, Ga, Fe, Cr, Ge, καθώς και μέσω της εισαγωγής συγκεκριμένων κατιόντων (με ιοντοεναλλαγή) ή στοιχείων όπως είναι το S, το Te και το Se ή και μετάλλων όπως είναι ο Pt στο εσωτερικό της δομής τους (Julbe A., 2005). Οι παραπάνω χαρακτηριστικές ιδιότητες των ζεόλιθων αξιοποιούνται σήμερα σε πολλές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, κυρίως στα διωλιστήρια πετρελαίου (Corma A. & Martinez A., 2005).

#### 2.4.7 Ικανότητα ιοντοεναλλαγής του ζεόλιθου

Η ιοντοεναλλαγή είναι μια φυσικοχημική αντιστρεπτή διεργασία, η οποία συμβαίνει ανάμεσα σε έναν ηλεκτρολύτη που βρίσκεται στην υγρή φάση και σε έναν δεύτερο ηλεκτρολύτη ο οποίος βρίσκεται στη στερεή φάση, όταν αυτοί οι δύο έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Ο ιοντοεναλλάκτης χαρακτηρίζεται από περίσσεια θετικού ή αρνητικού φορτίου, το οποίο βρίσκεται σε συγκεκριμένες θέσεις στη δομή του στερεού ή σε λειτουργικές ομάδες. Αναζητώντας την ηλεκτρική ουδετερότητα, αυτή η περίσσεια φορτίου εξισορροπείται από εναλλάξιμα ανιόντα/κατιόντα, γνωστά και ως ιόντα αντιστάθμισης, τα οποία μπορούν να μετακινηθούν με ευκολία και στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή, ενώ μπορούν να αντικατασταθούν και από άλλα ιόντα ίσου φορτίου τα οποία βρίσκονται εντός του διαλύτη. Η ιοντοεναλλαγή αφορά σε ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτρολυτών και επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική αντίδραση. Για παράδειγμα, στην εξίσωση που ακολουθεί, φαίνεται ξεκάθαρα ότι δεν συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση και ότι το δισθενές ιόν ασβεστίου, από το υδατικό διάλυμα στο οποίο βρισκόταν, μεταφέρεται και καταλαμβάνει δύο θέσεις εναλλαγής επάνω στο στερεό.



Καταλαβαίνει κανείς επίσης, πως πρόκειται για μια στοιχειομετρική διεργασία, κατά την οποία κάθε ιόν το οποίο μετακινείται από την υγρή φάση του διαλύματος στη στερεή φάση του προσροφητή, αντικαθίσταται από ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου. Αντίθετα, στη συνήθη ρόφηση, η ουσία η οποία προσροφάται στο στερεό δεν αντικαθίσταται στο διάλυμα από κάποιο άλλο ιοντικό είδος.

Στη βιβλιογραφία, η ιοντοεναλλαγή θεωρείται ως μια ειδική περίπτωση της προσρόφησης, με την προσρόφηση να αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση οργανικών, ανόργανων ρυπαντών και βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Πρόκειται ουσιαστικά για μια διεργασία μεταφοράς μάζας, κατά την οποία ο ρυπαντής μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού και συγκρατείται από αυτό μέσω φυσικών ή/και χημικών αλληλεπιδράσεων. Η προσρόφηση περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Η θεώρηση αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για πρακτικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να λαμβάνει χώρα τόσο ιοντοεναλλαγή όσο και συνήθης ρόφηση. Άλλωστε, τόσο στην ιοντοεναλλαγή όσο και στη προσρόφηση η μεταφορά μάζας από την υγρή στη στερεή φάση είναι κοινή, καθώς αποτελούν κυρίως διεργασίες διάχυσης (Inglezakis & Poulouropoulos, 2006). Στην ιοντοεναλλαγή τα μεταλλικά ιόντα είναι τα προσροφούμενα είδη, ενώ στην προσρόφηση τα ηλεκτρικά ουδέτερα συστατικά προσροφώνται (Noble & Terry, 2004). Επίσης, στην ιοντοεναλλαγή, όπως και στην προσρόφηση, βασικό ρόλο στην όλη διεργασία διαδραματίζει η διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή, και μικρότερο ρόλο (ή και καθόλου) οι χημικοί παράγοντες. Ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής εξαρτάται από την κινητικότητα των ιόντων που λαμβάνουν μέρος στην εναλλαγή. Επομένως, η κινητική της ιοντοεναλλαγής διαχωρίζεται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων. Η ιοντοεναλλαγή μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική, μόνο όταν συνοδεύεται ή ακολουθείται από μια αντίδραση και τη

δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των εισερχόμενων ιόντων και της μήτρας του στερεού (Inglezakis & Poulouropoulos, 2006).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος, τη θερμοκρασία του διαλύματος, το pH, τον βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al, τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα, τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα, το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες) και τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από ελεύθερα κανάλια που καταλαμβάνονται από κατιόντα και από μόρια νερού, και επομένως χαρακτηρίζεται από υψηλή ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα, και αυτή του η ικανότητα τον καθιστά χρήσιμο ως προσροφητή ανεπιθύμητων ουσιών.

#### 2.4.8 Χρήσεις ζεόλιθου

##### Στη γεωργία

Εξαιτίας των ιδιοτήτων της ιοντοεναλλαγής, της αφυδάτωσης-ενυδάτωσης και της προσρόφησης, ο ζεόλιθος αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τη γεωργία και την υδατοκαλλιέργεια (Mumpton & Fishman, 1977). Η έρευνα για τη χρήση του ζεόλιθου ξεκινά στην Ιαπωνία τη δεκαετία του 1960, όπου χρησιμοποιείται ο ζεόλιθος για τον έλεγχο της υγρασίας των εδαφών, της κακοσμίας των ζωϊκών αποβλήτων και της ρύθμισης του pH των όξινων ηφαιστειακών εδαφών. Η χρήση του στις καλλιέργειες, εκτός της ποιοτικής βελτίωσης των καρπών, προσφέρει αύξηση παραγωγής κατά 30% - 55% στο σιτάρι, 33% στο ρύζι, 50% στο καλαμπόκι, 17% στο βαμβάκι, 73% στο σταφύλι, 48% - 52% στη ντομάτα, 45% στο ακτινίδιο, καθώς και 25% αύξηση ανθοφορίας στα γαρύφαλλα (Hlavay et al., 1983). Φυσικά, η χρήση του στις καλλιέργειες ξεκινά δεκαετίες πριν, και μάλιστα στην Ιαπωνία, το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης κατέδειξε την ευεργετική του δράση δημοσιεύοντας την ποσοστιαία αύξηση της παραγωγής των καλλιεργειών με τη χρήση του κλινοπτιλόλιθου. Παρατηρήθηκαν αυξήσεις της τάξεως του 13% στην παραγωγή σιτηρών, 19% στην παραγωγή παντζαριών και 13% στην παραγωγή μήλων. Οι αυξήσεις στις εκάστοτε καλλιέργειες ήταν εντυπωσιακές όταν διπλασιάστηκε η ποσότητα χρήσης του κλινοπτιλόλιθου και ενδεικτικά αναφέρεται η αύξηση στην καλλιέργεια καρότου κατά 63% (Kazuo T., 1978).

Η εξαιρετικά υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής και κατακράτησης νερού του ζεόλιθου, τον καθιστά κατάλληλο συμπλήρωμα για αμμόδη εδάφη. Ο ζεόλιθος συγκρατεί νερό το οποίο αργότερα αποδίδει στα φυτά σταδιακά, μειώνοντας την απώλεια νερού και κατ' επέκταση τη δημιουργία ξηρών σημείων. Επιπλέον, η επιλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου στα μεγάλα κατιόντα όπως νάτριο και κάλιο βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στη λίπανση, αφού αποδεσμεύει αργά και με φυσικό τρόπο τις θρεπτικές ουσίες στο ριζικό σύστημα των νέων φυτών, αυξάνοντας έτσι τη δύναμη και την απόδοσή τους. Κατά συνέπεια, μειώνονται οι απώλειες θρεπτικών ουσιών και τα φυτά εφοδιάζονται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα ανέρχεται σε 2.2-4 meq/g που είναι διπλάσια από αυτή του μπεντονίτη.

Η ικανότητα ιοντοεναλλαγής και ελεγχόμενης απελευθέρωσης μικροστοιχείων όπως σιδήρου, ψευδάργυρου, χαλκού, μαγγανίου και κοβαλτίου, σε συνδυασμό με την απορρόφηση νερού, τον καθιστούν ιδανικό συστατικό των συνθετικών λιπασμάτων αφού μπορεί να συγκρατήσει τη περίσσεια της υγρασίας και να αποτρέψει έτσι το σχηματισμό συσσωματωμάτων και τη σκλήρυνση των λιπασμάτων κατά τις περιόδους αποθήκευσής τους.



Για τον ίδιο λόγο θα μπορούσε να προστίθεται και στις ζωοτροφές ώστε να αναστέλλεται ο σχηματισμός μυκηλίων (Kazuo T., 1974). Οι Spiridonova et al. (1975) έδειξαν ότι προσθήκη 0.5% κλινοπιλόλιθου σε λιπάσματα νιτρικού αμμωνίου μειώνει τη συσσωμάτωση κατά 68%.

Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα που βοηθάει στην ανάπτυξη υδροπονικών καλλιεργειών, σε λαχανοκομικά, ανθοκομικά, αρωματικά είδη σε μεσογειακές συνθήκες, και δίνει προϊόντα υψηλής παραγωγής και ποιότητας. Όντας 100% φυσικό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιολογική γεωργία. Ο ζεόλιθος εφαρμόζεται με ενσωμάτωση στο έδαφος σε ποσότητες που εξαρτώνται από την κοκκομετρική του σύσταση (λεπτότητα υλικού). Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το υλικό τόσο πιο μικρή ποσότητα απαιτείται. Τέλος, η ωφέλιμη δράση του είναι μακροχρόνια, αφού ο ζεόλιθος δεν αποσαθρώνεται.

Στατιστικές μελέτες που έχουν γίνει στην Ελλάδα υποδεικνύουν ότι ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-66%, βελτιώνει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Filippidis et al., 2011).

Συμπερασματικά, η χρήση του ζεόλιθου στη γεωργία οδηγεί στη χρήση λιγότερων λιπασμάτων αλλά και νερού, γεγονός που σημαίνει ότι είναι φιλικός προς το περιβάλλον, διότι επέρχεται μέσω της χρήσης του μείωση της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα από την έκπλυση των λιπασμάτων, μείωση των απωλειών των θρεπτικών στοιχείων λόγω αεριοποίησης (απώλειες αζώτου με τη μορφή αμμωνίας) ή υδατομεταφοράς (νιτρώδη και νιτρικά) και συνεπώς συμβάλλει έτσι στη μείωση της ποσότητας των χρησιμοποιούμενων λιπασμάτων. Το γεγονός αυτό συμβάλλει και στη μείωση του κόστους παραγωγής για τους γεωργούς, καθώς η χρήση του ζεόλιθου μειώνει το κόστος της χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων.

## **Στην κτηνοτροφία**

Το 1966 στην Ιαπωνία, ο Onagi T. χρησιμοποίησε κλινοπιλόλιθο για τη θρέψη των πουλερικών και απέδειξε ότι τα κοτόπουλα απαιτούσαν λιγότερη τροφή και νερό, ενώ παράλληλα συνέχιζαν να αυξάνουν το βάρος τους συγκρινόμενα με τα κοτόπουλα που ακολουθούσαν συμβατική διατροφή. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία και στη ζωτικότητα των πουλερικών. Επίσης, τα περιττώματα των ζώων που έλαβαν τη διατροφή με ζεόλιθο περιείχαν μέχρι και 25% λιγότερη υγρασία συγκριτικά με τα ζώα ελέγχου διευκολύνοντας έτσι την περαιτέρω διαχείρισή τους.

Μια άλλη μελέτη πάνω στα πουλερικά έγινε για να αποδειχθεί η συμβολή του ζεόλιθου στην απομάκρυνση της τοξικής ουσίας αφλατοξίνης από τον οργανισμό των εκτρεφόμενων ζώων. Στη διατροφή των ζώων αυτών προστέθηκε κλινοπιλόλιθος σε διάφορες συγκεντρώσεις και αφλατοξίνη. Οι δυσμενείς επιδράσεις της αφλατοξίνης ήταν εμφανείς στα ζώα που δεν έλαβαν καθόλου κλινοπιλόλιθο. Συνοπτικά, αναφέρεται η μείωση των ολικών λευκωμάτων, της αλβουμίνης, του ανόργανου φωσφόρου, του ουρικού οξέος, του αιματοκρίτη, του αριθμού των ερυθρών αιμοσφαιρίων κλπ. Η προσθήκη του φυσικού ζεόλιθου μείωσε τις αρνητικές επιδράσεις της αφλατοξίνης και απέδειξε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια λύση στο πρόβλημα της αφλατοξίνωσης των πουλερικών (Oğuz H. et al., 2000).

Από διάφορες μελέτες που έχουν γίνει όλα αυτά τα χρόνια έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ζεόλιθου (κλινοπιλόλιθου και μορντενίτη) στην διατροφή πουλερικών, χοίρων, βοοειδών και μηρυκαστικών οδήγησε σε αύξηση του σωματικού τους βάρους, σε καλύτερη ποιότητα των ζωϊκών τροφών και σε μείωση των οσμών και των επακόλουθων προβλημάτων ρύπανσης, καθώς αποτελεί ένα μέσο ρύθμισης του ιξώδους και της περιεκτικότητας των νιτρικών στη ζωϊκή κοπριά.

Εν κατακλείδι, οι ευεργετικές δράσεις και χρήσεις του ζεόλιθου στην κτηνοτροφία αφορούν στην προφύλαξη των ζώων από τις εντερικές παθήσεις καταπολεμώντας τις διάρροιες, στη μείωση της κατανάλωσης της τροφής, στη βελτίωση του ανοσοποιητικού συστήματος των ζώων και επομένως στη μείωση της φαρμακευτικής αγωγής σε αυτά, στη συμβολή που έχει στην ανάπτυξη των ζώων, στη δέσμευση της αμμωνίας που παράγεται κατά την πέψη της τροφής και στην ταυτόχρονη απελευθέρωση  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που ρυθμίζουν την οξύτητα του στομάχου - οπότε διευκολύνεται η απορρόφηση μετάλλων και θρεπτικών στοιχείων, στη συμβολή στην αύξηση παραγωγής γάλακτος και στην ποιότητα του κρέατος, στη συμβολή στον έλεγχο των οσμών, κυρίως της αμμωνίας και του υδρόθειου σε χώρους συντήρησης και αποθήκευσης τροφών κτηνοτροφικών μονάδων και στη χρήση του ως μέσο βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης των ζώων στις εγκαταστάσεις εκτροφής (Fukushima & Yoshinoto, 1980). Τέλος, Η Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με την Οδηγία 70/524/ΕΟΚ (Commission Regulation (EC) No 1810/2005) έχει εγκρίνει επίσημα τη χρήση κλινοπιτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως συνδετική και αντισυσσωματική πρόσθετη ύλη στις ζωοτροφές των πτηνών, των βοοειδών, των χοίρων και του σολομού.

### **Στην ιχθυοκαλλιέργεια**

Οι ιχθύες αποτελούν εξαιρετική πηγή πρωτεϊνών και γενικότερα θρεπτικών συστατικών και κατ' επέκταση η καλλιέργεια τους αποτελεί έναν σημαντικό οικονομικό τομέα για πολλές χώρες. Όμως, τα ψάρια είναι ευαίσθητα ακόμα και σε μικρές διακυμάνσεις πολλών παραγόντων όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, το  $\text{O}_2$  και το  $\text{NH}_4^+$ .

Οι ζεόλιθοι, με την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής, μπορούν να συμβάλλουν στις απαραίτητες διεργασίες για την εύρυθμη απόδοση της καλλιέργειας. Ο σωστός αερισμός και η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η μεταφορά υδάτων και η απομάκρυνση του τοξικού αζώτου από τις δεξαμενές είναι κάποιες από τις διεργασίες στις οποίες ο ζεόλιθος μπορεί να συνδράμει ικανοποιητικά, ώστε να αυξήσει την παραγωγή και να καλύψει τις αυξανόμενες εμπορικές ανάγκες κατανάλωσης με άκρως φυσικό τρόπο.

Στις ιχθυοκαλλιέργειες, που είναι κλειστά συστήματα, κύρια αιτία ασθενειών και θνησιμότητας είναι η παραγωγή αμμωνιακών ιόντων ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης των περιττωμάτων των ζώων. Σε ένα φτωχό σε οξυγόνο περιβάλλον, ακόμα και μικρές ποσότητες  $\text{NH}_4^+$ , μπορούν να προκαλέσουν απλασία, υπερπλασία και σημαντική μείωση του ρυθμού ανάπτυξης (Larmoyeux J.D. & Piper R.G., 1973).

Ένας γνωστός τρόπος απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων από την ιχθυοκαλλιέργεια είναι η βιολογική υάλωση. Η ικανότητα ιοντοεναλλαγής του ζεόλιθου μπορεί να χρησιμεύσει ως εναλλακτικός τρόπος φιλτραρίσματος του νερού για την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων. Πρωταρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν το 1973 σε ιχθυοκαλλιέργεια (Newport, OR) αναφέρουν ότι το 97-99% των αμμωνιακών ιόντων απομακρύνθηκε με στήλη ιοντοεναλλαγής ζεόλιθου. Οι πέστροφες που καλλιεργούνταν παρέμειναν υγιείς καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος που διήρκησε 4 εβδομάδες (Peters M.D. & Bose R.J., 1975).

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από μελέτες και πειράματα που έχουν γίνει σχετικά με τη χρήση του ζεόλιθου στις ιχθυοκαλλιέργειες είναι ότι ο ζεόλιθος μπορεί να φιλτράρει το νερό και να προσροφά την αμμωνία, η οποία σε περίσσεια ποσότητα είναι ιδιαίτερος τοξικός για τα ψάρια. Με βάση τη δομή του και την ικανότητά του να δεσμεύει ακόμα και μεγαλομοριακές ενώσεις μπορεί να απομακρύνει από τα ύδατα βαρέα μέταλλα όπως Hg, Pb, Cr και Cd (Orhan Y. & Kocaoba S., 2007). Τέλος, μπορεί να ρυθμίζει το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα των υδάτων όπως και στο pH του εδάφους.

## Στην υγεία

Ο ζεόλιθος, καθ' ότι ένα πυριτικό άλας, είναι αδρανής και επομένως δεν αντιδρά χημικά με τρόφιμα, με υγρά του σώματος ή με μεταβολίτες τους (Martin-Klein I. et al., 2001). Σύμφωνα με έρευνες, που έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως στο εξωτερικό αλλά και στη χώρα μας, ο ζεόλιθος μπορεί να βρει αρκετές, ενδιαφέρουσες για την υγεία εφαρμογές, με μία από τις πιο σημαντικές να είναι η χρήση του έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, σαν φυσικό συμπλήρωμα της ανθρώπινης διατροφής. Αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο φυσικό προϊόν με μοναδική κρυσταλλική δομή, η οποία έχει παρομοιαστεί με αυτή ενός «τυπικού κυττάρου με τεράστια χυμοτόπια», που παγιδεύει μέταλλα και άχρηστες οργανικές ενώσεις, τις οποίες απομακρύνει με ασφάλεια από το σώμα. Έτσι, μπορεί να λειτουργήσει ως ένας φυσικός αποτοξινωτής του οργανισμού μας. Ο ζεόλιθος οφείλει αυτή του την ιδιότητα στο γεγονός ότι είναι ένα από τα λίγα αρνητικά φορτισμένα ορυκτά που απαντώνται στη φύση.

Άλλες σπουδαίες εφαρμογές του στον τομέα της υγείας σχετίζονται με την αντιοξειδωτική του δράση, καθώς από ποικίλες μελέτες έχει προκύψει ότι ο ζεόλιθος εγκλωβίζει τις ελεύθερες ρίζες του οξυγόνου, λειτουργώντας ως ισχυρό αντιοξειδωτικό για τον οργανισμό. Επίσης, στην αποτοξίνωση από βαρέα μέταλλα, καθώς έχει αποδειχθεί ότι ο ζεόλιθος βοηθά στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, ιδίως του μόλυβδου, του υδράργυρου, του καδμίου, του αρσενικού, του αλουμινίου, του κασσίτερου και του σιδήρου, χωρίς να αφαιρεί τα ωφέλιμα ιόντα και μέταλλα από τον οργανισμό. Επιδρά ακόμη στο ανοσοποιητικό σύστημα, καθώς πρόσφατες μελέτες έχουν συγκεντρώσει αρκετά στοιχεία που υποδεικνύουν ότι οι ζεόλιθοι μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη ρύθμιση του ανοσοποιητικού συστήματος, ενώ υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν και την αντιϊκή του δράση, ενώ τέλος, σημαντικό θα ήταν να αναφερθεί εδώ ότι μελέτες έχουν δείξει ότι αγωγή με κλινοπτιλόλιθο σε ποντίκια και σκύλους που υπέφεραν από διαφόρων τύπων καρκινικούς όγκους οδήγησε σε συνολική βελτίωση της κατάστασης της υγείας τους παρατείνοντας το προσδόκιμο ζωής και μειώνοντας το μέγεθος των όγκων (Pavelić K. et al., 2001; Zarkovic N. et al., 2003).

## Στο περιβάλλον

Η χρήση του ζεόλιθου για περιβαλλοντικούς σκοπούς σχετίζεται με διάφορους τομείς στους οποίους χρησιμοποιείται, επιδεικνύοντας σημαντικά αποτελέσματα. Κατ' αρχάς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων. Η παρουσία αμμωνιακών ιόντων σε υδάτινα περιβάλλοντα αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς επηρεάζει τοξικά τα ψάρια και τους υδάτινους οργανισμούς, οδηγεί σε ευτροφισμό, μείωση του διαθέσιμου  $O_2$  και αλλοιώνει τα διαθέσιμα συστατικά του νερού. Η επιλεκτική ιοντοεναλλαγή φαίνεται να είναι η πιο αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, αφού όμως εντοπιστεί ο κατάλληλος ιοντοεναλλάκτης.

Επίσης, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον καθαρισμό, τόσο των λυμάτων όσο και του πόσιμου νερού. Μια πολύ ενδιαφέρουσα ανασκόπηση των Wanga S. και Pengb Y. (2010) συγκεντρώνει τις πρόσφατες εξελίξεις στη χρήση του ζεόλιθου ως προσροφητικό μέσο για τη διαχείριση του πόσιμου νερού και των υδατολυμάτων. Φαίνεται πως με διαδοχικές κατεργασίες, μπορεί το νερό που θα προκύψει από επεξεργασία με ζεόλιθο για τεθεί για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Και στην Ελλάδα έχουν γίνει μελέτες χρησιμοποιώντας τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (ΕΛΦΥΖ) για την επεξεργασία λυμάτων της βιομηχανικής περιοχής της Σίνδου στη Θεσσαλονίκη (Filippidis A. et al., 2011). Τα αποτελέσματα της διαδικασίας εξυγίανσης των λυμάτων ήταν εντυπωσιακά : άοσμο καθαρό νερό με pH 7,3 με βελτιωμένο χρώμα κατά 93%, απομάκρυνση >97% των  $P_2O_5$  , 54% των  $NO_3^-$  , 77% του Cr και 69% του COD.

Ακόμη, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Οι δύο κύριες χρήσεις των συνθετικών μοριακών κόσκινων στη βιομηχανία είναι ο καθαρισμός των αερίων υδρογονανθράκων και η προετοιμασία των καταλυτών για τη διύλιση πετρελαίου. Εν συντομία, στη βιομηχανία των υδρογονανθράκων ο ζεόλιθος μπορεί να συμβάλλει ως καταλύτης στη διύλιση του πετρελαίου, ως απορρυπαντικό για τον καθαρισμό των πετροχημικών αγωγών, ως καταλύτης για την παραγωγή υγρών καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια, για την παραγωγή και εξυγίανση του φυσικού αερίου και για την απομάκρυνση ατμών υδραργύρου από φυσικό αέριο.

### Λοιπές χρήσεις του ζεόλιθου

Άλλες σημαντικές χρήσεις των ζεόλιθων αφορούν στην οικοδομική, τόσο ως δομικοί λίθοι όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, δρουν επίσης ως υποκαταστάτες του περλίτη, της κίσηρης και των φωσφάτων, χρησιμοποιούνται στην αποσκλήρυνση του νερού, στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων, στη χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικό υλικό στην αντικατάσταση αργίλων, στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας, στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητας τους να απορροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα και τέλος, στην απορρύπανση των εδαφών.

## 2.5 Κλινοπτιλόλιθος

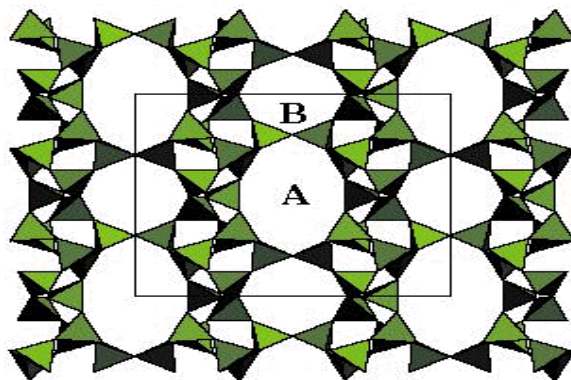
Από τα 50 περίπου είδη φυσικών ζεόλιθων που υπάρχουν σήμερα, ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης είναι οι πιο συχνοί τύποι ζεόλιθων που απαντά κανείς στην Ελλάδα και όχι μόνο. Με χημικό τύπο  $(\text{Na,K,Ca})_2\text{-}3\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , ο κλινοπτιλόλιθος απαντάται διεθνώς στην περιοχή των Νοτιοανατολικών Βαλκανίων (στα σύνορα μεταξύ Βουλγαρίας και Σερβίας), στη Ρωσία, στη Γαλλία, στις Η.Π.Α., στην περιοχή της Οκλαχόμα και της Καλιφόρνια καθώς και στην Κούβα.



Σχήμα 13: Κλινοπτιλόλιθος

Ανήκει στην οικογένεια του χεϋλανδίτη, ενώ υπάρχουν ερευνητές που υποστηρίζουν ότι τα δύο ορυκτά δεν θα έπρεπε να θεωρούνται ως ξεχωριστά. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι περισσότερο εμπλουτισμένος με κάλιο και ελαφρώς πιο πλούσιος σε πυρίτιο. Παρουσιάζει 16% περισσότερο κενό όγκο και οι πόροι του είναι 0,2 nm μεγαλύτεροι από τον αναλκίμη, έναν άλλο συχνά απαντούμενο ζεόλιθο. Μακροσκοπικά, το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις.

Επίσης, αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια) όπως φαίνεται στο σχήμα 13.



Σχήμα 14: Κρυσταλλική δομή κλινοπτιλόλιθου

Η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος (Bhatia S., 1990). Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0,44-0,72nm.

Ο κλινοπτιλόλιθος έχει πολλές εφαρμογές. Στη γεωργία και την κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Χρησιμοποιείται επίσης σαν προσθετικό αζώτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταυτόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από άζωτο ελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του, αλλά και για τη δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων, όπως στρόντιο, καίσιο, βάριο, χαλκό, ψευδάργυρο, νικέλιο. Στην κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων, ως μέσο απομάκρυνσης της αμμωνίας από απόβλητα των ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις (Koon J.H. & Kaufman W.J., 1974). Επίσης, αρκετή επιστημονική έρευνα έχει γίνει για εφαρμογή του κλινοπτιλόλιθου σε τσιμέντο (ως πρόσθετο υλικό) με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του (Sand L.B. & Mumpton F.A., 1978). Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος μετά από χημική μετατροπή του μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, αρσενικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις. Επίσης, προστατεύει από τις δραματικές επιπτώσεις του φαινομένου του ευτροφισμού, όπως είναι η κατανάλωση μεγάλης ποσότητας διαλυμένου στο νερό οξυγόνου, δρώντας επικουρικά στη διατήρηση της ομοιόστασης του υδάτινου οικοσυστήματος, ενώ δεν έχει αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον, γιατί δεν καθιζάνει.

## Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Πρωτόκολλο

### 3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε τόσο στα πειράματα διαλείποντος έργου όσο και στα πειράματα σταθερής κλίνης που αναπτύχθηκαν για την απομάκρυνση φωσφόρου. Περιγράφεται η πειραματική διάταξη, η διαδικασία διεξαγωγής κάθε πειράματος και όλες οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των απαιτούμενων παραμέτρων. Συνοπτικά τα πειράματα και οι παράμετροι που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της διπλωματικής

Πείραμα	Κατηγορία	Υγρό μέσο	Προσροφητής	Εξεταζόμενες παράμετροι
1&2	Διαλείποντος έργου	Υδατικό διάλυμα φωσφορικών	Τροποποιημένος ζεόλιθος 5g/lit	pH, συγκέντρωση φωσφορικών
3&4	Διαλείποντος έργου	Υδατικό διάλυμα φωσφορικών	Τροποποιημένος ζεόλιθος 10g/lit	pH, συγκέντρωση φωσφορικών
5&7	Διαλείποντος έργου	Στραγγίδια αφυδάτωσης	Τροποποιημένος ζεόλιθος 5g/lit και 10g/lit	pH, συγκέντρωση φωσφορικών
6&8	Διαλείποντος έργου	Στραγγίδια αφυδάτωσης 100mgL <sup>-1</sup>	Τροποποιημένος ζεόλιθος 5g/lit και 10g/lit	pH, συγκέντρωση φωσφορικών
9&10	Συνεχούς ροής	Υδατικό διάλυμα φωσφορικών	Τροποποιημένος ζεόλιθος	Συγκέντρωση φωσφορικών

### 3.2 Χαρακτηρισμός στραγγιδίων

Σε κάθε πείραμα διαλείποντος έργου γινόταν μέτρηση των φωσφορικών των στραγγιδίων αφυδάτωσης ανά χρονικά διαστήματα για να εξετάζεται η μείωση της συγκέντρωσής τους παρουσία χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου. Πριν τη διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιείτο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των στραγγιδίων. Συγκεκριμένα, μετρούνταν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), το pH, η αγωγιμότητα, το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το διαλυτό COD, η αμμωνία (NH<sub>3</sub>-N), το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), ο ολικός φώσφορος (TP) και τα φωσφορικά (PO<sub>4</sub>-P). Στο τέλος του κεφαλαίου 3, παρατίθενται αναλυτικά οι μέθοδοι για τον προσδιορισμό της κάθε προαναφερθείσας παραμέτρου.

### **3.3 Τροποποίηση ζεόλιθου**

Χρησιμοποιήθηκε κλινοπιλόλιθος κοκκομετρίας 1-3 mm, ο οποίος αρχικά υφίσταντο ξήρανση στον φούρνο των 103°C για τουλάχιστον 1 ώρα και στη συνέχεια τοποθετείτο στον ξηραντήρα για περίπου 20 min, προκειμένου να επανέλθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς όμως να απορροφήσει υγρασία.

Η τροποποίηση του ζεόλιθου έγινε με διάλυμα σιδήρου ferrisol 140 αραιωμένο κατά 500 φορές, δηλαδή 1 ml ferrisol 140 διαλύθηκε σε 500ml νερού. Εν συνεχεία, το διάλυμα του σιδήρου μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως του 1L όπου και προστέθηκαν 10g ξηραμένου ζεόλιθου. Με τη βοήθεια πλάκας ανάδευσης και μικρού αναδευτήρα, το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου δύο ημέρες, ώστε να ακολουθήσει στη συνέχεια η φυγοκέντρωση.

### **3.4 Φυγοκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου**

Σκοπός της φυγοκέντρωσης είναι ο διαχωρισμός των φάσεων ενός διαλύματος υγρού-στερεού με τη βοήθεια της φυγόκεντρου δύναμης. Η φυγοκέντρωση έγινε σε ειδική συσκευή (FISCHER-centrifig), στην οποία υπάρχουν τέσσερις θέσεις για μικρά cornings των 50 ml, τα οποία πληρώνονται με διάλυμα τροποποιημένου ζεόλιθου με σίδηρο. Τοποθετώντας 4 cornings στις ειδικές θέσεις της συσκευής φυγοκέντρωσης, ξεκινά η διαδικασία και ρυθμίζεται το timer περίπου στα 8 min. Μετά το πέρας της φυγοκέντρωσης φαίνονται ξεκάθαρα οι δύο φάσεις σε κάθε corning, με τον τροποποιημένο ζεόλιθο να αποτελεί το ίζημα και το απιονισμένο νερό το υπερκείμενο υγρό.

### **3.5 Διήθηση και έκπλυση τροποποιημένου ζεόλιθου**

Σκοπός της φυγοκέντρωσης είναι η συλλογή όλου του τροποποιημένου ζεόλιθου. Επειδή όμως μπορεί να περιέχεται κάποια μικρή ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου στο υπερκείμενο υγρό, μετά τη φυγοκέντρωση ακολουθεί διήθηση του υπερκείμενου υγρού με τη βοήθεια της συσκευής διήθησης, της αντλίας κενού και της μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0.45μm. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια μικρής σπάτουλας το υπερκείμενο στη μεμβράνη στερεό αφαιρείται και μεταφέρεται μαζί με το ίζημα του corning σε ένα νέο ποτήρι ζέσεως στο οποίο μεταφέρονται συνολικά και τα 10g του τροποποιημένου ζεόλιθου και με την προσθήκη απιονισμένου νερού (περίπου 500 ml), ο τροποποιημένος ζεόλιθος οδηγείται σε έκπλυση για περίπου 15 - 30 min. Την έκπλυση ακολουθεί ξανά φυγοκέντρωση και διήθηση, ενώ συνολικά γίνονται δύο εκπλύσεις, έως ότου ο τροποποιημένος ζεόλιθος είναι έτοιμος να τοποθετηθεί στον φούρνο για ξήρανση, όπου και παραμένει για περίπου μία ημέρα.

### **3.6 Θρυμματισμός τροποποιημένου ζεόλιθου**

Μετά τη ξήρανση του, ο τροποποιημένος ζεόλιθος τοποθετείται στον ξηραντήρα για περίπου 20 min και εν συνεχεία θρυμματίζεται με τη βοήθεια γουδιού, έως ότου πάρει τη μορφή πούδρας.

### 3.7 Πειράματα batch υδατικών διαλυμάτων φωσφορικών

Κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκαν τέσσερα πειράματα με υδατικό διάλυμα φωσφόρου. Στα δύο πρώτα προστέθηκε ζεόλιθος συγκέντρωσης 5g/L, ενώ στα επόμενα δύο προστέθηκε ζεόλιθος διπλάσιας συγκέντρωσης. Κάθε πείραμα περιείχε έξι διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης φωσφορικών το καθένα, η οποία προέκυπτε από την αραιώση ενός αρχικού διαλύματος φωσφορικών που παρασκευάστηκε ως buffer για όλα τα πειράματα.

### 3.8 Παρασκευή διαλύματος φωσφορικών buffer

Παρασκευάστηκε διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1g PO<sub>4</sub>-P/L σε όγκο 1L. Κάνοντας τους κατάλληλους υπολογισμούς από τον τύπο της συγκέντρωσης μάζας ουσίας, προκύπτει ότι:

$$C = \frac{m_{\text{ουσίας(g)}}}{V(L)},$$

Όπου:

C= η συγκέντρωση των φωσφορικών ίση με 1g/L και

V= ο όγκος του διαλύματος ίσος με 1 L.

Από τον τύπο προκύπτει ότι η μάζα του φωσφόρου στο διάλυμα πρέπει να είναι ίση με 1g. Επίσης, ισχύει ότι το ατομικό βάρος του φωσφόρου είναι ίσο με 31g/mol. Για την παρασκευή του buffer χρησιμοποιήθηκε το άλας KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> με μοριακό βάρος 136,09 g/mol. Προκύπτει επομένως η εξής συλλογιστική διαδικασία:

31gP/mol ισοδυναμούν με 136,09 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/mol

1 g P ισοδυναμεί με 136,09\*1/31=4,39 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Η ανωτέρω ποσότητα του δισόξινου φωσφορικού καλίου ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας και μετά τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 500ml και αραιώνεται ως τη χαραγή, ενώ στη συνέχεια με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα και πλάκας ανάδευσης αναδεύεται έως ότου το κρυσταλλικό στερεό διαλυθεί πλήρως. Το διάλυμα του φωσφόρου στη συνέχεια μεταφέρεται σε περιέκτη του 1L και προστίθενται ακόμα 500 ml απιονισμένου νερού. Έτσι, προκύπτει το αρχικό διάλυμα φωσφόρου συγκέντρωσης 1000 mgP/L, το οποίο χρησιμοποιείται για να παρασκευαστούν οι απαιτούμενες για τα πειράματα συγκεντρώσεις.

### 3.9 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων από το buffer των 1000mgP/L

Και στα τέσσερα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα φωσφόρου, παρασκευάστηκαν έξι διαλύματα (σε κάθε πείραμα) με τις εξής συγκεντρώσεις φωσφόρου: 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L και 200mgP/L. Για τη δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκαν αραιώσεις του buffer σύμφωνα με τον νόμο της αραιώσης:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

Όπου:



$C_1$  = η αρχική συγκέντρωση του buffer, 1000 mgP/L

$C_2$  = η επιθυμητή συγκέντρωση φωσφόρου σε κάθε διάλυμα (5, 10, 20, 50, 100, 200 mg/L)

$V_1$  = ο ζητούμενος όγκος από το buffer για να προκύψει η συγκέντρωση  $C_2$

$V_2$  = 0,4 L, αφού κάθε διάλυμα θα έχει όγκο 400 ml.

Λεπτομερέστερα, ο όγκος για κάθε διάλυμα υπολογίζεται ως εξής:

5 mgP/L

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = C_2 * V_2 / C_1 = (5 \text{ mg/L} * 0,4 \text{ L}) / 1000 \text{ mg/L} = 0,002 \text{ L} = 2 \text{ ml}$$

10 mgP/L

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = C_2 * V_2 / C_1 = (10 \text{ mg/L} * 0,4 \text{ L}) / 1000 \text{ mg/L} = 0,004 \text{ L} = 4 \text{ ml}$$

20 mgP/L

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = C_2 * V_2 / C_1 = (20 \text{ mg/L} * 0,4 \text{ L}) / 1000 \text{ mg/L} = 0,008 \text{ L} = 8 \text{ ml}$$

50 mgP/L

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = C_2 * V_2 / C_1 = (50 \text{ mg/L} * 0,4 \text{ L}) / 1000 \text{ mg/L} = 0,020 \text{ L} = 20 \text{ ml}$$

100 mgP/L

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = C_2 * V_2 / C_1 = (100 \text{ mg/L} * 0,4 \text{ L}) / 1000 \text{ mg/L} = 0,040 \text{ L} = 40 \text{ ml}$$

200 mgP/L

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = C_2 * V_2 / C_1 = (200 \text{ mg/L} * 0,4 \text{ L}) / 1000 \text{ mg/L} = 0,080 \text{ L} = 80 \text{ ml}$$

### **3.10 Υπολογισμός συγκεντρώσεων ζεόλιθου για τα υδατικά διαλύματα**

Στα δύο από τα τέσσερα batch πειράματα καθαρών υδατικών διαλυμάτων που διεξήχθησαν η συγκέντρωση του ζεόλιθου ήταν 5g/L, ενώ στα άλλα δύο προστέθηκε η διπλάσια.

Από τον τύπο της συγκέντρωσης μάζας υπολογίστηκε η μάζα του τροποποιημένου ζεόλιθου που προστέθηκε σε κάθε διάλυμα.

Στα πειράματα εκείνα που έπρεπε να έχουν 5g/L ζεόλιθο από τον τύπο της συγκέντρωσης μάζας προκύπτει ότι:

$$C = \frac{m_{\text{ουσίας(g)}}}{V(L)}$$

$$\text{Μζέολιθου} = 5 \text{ g/L} * 0,4 \text{ L} = 2 \text{ g}$$

Στα υπόλοιπα δύο πειράματα που η συγκέντρωση του ζεόλιθου έπρεπε να είναι η διπλάσια η μάζα του ζεόλιθου που προστέθηκε ήταν  $2 * 2 \text{ g} = 4 \text{ g}$ .

### 3.11 Batch πειράματα στραγγιδίων

Τα επόμενα τέσσερα πειράματα που διεξήχθησαν περιείχαν στραγγίδια αφυδάτωσης. Σε κάθε ένα από αυτά τα πειράματα υπήρχαν τέσσερα διαλύματα.

Στα δύο πρώτα πειράματα οι συνθήκες που επικρατούσαν είχαν ως εξής: Σε δύο διαλύματα προστέθηκε ζεόλιθος συγκέντρωσης 5 g/L και στα άλλα δύο ζεόλιθος συγκέντρωσης 10 g/L. Το ένα διάλυμα από τα πρώτα δύο είχε pH=7, ενώ το άλλο διατηρούσε το δικό του. Ομοίως και για τα επόμενα δύο.

Στα επόμενα δύο πειράματα οι συνθήκες που επικρατούσαν είχαν ως εξής: Τέσσερα διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 100 mg/L το καθένα, εκ των οποίων στα δύο προστέθηκε ζεόλιθος συγκέντρωσης 5 g/L και στα άλλα δύο ζεόλιθος συγκέντρωσης 10 g/L. Το ένα διάλυμα από τα δύο πρώτα είχε pH=7, ενώ το άλλο διατηρούσε το δικό του. Ομοίως ισχύει και για τα επόμενα δύο.

#### Ρύθμιση αρχικής συγκέντρωσης φωσφόρου στα 100mg/L

Μετρώντας την αρχική συγκέντρωση των στραγγιδίων προκύπτει να είναι ίση περίπου με 50 mg/L. Απαιτείται επομένως προσθήκη διαλύματος φωσφόρου προκειμένου η συγκέντρωση φωσφόρου στα στραγγίδια να φτάσει τα 100 mg/L.

Έστω:

$C_1$ : η συγκέντρωση των στραγγιδίων αφυδάτωσης, περίπου 50 mg/L

$C_2$ : η συγκέντρωση του buffer των φωσφορικών ίση με 1000 mg/L

$V_1 = V_{\text{ολικό}} - V_2$ , ο όγκος των στραγγιδίων σε L

$V_2$ : ο όγκος του buffer που θα χρησιμοποιηθεί για το συνολικό διάλυμα σε L

$C_{\text{ολικό}}$ : η επιθυμητή συγκέντρωση ίση με 100 mg/L

$V_{\text{ολικό}}$ : ο ολικός όγκος του διαλύματος ίσος με 0,4 L

Ισχύει ότι:

$$C_1 * V_1 + C_2 * V_2 = C_{\text{ολικό}} * V_{\text{ολικό}} \rightarrow C_1 * (V_{\text{ολικό}} - V_2) + C_2 * V_2 = C_{\text{ολικό}} * V_{\text{ολικό}} \rightarrow$$

$$C_1 * V_{\text{ολικό}} - C_1 * V_2 + C_2 * V_2 = C_{\text{ολικό}} * V_{\text{ολικό}} \rightarrow V_2 = \frac{V_{\text{ολικό}} * (C_{\text{ολικό}} - C_1)}{(C_2 - C_1)}$$

Στη συνέχεια, γνωρίζοντας τον ολικό όγκο του διαλύματος και τον όγκο του buffer που θα χρησιμοποιηθεί, υπολογίζεται από τη σχέση  $V_1 = V_{\text{ολικό}} - V_2$  ο όγκος των στραγγιδίων που θα προστεθεί στο ολικό διάλυμα.

## **Δειγματοληψία κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής του πειράματος**

Κατά τη διάρκεια ενός batch πειράματος, τα διαλύματα βρίσκονται υπό ανάδευση πάνω σε πλάκα ανάδευσης και με τη βοήθεια μικρού αναδευτήρα. Συλλέγονται 5 ml διαλύματος με πιπέτα και διηθούνται μέσω ειδικής διάταξης διήθησης, η οποία απαρτίζεται από την αντλία κενού, τη μεμβράνη διαχωρισμού διαλυτού – μη διαλυτού, από ένα corning που συλλέγει το διήθημα και από το φίλτρο πάνω στο οποίο τοποθετείται η μεμβράνη. Το διαλυτό μέρος συλλέγεται στο κάτω μέρος της συσκευής με τη βοήθεια του corning και διατηρείται στο ψυγείο, έως ότου γίνει η μέτρηση του.

### **3.12 Πειράματα στήλης**

Εκτός από τα πειράματα διαλείποντος έργου διεξήχθησαν και δύο πειράματα συνεχούς ροής σε στήλη με μήκος 45 cm, η οποία ήταν συνδεδεμένη μέσω λάστιχου με μία περισταλτική αντλία που ρύθμιζε τη ροή με την οποία περνούσε το διάλυμα μέσα από τη στήλη. Πληρωτικά υλικά από κάτω προς τα πάνω ήταν χαλίκια για ένα πάχος περίπου 2-3 cm, στη συνέχεια ζεόλιθος και στο πάνω μέρος της υπήρχε μια μικρή σήτα, έτσι ώστε να εμποδίζεται η διαφυγή στερεού υλικού. Και στη στήλη τα πειράματα που διεξήχθησαν ακολούθησαν το ίδιο μοτίβο με τα batch στα οποία χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα φωσφορικών. Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής: τροποποίηση του ζεόλιθου με σίδηρο εντός της στήλης, διεξαγωγή του πειράματος με τη χρήση υδατικού διαλύματος φωσφόρου συγκέντρωσης 50 mg/L και έκπλυση της στήλης με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 2 N.

#### **Ρύθμιση παροχής στη στήλη**

Με τη βοήθεια της αντλίας, ενός ογκομετρικού σωλήνα, ενός χρονόμετρου και απιονισμένου νερού που διέρχεται μέσα από τη διάταξη, ρυθμίζεται η παροχή του διαλύματος. Στο πρώτο πείραμα η ροή ρυθμίστηκε στα 1,56 L/hr, ενώ στο επόμενο χρησιμοποιήθηκε η υποτριπλάσια ροή αυτής, ίση με 0,52 L/hr.

#### **Τροποποίηση ζεόλιθου με σίδηρο εντός της στήλης**

Αρχικά γίνεται αραιώση του διαλύματος σιδήρου ferrisol 140 κατά 500 φορές σε διάλυμα όγκου 5L (δηλαδή 10ml ferrisol 140 αραιώνονται σε 5 L νερού). Το διάλυμα τοποθετείται στη διάταξη του πειράματος και εισάγεται μέσα στο δοχείο που το περιέχει, το λάστιχο της εισόδου της στήλης. Συλλέγονται δείγματα σιδήρου ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά το πέρας της τροποποίησης, η στήλη ξεπλένεται από τη περίσσεια σιδήρου για κάποιες ώρες με απιονισμένο νερό.

### Υδατικό διάλυμα φωσφόρου

Από το buffer των 1000 mg/L με κατάλληλη αραιώση (ο νόμος της αραιώσης παρουσιάστηκε ανωτέρω) παρασκευάστηκε ένα διάλυμα όγκου 20 L με συγκέντρωση 50 mg/L. Η παροχή του υδατικού διαλύματος ήταν 1,56 L/hr, συνεπώς χρειάστηκαν περίπου 13 ώρες ώστε να περάσει διαμέσου της στήλης ολόκληρη η ποσότητα του υδατικού διαλύματος. Γινόταν συλλογή δειγμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα από την έξοδο της στήλης με τη βοήθεια corning, ενώ τη δειγματοληψία ακολουθούσε διήθηση και στο τέλος αποθήκευση του διηθημένου δείγματος στο ψυγείο, έως ότου γίνει η μέτρηση του.

### Προσθήκη NaOH συγκέντρωσης 2 N

Παρασκευάστηκε διάλυμα NaOH όγκου 3 L και συγκέντρωσης 2 N ή 2 M, καθώς το σθένος του OH<sup>-</sup> είναι -1. Από τον τύπο της μοριακής συγκέντρωσης ισχύει ότι:

$$C = \frac{n}{V}$$

Προκύπτει ότι  $n = 6 \text{ mol}$ .

Από τον τύπο εύρεσης των moles μιας ουσίας ισχύει ότι:

$$n = \frac{m}{MB}$$

Το μοριακό βάρος του NaOH είναι ίσο με 40 g/mol, επομένως προκύπτει ότι στο διάλυμα θα πρέπει να προστεθεί μάζα NaOH ίση με 240 g.

Το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) διέρχεται διαμέσου της στήλης με την ίδια παροχή με το διάλυμα του φωσφόρου και για όσο χρόνο διήρκεσε η ροή του διαλύματος του φωσφόρου, με τη μόνη διαφορά ότι σε αυτό το στάδιο γίνεται ανακυκλοφορία του διαλύματος του NaOH, δηλαδή τόσο η είσοδος της στήλης όσο και η έξοδος καταλήγουν στο ίδιο δοχείο. Λαμβάνονται δείγματα προς μέτρηση φωσφόρου ανά τακτά χρονικά διαστήματα και διηθούνται στη συσκευή διήθησης.

## 3.13 Αναλυτικές μετρήσεις

### Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH γίνεται με τη βοήθεια ενός ειδικού οργάνου, του pHμέτρου το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρόδιο, βυθισμένο σε διάλυμα χλωριούχου καλίου. Το δείγμα θα πρέπει να αναδεύεται με έναν σχετικά αργό ρυθμό με τη βοήθεια μικρού αναδευτήρα πάνω σε εστία ανάδευσης. Γίνεται αφαίρεση του ηλεκτροδίου από το διάλυμα KCl και ξέπλυμα με

απιονισμένο νερό, στη συνέχεια προσεκτικό στέγνωμα με χαρτί και τοποθέτηση αυτού κάθετα στο διάλυμα και σταθερά, έτσι ώστε να μην ακουμπήσει τον μικρό αναδευτήρα. Αφού σημειωθεί η μέτρηση, το ηλεκτρόδιο αφαιρείται από το διάλυμα, ξεπλένεται, στεγνώνεται με χαρτί προσεκτικά και συνεχίζονται οι μετρήσεις ή αν έχουν τελειώσει, το ηλεκτρόδιο επανατοποθετείται σε διάλυμα KCl.

### **Ρύθμιση pH στο 7**

Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη βοήθεια αραιωμένου διαλύματος θειϊκού οξέος ( $H_2SO_4$ ) και ενός pHμετρου. Έχοντας τα στραγγίδια ή τα υδατικά διαλύματα φωσφόρου υπό ανάδευση σε πλάκα ανάδευσης και με τη βοήθεια μικρού αναδευτήρα, μετράται το pH με τη βοήθεια του pHμέτρου και προστίθεται αργά αραιωμένο διάλυμα θειϊκού οξέος ( $H_2SO_4$ ), έως ότου φτάσει το pH του διαλύματος στο 7.

### **Προσδιορισμός αγωγιμότητας**

Η αγωγιμότητα προσδιορίζεται μέσω του αγωγιμόμετρου, το οποίο περιέχει ένα ηλεκτρόδιο που ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, στεγνώνεται και τοποθετείται κάθετα στο προς μέτρηση διάλυμα (εν προκειμένω στα στραγγίδια). Το αγωγιμόμετρο έχει τρεις κλίμακες μέτρησης, η πρώτη είναι στα  $200\mu S/cm$ , η δεύτερη στα  $2 mS/cm$  και η τρίτη στα  $200 mS/cm$ . Για τα στραγγίδια χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη κλίμακα. Μετά το πέρας της μέτρησης το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται και πάλι, στεγνώνεται και το αγωγιμόμετρο σβήνει.

### **Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών TSS**

Καθ' ότι τα αιωρούμενα στερεά είναι μη διηθήσιμα, θα πρέπει αρχικά να γίνει ο διαχωρισμός τους από τα διαλυτά ή διαλυμένα στερεά τα οποία είναι διηθήσιμα. Για αυτό το λόγο γίνεται αρχικά μία διύλιση με τη βοήθεια φίλτρου. Η πειραματική συσκευή μέτρησης TSS αποτελείται από τον αναλυτικό ζυγό ακριβείας, τον φούρνο των  $103^\circ C$ , φίλτρα GF/C διαμέτρου  $4,7cm$ , συσκευή διήθησης μονή και ξηραντήρα.

Για τον προσδιορισμό των TSS χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα glass fibre filters GF/C. Κατ' αρχάς, το φίλτρο τοποθετείται στον φούρνο των  $550^\circ C$  για 20 min περίπου προκειμένου να απομακρυνθούν τα οργανικά. Στη συνέχεια τοποθετείται για 20 min στον αφυγραντήρα έτσι ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς όμως να τραβήξει υγρασία και εν συνεχεία ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας. Σημειώνεται το βάρος του σε γραμμάρια. Με τη βοήθεια αυτού του φίλτρου και μίας αντλίας κενού, διηθείται ένας μικρός όγκος διαλύματος (στην περίπτωση των στραγγιδίων ο όγκος είναι περίπου 5-20 ml) και στη συνέχεια το φίλτρο με το περιεχόμενο του σε στερεά μεταφέρεται προσεκτικά στον φούρνο των  $103^\circ C$  προκειμένου να γίνει εξάτμιση της υγρασίας που περιέχει.

Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους  $103^\circ C$ . Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες  $CO_2$  μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά.

Το φίλτρο παραμένει για μία ώρα στον φούρνο των  $103^\circ C$  και στη συνέχεια για 20 min στον ξηραντήρα. Στη συνέχεια ζυγίζεται και σημειώνεται το βάρος του.

Έστω ότι το βάρος του φίλτρου πριν τη διήθηση είναι A, μετά τη διήθηση είναι B (και τα δύο σε g) και έστω V ο όγκος του διαλύματος που διηθήθηκε σε ml. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών προκύπτει να είναι ίση με:

$$\text{TSS(mg/L)} = \frac{(B-A) \cdot 1000 \text{ mg}}{V \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$

### Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS

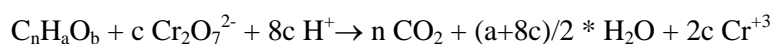
Μετά τη ξήρανση στους 103 °C και τη ζύγιση του, το φίλτρο τοποθετείται ξανά στο φούρνο των 550 °C για 15 min, και στη συνέχεια ξανά στον ξηραντήρα για 20 min και τέλος ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας, έστω με βάρος Γ σε g. Τα VSS υπολογίζονται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{VSS (mg/L)} = \frac{(B-\Gamma) \cdot 1000 \text{ mg}}{V \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$

### Προσδιορισμός ολικού COD

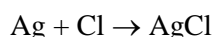
Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Για συγκεντρώσεις COD μεγαλύτερες των 30-50 mg/L θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στα λύματα και προτιμάται συχνά από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), ιδιαίτερα στη περίπτωση τοξικών λυμάτων.

Η μέτρηση του COD που έχει διάρκεια 2 περίπου ώρες, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, και το διχρωμικό ανιόν Cr<sup>+6</sup> (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr<sup>+3</sup> (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι, με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:

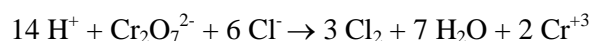


όπου  $c = 2/3 c + a/6 - b/3$

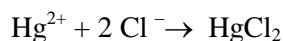
Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD με δύο τρόπους: α) τα χλωριόντα δεσμεύουν τον άργυρο και ελαττώνουν έτσι την καταλυτική δράση του Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



β) τα χλωριόντα οξειδώνονται από το διχρωμικό σε Cl<sub>2</sub>, αυξάνοντας έτσι πλασματικά την τιμή του COD του δείγματος, όπως φαίνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση, 1 mg Cl προκαλεί αύξηση του COD κατά 0.22 mg. Η παρεμβολή αυτή απαλείφεται με την προσθήκη HgSO<sub>4</sub> και την δημιουργία σύμπλοκων HgCl<sub>2</sub> που δεν είναι οξειδώσιμα από το διχρωμικό κάλιο:

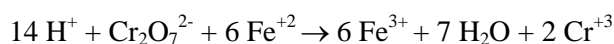


Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η μέτρηση της περισσειας του διχρωμικού καλίου γίνεται είτε φασματογραφικά ή με τιτλοδότηση. Χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός μπορούμε σύμφωνα με τον νόμο των Beer-Lambert να συσχετίσουμε την απορροφητικότητα του δείγματος σε δεδομένο μήκος κύματος (600 nm) με τη συγκέντρωση του COD του δείγματος:

$$\text{Log } I_0/I = A = \alpha \times W \times \text{συγκέντρωση}$$

όπου I : ένταση μονοχρωματικού φωτός (600 nm) που διέρχεται μέσα από το δείγμα  
I<sub>0</sub>: ένταση μονοχρωματικού φωτός (600 nm) που διέρχεται μέσα από απεσταγμένο νερό με αντιδραστήρια (blank)  
A : απορροφητικότητα δείγματος, 0 < A < 2 - 3  
W : μήκος δέσμης φωτός που διέρχεται διαμέσου της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα και ισούται με 1 cm για φασματοφωτόμετρο HachDR 2000  
α : σταθερά για δεδομένο διάλυμα και μήκος κύματος

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς α χρησιμοποιούμε μια σειρά από standards γνωστής συγκέντρωσης. Επίσης αντί της απορροφητικότητας χρησιμοποιείται και η διαπερατότητα ενός δείγματος που ορίζεται ως I/I<sub>0</sub> και παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1. Η δεύτερη μέθοδος μέτρησης συνίσταται στο προσδιορισμό της περισσειας του διχρωμικού καλίου με τιτλοδότηση με θειϊκό αμμωνιούχο υποσίδηρο, 0.25 N, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Το τέλος της τιτλοδότησης ανιχνεύεται εύκολα με την προσθήκη ferroin δείκτη που γίνεται έντονα κόκκινο παρουσία Fe<sup>+2</sup>.

Για τη μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου χρησιμοποιείται μία συσκευή χώνευσης φιαλιδίων, ειδικά φιαλίδια για COD των 10ml και φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000. Τα φιαλίδια του COD περιέχουν τα αντιδραστήρια που είναι το standard διχρωμικό κάλιο 0.1N, πυκνό θειϊκό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και θειϊκό υδράργυρο HgSO<sub>4</sub>. Αφού πρώτα γίνει η απαραίτητη αραίωση των στραγγιδίων με απιονισμένο νερό, στη συνέχεια προστίθενται 2 ml δείγματος σε φιαλίδιο που περιέχει τα αντιδραστήρια και το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή χώνευσης για 2 ώρες. Εν συνεχεία τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν για περίπου 20 min και ύστερα τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ίσο με 600 nm. Το φασματοφωτόμετρο δίνει τη συγκέντρωση του COD σε mg/L, η οποία πρέπει στο τέλος να πολλαπλασιαστεί με την αραίωση που έγινε στο δείγμα αρχικά.

### Προσδιορισμός διαλυτού COD

Πρόκειται για την ίδια ακριβώς διαδικασία με τον προσδιορισμό του ολικού COD με τη μόνη διαφορά ότι πριν την αραίωση του δείγματος, πρέπει να γίνει διήθηση αυτού σε συσκευή

διήθησης με τη βοήθεια αντλίας κενού και διαμέσου μεμβράνης Whatman 0.45 μm. Το COD μετράται στο συλλεγόμενο διήθημα.

### Προσδιορισμός ολικού Kjeldahl αζώτου TKN και αμμωνιακού αζώτου, NH<sub>4</sub>-N

Η μέθοδος ανάλυσης αζώτου κατά Kjeldahl χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των αζωτούχων ενώσεων που περιέχουν άζωτο με αριθμό οξείδωσης -III. Οι αζωτούχες αυτές ενώσεις διακρίνονται σε αμμωνιακό άζωτο, ουρία και οργανικό άζωτο. Η ουρία στο υδάτινο περιβάλλον είναι μια ιδιαίτερα ασταθής ένωση, καθώς υδρολύεται άμεσα από ένζυμα σε αμμωνία. Συνεπώς οι επικρατέστερες αζωτούχες ενώσεις που απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον και περιλαμβάνονται στο ολικό Kjeldahl άζωτο είναι η αμμωνία και το οργανικό άζωτο που περιλαμβάνεται στα κόπρανα και σε άλλες πρωτεϊνούχες ενώσεις.

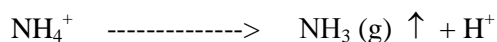
Η μέθοδος Kjeldahl εκτελείται σε δύο στάδια: α) στάδιο χώνευσης του οργανικού αζώτου και β) στάδιο απόσταξης του αμμωνιακού αζώτου. Η μέθοδος αποσκοπεί στη μετατροπή όλου του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο (στάδιο χώνευσης), στην αφαίρεση του αμμωνιακού αζώτου από το δείγμα με απόσταξη, και στη συνέχεια μέτρηση της συνολικής ποσότητας της εκλυόμενης αμμωνίας που αντιπροσωπεύει το σύνολο του αζώτου με αριθμό οξείδωσης -III.

Κατά το πρώτο στάδιο, το δείγμα υπόκειται σε χώνευση στους 350-370°C παρουσία πυκνού θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και θειικού υδράργυρου (HgSO<sub>4</sub>). Η παρουσία του θειικού υδράργυρου που δρα ως καταλύτης αυξάνει σημαντικά το βαθμό οξείδωσης της οργανικής ύλης και αν και είναι ιδιαίτερα τοξικός, προτιμάται άλλων εναλλακτικών χημικών αντιδραστηρίων όπως χαλκού ή σελήνιου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η οργανική ύλη οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, ενώ το οργανικό άζωτο υδρολύεται σε αμμωνιακό άζωτο που δεσμεύεται στο διάλυμα με τη μορφή ιζήματος θειικού αμμωνίου. Σύμφωνα με την κατωτέρω χημική αντίδραση, λόγω των ιδιαίτερα όξινων συνθηκών κατά τη φάση της χώνευσης όλη η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίου που είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κίνδυνος διαφυγής αμμωνιακού αζώτου με την μορφή αέριας αμμωνίας:

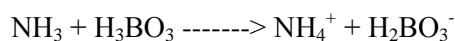


Στην συνέχεια, αφού ολοκληρωθεί η μετατροπή όλου του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο, η αμμωνία αφαιρείται από το διάλυμα με απόσταξη. Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με τη διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες, ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:

Θερμότητα



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση, η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων υδρογόνου) και συνεπώς την μείωση του pH και πιθανόν τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για την διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9.5 προστίθεται διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση:

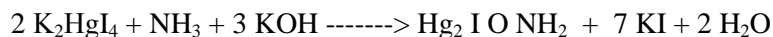


Σε αυτή την φάση έχει ολοκληρωθεί η μέθοδος Kjeldahl, καθώς όλο το οργανικό και αμμωνιακό άζωτο έχει απομακρυνθεί από το δείγμα και έχει συλλεχθεί σε διάλυμα βορικού



οξέος. Μετά το πέρας της μεθόδου μπορεί να εφαρμοσθεί οποιαδήποτε μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου (Standard Methods).

Στη συνέχεια, η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου μετράται σύμφωνα με την μέθοδο Nessler. Μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφεκίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



καφε-κίτρινο

Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης αμμωνίας, με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα. Η ποσότητα αυτή αντιπροσωπεύει το οργανικό και το αμμωνιακό άζωτο που περιέχεται στο αρχικό δείγμα και συμβολίζεται ως TKN (Total Kjeldahl Nitrogen). Στη περίπτωση που θα θέλαμε να προσδιορίσουμε μόνο την ποσότητα του οργανικού αζώτου στο δείγμα, τότε συνήθως προσδιορίζουμε με απόσταξη το αμμωνιακό άζωτο του δείγματος χωρίς χώνευση. Το οργανικό άζωτο προκύπτει ως η διαφορά ολικού Kjeldahl αζώτου μείον το αμμωνιακό άζωτο.

Συχνά δείγματα που δεν έχουν υποστεί απόσταξη και περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις μαγνησίου και ασβεστίου αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler και δημιουργούν θολότητα που εμποδίζει την ακριβή μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων προσθέτουμε 1-2 σταγόνες Rochelle salt ή EDTA που δεσμεύουν την σκληρότητα και δεν επιτρέπουν την δημιουργία ιζημάτων.

Για τη μέτρηση του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl και της αμμωνίας χρησιμοποιήθηκε συσκευή χώνευσης οργανικού αζώτου, τύπου BUCHI K-424, συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI 324 και φιάλες απόσταξης και χώνευσης αζώτου, χωρητικότητας 300 ml. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των διεργασιών ήταν ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος, διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου κανονικότητας 6N, το αντιδραστήριο χώνευσης το οποίο περιείχε 134 g θειϊκού καλίου, 200 ml πυκνού θειϊκού οξέος και 2g οξειδίου του υδραργύρου ανά λίτρο απιονισμένου νερού, διάλυμα πυκνού NaOH και Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, κανονικότητας 12,5 N, Rochelle salt και αντιδραστήρια Nessler.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

10ml από πυκνό θειϊκό οξύ και 1,25 ml διάλυμα οξειδίου του υδραργύρου προστίθενται στο δείγμα, το οποίο στη συνέχεια τοποθετείται στον απαγωγό για χώνευση. Αφού ολοκληρωθεί η χώνευση και καθαρίσει το χρώμα του δείγματος, προστίθεται με προσοχή διάλυμα καυστικού νατρίου 12,5 N. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή απόσταξης μαζί με 2-3 σταγόνες NaOH για να γίνει το διάλυμα βασικό και αποστάζονται περίπου 200 ml δείγματος σε διάλυμα βορικού οξέος. Στη συνέχεια το δείγμα αραιώνεται στα 50ml. Σε 50 ml διαλύματος προσθέτουμε 2 ml Nessler, ενώ αν το δείγμα είναι λιγάκι θολό τότε πριν την προσθήκη Nessler προστίθεται μία σταγόνα Rochelle salt. Το δείγμα αναδεύεται με το Nessler και αφήνεται σε ηρεμία για 10 min. Ακολουθεί η μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 425 nm. Στο φασματοφωτόμετρο μετράται επίσης και το blank, το οποίο είναι απιονισμένο νερό με 2 ml Nessler. Έχοντας μετρήσει επίσης με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα τον ακριβή όγκο του δείγματος που προέκυψε από την απόσταξη, προκύπτει ότι η συγκέντρωση της αμμωνίας στο δείγμα είναι:

$$\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg/L}) = y * \text{αραιώση} * V_{\text{αποστάγματος}} / V_{\text{αρχικό}}$$

Όπου:

- y είναι η καμπύλη που χρησιμοποιείται για την μετατροπή του abs που δίνει το φασματοφωτόμετρο σε mg/L

- Η αραιώση είναι η αραιώση που γίνεται στο δείγμα, για παράδειγμα αν 10ml του δείγματος αραιωθούν σε σφαιρική φιάλη των 50ml , τότε η αραιώση είναι 50/10=5
- Οι όγκοι του αποστάγματος και του αρχικού δείγματος είναι γνωστοί

Αν σκοπός είναι η μέτρηση της αμμωνίας και όχι του ολικού αζώτου που περιέχεται στα στραγγίδια τότε ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία χωρίς τη χώνευση. Δηλαδή, κατά την μέτρηση της αμμωνίας γίνεται μόνο απόσταξη.

### Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου, TP και ορθοφωσφορικών

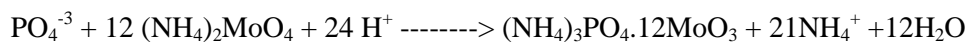
Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά. Ο φωσφόρος στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σαν ανόργανος σε ορθοφωσφορικές ρίζες ( $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ ) και πολυφωσφορικές αλυσίδες που αποτελούν συνήθως το 90-100% του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες όπως νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια, τα φωσφατίδια που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών.

Ο προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτεί πρώτα την υδρόλυσή τους σε ορθοφωσφορικά. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικό φωσφόρο) γίνεται σε δύο στάδια: α) στάδιο χώνευσης του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών με στόχο τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες και β) προσδιορισμός του συνόλου του φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ).

Η ποσότητα του οργανικού φωσφόρου μπορεί να προσδιορισθεί στα περισσότερα δείγματα που δεν αναμένουμε χημική κατακρήμνιση φωσφόρου ως η διαφορά του ολικού φωσφόρου ενός δείγματος χωρίς διήθηση μείον τη συγκέντρωση ολικού φωσφόρου του ίδιου δείγματος αφού υποστεί διήθηση μέσω φίλτρων τύπου μεμβράνης (0.45 μm).

Κατά το πρώτο στάδιο, το δείγμα υπόκειται σε βρασμό παρουσία θειϊκού οξέος και ενός καταλύτου (ammonium persulfate). Κάτω από αυτές τις συνθήκες η οργανική ύλη οξειδώνεται σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , ενώ ο φωσφόρος που περιέχεται στην οργανική ύλη και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται σε ορθοφωσφορικά.

Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl ttrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0.1 – 1.0 mgP/L. Ο προσδιορισμός του ολικού P γίνεται φασματογραφικά σε μήκος κύματος 890 nm.

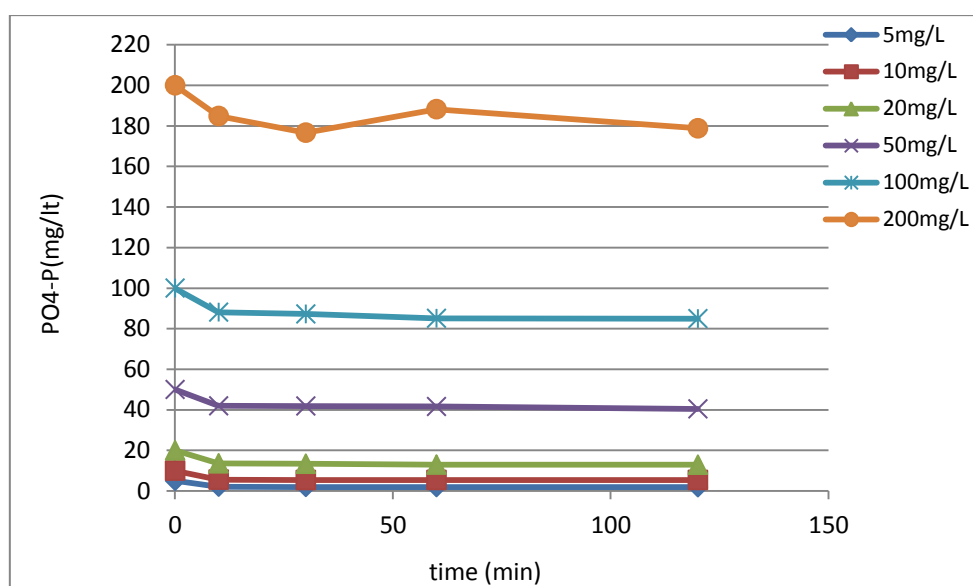
Για τον προσδιορισμό τόσο του ολικού φωσφόρου, όσο και των φωσφορικών ριζών απαιτούνται πλάκες θέρμανσης δειγμάτων, κωνικές φιάλες όγκου 125ml, συσκευή διήθησης μονή, φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός και στρωματικά φίλτρα GF/C. Για την χώνευση χρησιμοποιείται πυκνό οξύ κανονικότητας περίπου 11N, ammonium persulfate και διάλυμα καυστικού νατρίου κανονικότητας 1N, ενώ για τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος χρησιμοποιείταιθειικό οξύ 5N, potassium antimonyl tetratrate ( $1.3715\text{g K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} / 500 \text{ ml}$  νερού απιονισμένου), ammonium molybdate ( $20 \text{ g (NH}_4\text{)}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 500 \text{ ml}$  νερού απιονισμένου) και ασκορβικό οξύ ( $1.76 \text{ g ascorbic acid}$  σε  $100 \text{ ml}$  νερού απιονισμένου). Τα αντιδραστήρια αυτά αναμιγνύονται σύμφωνα με την εξής αναλογία:  $50 \text{ ml NH}_4\text{SO}_4$ ,  $5 \text{ ml potassium antimonyl tetratrate}$ ,  $15 \text{ ml ammonium molybdate}$  και  $30 \text{ ml}$  ασκορβικό οξύ. Στη συνέχεια, δείγμα κατάλληλου όγκου αραιώνεται στα  $50 \text{ ml}$  σε κωνική φιάλη των  $125 \text{ ml}$ . Προστίθεταιθειικό οξύ και περίπου  $0.4 \text{ g ammonium persulfate}$ . Το δείγμα αφήνεται να βράσει μέχρι να μείνουν στη φιάλη  $10 - 15 \text{ ml}$  δείγματος. Στη συνέχεια το αφήνεται να κρυώσει και προστίθενται περίπου  $20 - 30 \text{ ml}$  απιονισμένου νερού και μία σταγόνα φαινολοφθαλεΐνης. Εν συνεχεία, προστίθεται με προσοχή ποσότητα  $\text{NaOH}$ , έως ότου το διάλυμα πάρει μια ροζ απόχρωση. Το διάλυμα αραιώνεται, ώστε να υπάρχει μια συνολική ποσότητα  $100 \text{ ml}$ . Τη διαδικασία της χώνευσης ακολουθεί η διαδικασία προσδιορισμού ορθοφωσφορικών. Δείγμα κατάλληλου όγκου αραιώνεται στα  $50 \text{ ml}$  ώστε η τελική συγκέντρωση φωσφορικών  $\text{PO}_4\text{-P}$  να κυμαίνεται  $0.1 - 1 \text{ mg/L}$ , όπου αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας – συγκέντρωσης P. Στη συνέχεια, προστίθενται  $8 \text{ ml}$  από τα ανάμικτα αντιδραστήρια και το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία για  $10 \text{ min}$  μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του, αλλά όχι παραπάνω από  $30 \text{ min}$ . Ακολουθεί η μέτρηση της απορροφητικότητας του δείγματος στα  $890 \text{ nm}$  με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου. Παράλληλα με τα δείγματα μετράται και ένα τυφλό (blank), το οποίο περιέχει απιονισμένο νερό και τα ανάμικτα αντιδραστήρια.

## Κεφάλαιο 4: Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

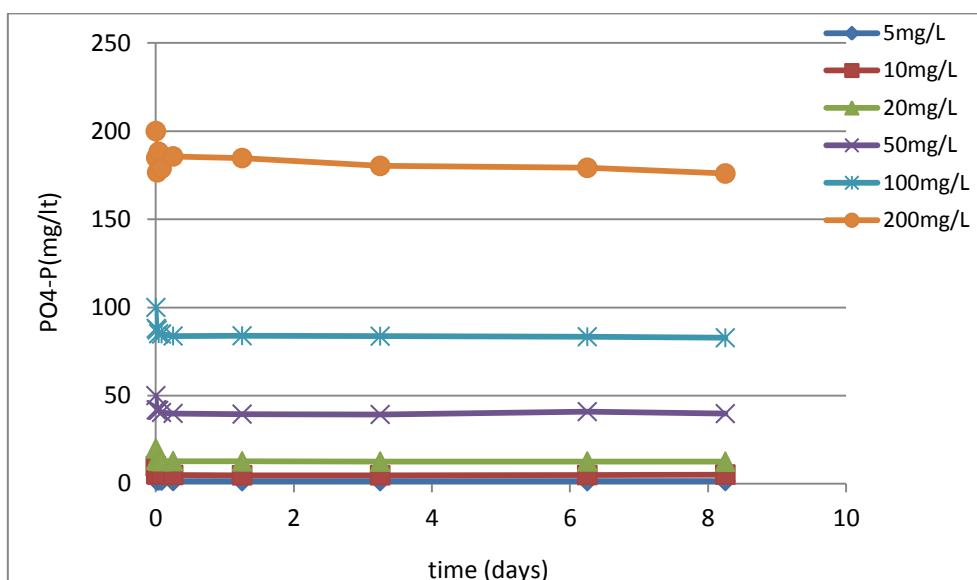
Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκαν συνολικά 10 πειράματα

### 4.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών για μάζα προσροφητή Fe-Z 5g/L

Το 1<sup>ο</sup> και το 2<sup>ο</sup> αφορούν στη προσθήκη χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου (Fe-Z) συγκέντρωσης 5g/L σε υδατικά διαλύματα φωσφόρου διαφορετικής συγκέντρωσης (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L) και με ρυθμισμένο το αρχικό pH των διαλυμάτων στο 7. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων φωσφόρου και του pH που προκύπτουν από τα δύο πειράματα, καθώς το ένα είναι η επανάληψη του άλλου.



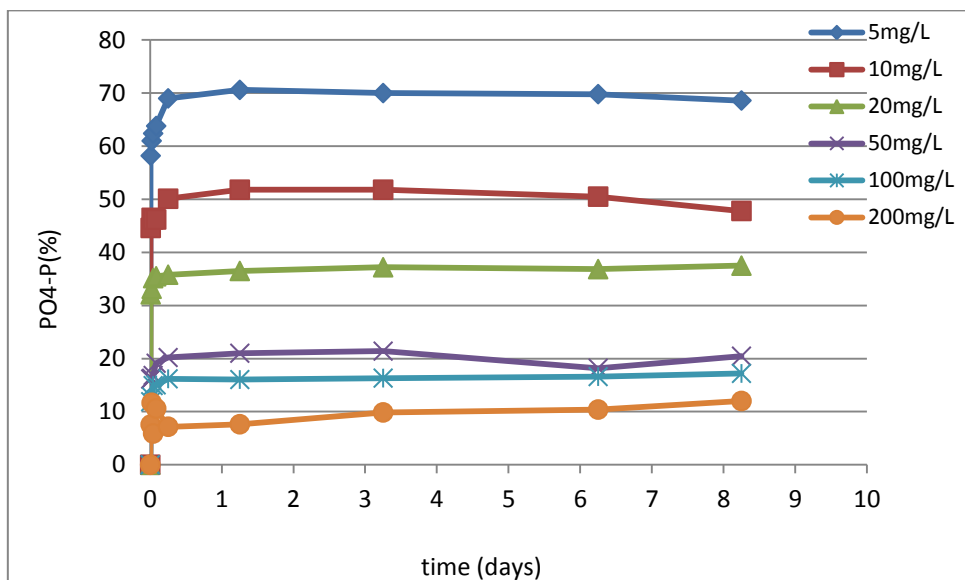
**Διάγραμμα 1:** Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων για τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος



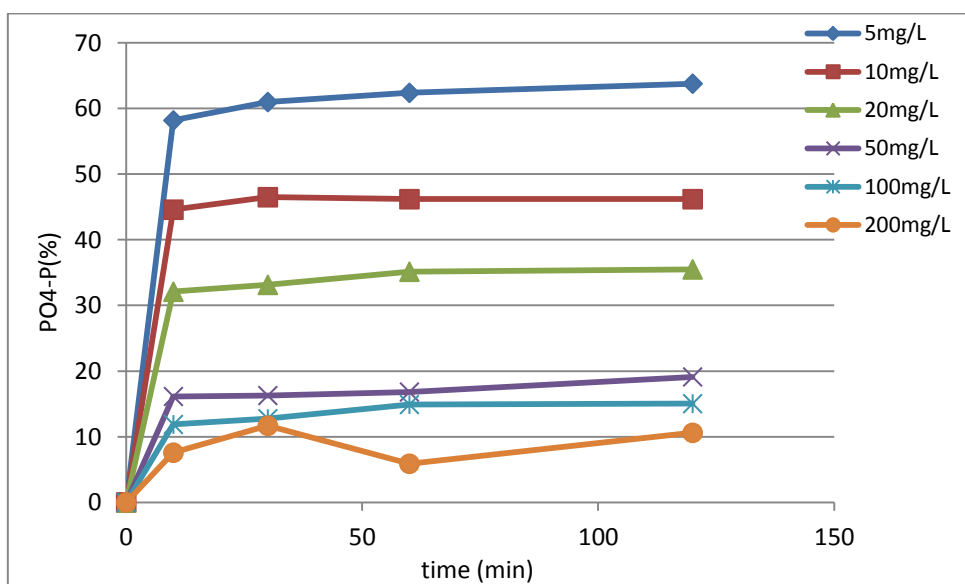
**Διάγραμμα 2:** Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων

Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η άμεση μείωση των φωσφορικών ιόντων σε όλα τα διαλύματα στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ στη συνέχεια και ειδικά μετά τις δύο πρώτες ώρες του πειράματος (διάγραμμα 2), παρατηρείται ότι έχει επέλθει ισορροπία σε κάθε διάλυμα. Εξαιρέση αποτελεί το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων (200 mg/L), στο οποίο ως και το πέρας του πειράματος, τα φωσφορικά ιόντα συνεχίζουν να μειώνονται, αν και ελάχιστα. Επομένως, πρώτη σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τα διαγράμματα 1 και 2 είναι ότι υπάρχει σημαντική μεταφορά των φωσφορικών ιόντων από την υγρή στη στερεή φάση. Θα πρέπει εδώ επίσης να γίνει μια σημαντική επισήμανση καθώς, παρά το γεγονός ότι δεν είναι ευκρινές στο διάγραμμα 1, η μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα είναι πιο έντονη, όσο πιο μικρή είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων του διαλύματος. Αυτό είναι λογικό, καθώς η ίδια μάζα προσροφητή (Fe-Z) χρησιμοποιείται για τη ρόφηση μικρότερης ποσότητας ροφούμενης ουσίας.

Γενικά, οι κινητικές των πειραμάτων δείχνουν ότι ο μηχανισμός της απομάκρυνσης δεν φαίνεται να είναι η ιοντοεναλλαγή των φωσφορικών ιόντων με τα ιόντα του ζεόλιθου, αλλά η χημική ρόφηση. Η ιοντοεναλλαγή των ιόντων του διαλύματος στους μεσοπόρους και τους μικροπόρους του ζεόλιθου είναι μια διεργασία η οποία είναι αργή και απαιτεί ώρες ή και μέρες για την πραγματοποίησή της. Αντίθετα, η χημική ρόφηση με τη δημιουργία χημικών δεσμών στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου είναι μία πολύ γρήγορη διεργασία, η οποία συνήθως απαιτεί λίγα λεπτά.



**Διάγραμμα 3:** Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων



**Διάγραμμα 4:** Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

Η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων γίνεται άμεσα από τον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4. Το μεγαλύτερο ποσοστό της απομάκρυνσης παρατηρείται στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης είναι ελάχιστο.

Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση 5 mgPO<sub>4</sub>-P/L, τα φωσφορικά του διαλύματος μειώνονται κατά 58,2%, ενώ μέχρι και τις δύο πρώτες ώρες συνεχίζει να υφίσταται μία ελαφρά μείωση. Από το τέλος της 1<sup>ης</sup> έως και την 8<sup>η</sup> ημέρα, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων του διαλύματος παραμένει σχεδόν σταθερή, γεγονός που δηλώνει ότι στο διάλυμα έχει

επέλθει ισορροπία ήδη από την 1<sup>η</sup> ημέρα. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών είναι 68,6%.

Για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων 10 mgPO<sub>4</sub>-P/L παρατηρείται άμεση μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στα πρώτα 10 min της διεξαγωγής του πειράματος της τάξης του 44,6%. Μετά τις δύο ώρες παρατηρείται μία ακόμα μικρή μείωση στη συγκέντρωση των φωσφορικών, ενώ στη συνέχεια επέρχεται ισορροπία στο διάλυμα. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών είναι 47,8%.

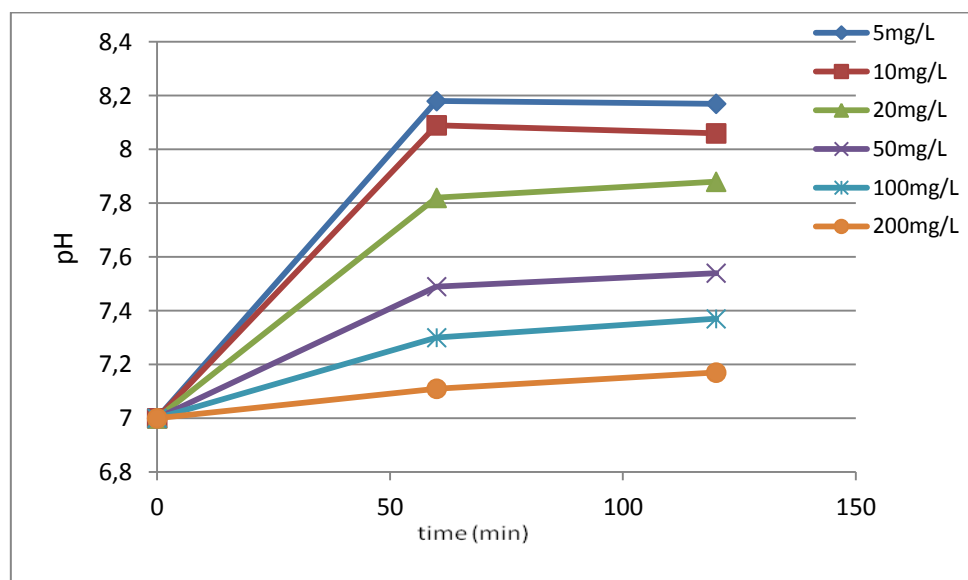
Για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων 20 mgPO<sub>4</sub>-P/L παρατηρείται άμεση μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών σε ποσοστό 32,1% στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωση παραμένει σχετικά σταθερή (πολύ μικρή μείωση με το πέρασμα του χρόνου). Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών για αυτό το διάλυμα είναι 37,5%.

Στην περίπτωση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mgPO<sub>4</sub>-P/L φαίνεται αρχική μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών κατά 16,1%. Μετά τις δύο ώρες παρατηρείται μία δεύτερη μικρή μείωση (της τάξης του 0,5mg/L) και στη συνέχεια η συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα παραμένει ουσιαστικά σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων για αυτό το διάλυμα είναι 20,46%.

Στην περίπτωση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 100 mgPO<sub>4</sub>-P/L φαίνεται η αρχική πτώση των φωσφορικών η οποία είναι σε ποσοστό 12% στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ μετά τις δύο πρώτες ώρες το σύστημα παρουσιάζει αμελητέες μεταβολές. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών για αυτό το διάλυμα είναι 17,2%.

Τέλος, στο διάλυμα συγκέντρωσης 200 mgPO<sub>4</sub>-P/L παρατηρείται αρχική πτώση της συγκέντρωσης των φωσφορικών κατά ένα μικρό ποσοστό 7,5%, ενώ στη συνέχεια και ως τις δύο πρώτες ώρες παρατηρούνται αυξομειώσεις της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο διάλυμα. Μετά τις δύο ώρες και ως το τέλος του πειράματος, η συγκέντρωση του φωσφόρου παρουσιάζει μία μικρή αλλά υπαρκτή μείωση. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών για αυτό το διάλυμα είναι 12%.

Παράλληλα με τη συγκέντρωση φωσφορικών, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε και το pH με τα αποτελέσματα του να φαίνονται στα ακόλουθα διαγράμματα.



**Διάγραμμα 5:** Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

Στο διάγραμμα 5 παρατηρείται έντονη αύξηση του pH μία ώρα μετά την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου για όλα τα υδατικά διαλύματα φωσφορικών.

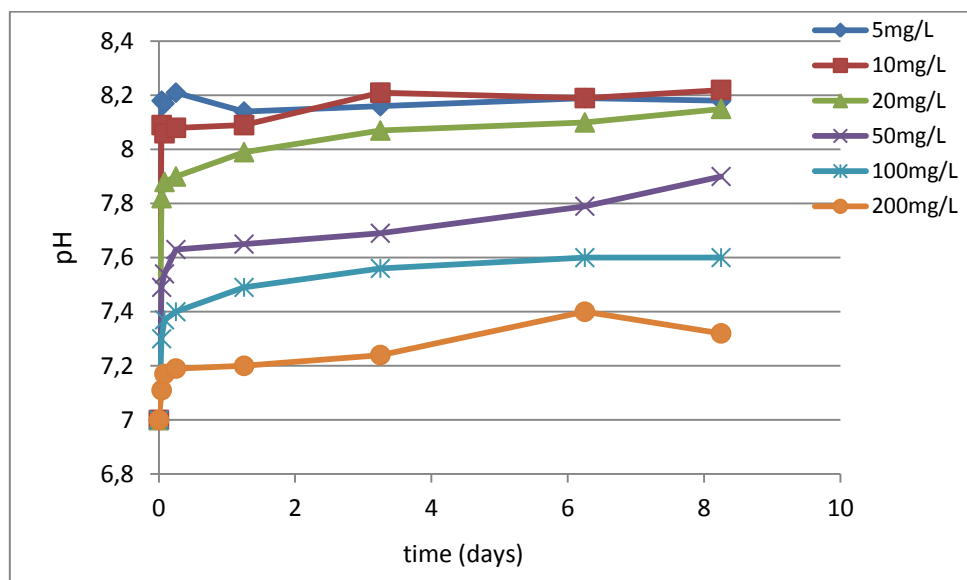
Συγκεκριμένα, για το διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 5mg/L φαίνεται ότι παρά το γεγονός ότι το pH ήταν αρχικά ρυθμισμένο με τη χρήση αραιωμένου θειϊκού οξέος στο 7, η προσθήκη ζεόλιθου το αύξησε σημαντικά από το 7 στο 8,18. ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος το pH κυμαίνεται σε τιμές γύρω από το 8,18. Θα μπορούσαμε δηλαδή να θεωρήσουμε ότι το pH είναι σταθερό κατά τη διεξαγωγή του πειράματος με μία τιμή περίπου στο 8,17-8,18.

Στο διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων ίσης με 10 mgPO<sub>4</sub>-P/L παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος με την προσθήκη του ζεόλιθου από το 7 μεταβαίνει στο 8,09, ενώ κατά τη διάρκεια του πειράματος συνεχίζει να υφίσταται μία μικρή αύξηση του pH έως το 8,22.

Στο διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 20 mgPO<sub>4</sub>-P/L φαίνεται ότι το αρχικό pH του διαλύματος από το 7 αυξάνεται ως το 7,82 με την προσθήκη του ζεόλιθου και η αύξηση αυτή συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, έως και το τέλος του, που η τιμή του φτάνει το 8,15. Ωστόσο, οι μεταβολές είναι μικρές.

Στο διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων ίση με 50 mgPO<sub>4</sub>-P/L παρατηρείται, όπως και στα προηγούμενα διαλύματα, αύξηση του αρχικού pH του διαλύματος, λόγω της προσθήκης του Fe-Z όπως και μικρή αύξηση κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Στο διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 100 mgPO<sub>4</sub>-P/L παρατηρείται ότι το αρχικό pH του διαλύματος από το 7 φτάνει στο 7,49 ενώ επίσης υπάρχει και μία μικρή αύξηση της παραμέτρου μέχρι και το πέρας του πειράματος. Παρομοίως ισχύει και για το διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων 200 mgPO<sub>4</sub>-P/L.



**Διάγραμμα 6:** Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων

Στο διάγραμμα 6, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και των έξι διαλυμάτων συναρτήσει του χρόνου, διαπιστώνεται ότι σε όλα τα διαλύματα (στα οποία είχε ρυθμιστεί το αρχικό τους pH στο 7), το pH βρίσκεται με την προσθήκη του ζεόλιθου αυξημένο από 0,1



έως και 1,2. Επίσης, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, το pH όλων των διαλυμάτων αυξάνεται διαρκώς ή παραμένει σταθερό. Σωστό είναι να σημειωθεί εδώ πως δεν πρόκειται γενικά για μεγάλη αύξηση παρά για μια μεταβολή κατά 0,2 έως 0,5. Επίσης, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μέσα στο διάλυμα, τόσο πιο αυξημένο είναι το αρχικό pH του διαλύματος μετά την προσθήκη ζεόλιθου. Γενικά, ο φυσικός ζεόλιθος έχει την τάση να εξισορροπεί το pH, ιδιαίτερα όταν το pH του διαλύματος είναι πολύ όξινο ή βασικό. Ωστόσο, στα συγκεκριμένα πειράματα ο ζεόλιθος έχει τροποποιηθεί χημικά και επομένως περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου στη δομή του.

Η μεταβολή του pH εξαρτάται από το είδος των συμπλόκων σιδήρου-φωσφορικών που σχηματίζονται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του ζεόλιθου. Υπάρχουν σύμπλοκα που όταν σχηματίζονται απελευθερώνουν υδρογονοκατιόντα ( $H^+$ ), μειώνοντας με αυτό τον τρόπο το pH και άλλα σύμπλοκα που όταν δημιουργούνται απελευθερώνουν υδροξύλια ( $OH^-$ ) αυξάνοντας το pH του διαλύματος. Καθώς στα συγκεκριμένα πειράματα οι μεταβολές του pH ήταν μικρές (αλλά αυξητικές) δεν μπορεί να αποκλείσει κανείς κανένα από τα δύο.

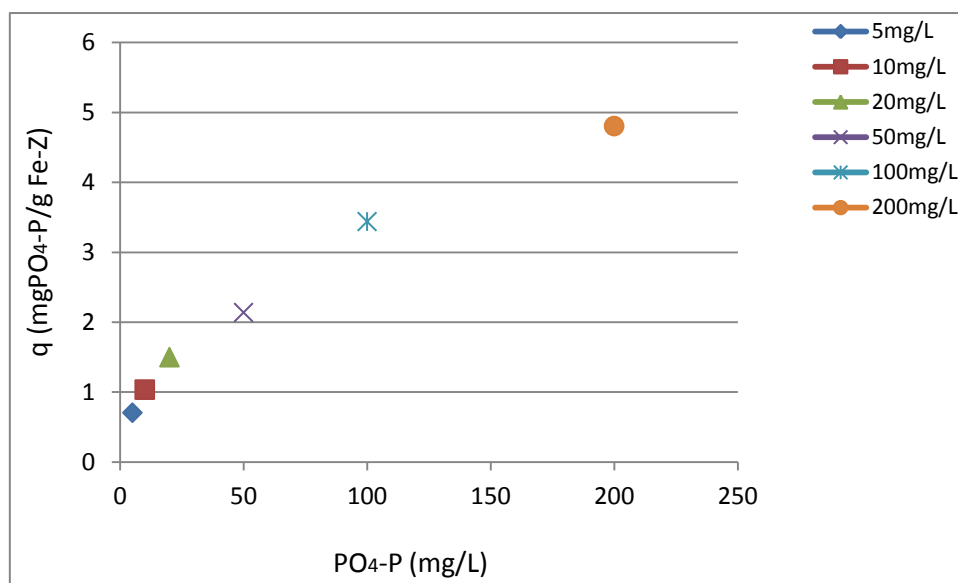
**Πίνακας 3:** Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας  $q$  ( $mg PO_4\text{-P/g Fe-Z}$ ) του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου με την πάροδο του χρόνου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων

5mg/L		10mg/L		20 mg/L	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	$q$ (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	$q$ (mgP/gFe-Z)
10	0,582	10	0,892	10	1,284
30	0,61	30	0,93	30	1,326
60	0,624	60	0,924	60	1,406
120	0,638	120	0,924	120	1,42
360	0,69	360	1,002	360	1,432
1800	0,706	1800	1,036	1800	1,46
4680	0,7	4680	1,036	4680	1,488
9000	0,698	9000	1,01	9000	1,474
11880	0,686	11880	0,956	11880	1,5

50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	$q$ (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	$q$ (mgP/gFe-Z)
10	1,614	10	2,376	10	3,028
30	1,628	30	2,552	30	4,67
60	1,682	60	2,982	60	2,354
120	1,912	120	3,01	120	4,24
360	2,02	360	3,238	360	2,866
1800	2,1	1800	3,21	1800	3,054
4680	2,14	4680	3,264	4680	3,944
9000	1,818	9000	3,32	9000	4,16
11880	2,046	11880	3,44	11880	4,806

Στον πίνακα 3 δίνεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας του Fe-Z με το χρόνο για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών (5-200 mgPO<sub>4</sub>-P/L). Όπως είναι αναμενόμενο, η προσροφητική ικανότητα αυξάνει με την πάροδο του χρόνου ώσπου να φτάσει σε μία σχετικά σταθερή τιμή που είναι αυτή της ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής μάζας. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που παρατηρήθηκε ήταν 4,8 mgPO<sub>4</sub>-P/gFe-Z μετά από 8 ημέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για την επεξεργασία αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων 200 mgPO<sub>4</sub>-P/L, ενώ η χαμηλότερη σε συνθήκες ισορροπίας για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 5 mgPO<sub>4</sub>-P/L, ήταν ίση με 0,7 mgPO<sub>4</sub>-P/gFe-Z.



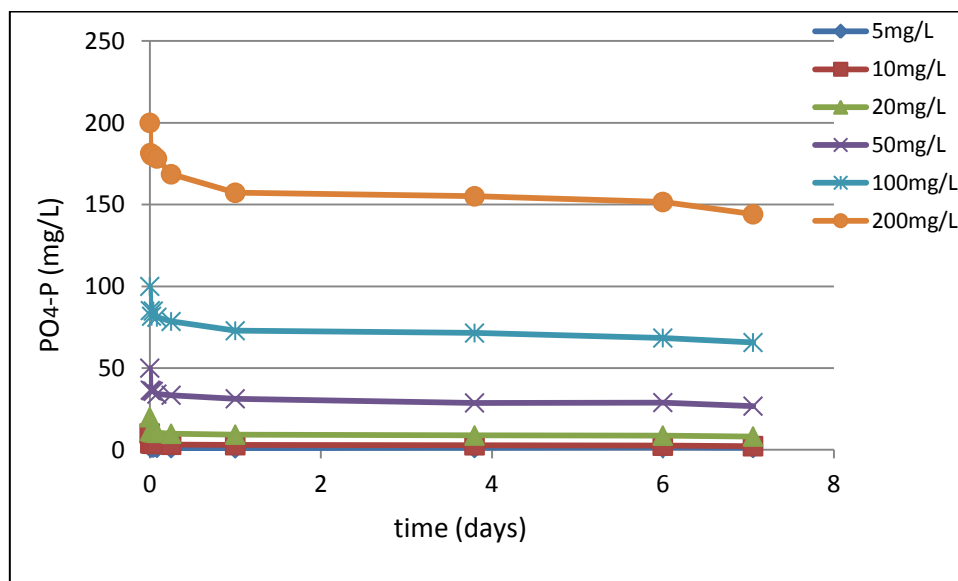
**Διάγραμμα 7:** Μέγιστο q συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων για κάθε διάλυμα

Στο διάγραμμα 7 παρατηρείται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών του διαλύματος αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Η τελευταία επηρεάζεται από την αναλογία διαθέσιμων ιόντων προς απορρόφηση προς τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Όταν η αναλογία αυτή είναι υψηλή (πολλά ιόντα για λίγες θέσεις προσρόφησης), τότε η απόδοση του υλικού προσρόφησης είναι υψηλή. Αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των φωσφορικών είναι υψηλή. Αντίθετα, στις χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών, ο λόγος των διαθέσιμων ιόντων για προσρόφηση/ μάζα προσροφητή είναι χαμηλότερος, με αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα να είναι χαμηλότερη.

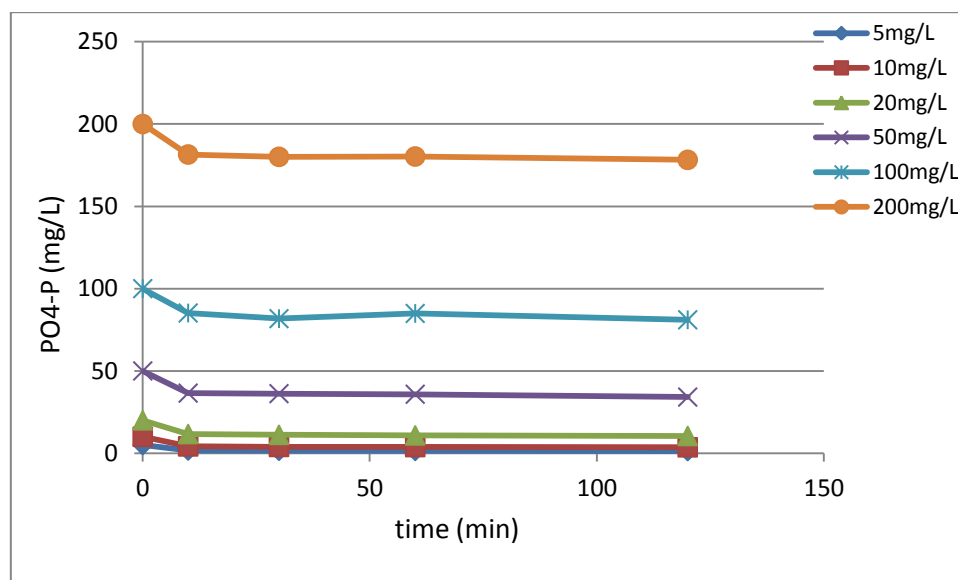
#### 4.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών για μάζα προσροφητή Fe-Z 10g/L

Στα επόμενα δύο πειράματα (3&4) υπήρξαν ακριβώς οι ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα, δηλαδή έγινε προσθήκη ζεόλιθου σε υδατικά διαλύματα φωσφόρου έξι διαφορετικών συγκεντρώσεων, 5, 10, 20, 50, 100 και 200mg/L με ρυθμισμένο το αρχικό pH των διαλυμάτων στο 7 και με τη μόνη διαφορά ότι σε αυτά τα πειράματα η συγκέντρωση του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου (Fe-Z) που προστέθηκε ήταν η διπλάσια της προηγούμενης,

δηλαδή 10 g/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων φωσφόρου και του pH που προκύπτουν από τα δύο πειράματα, καθώς το ένα είναι η επανάληψη του άλλου.



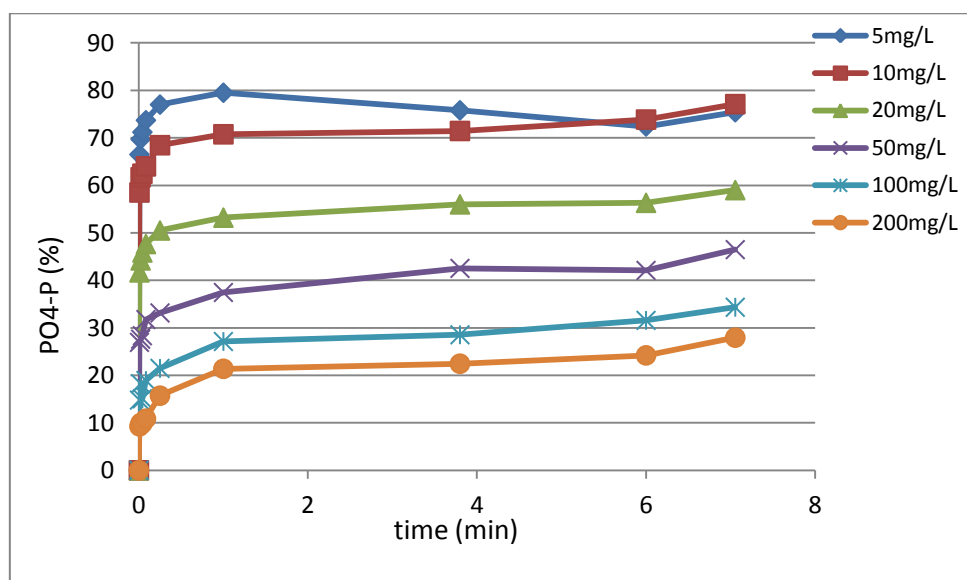
**Διάγραμμα 8:** Συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων



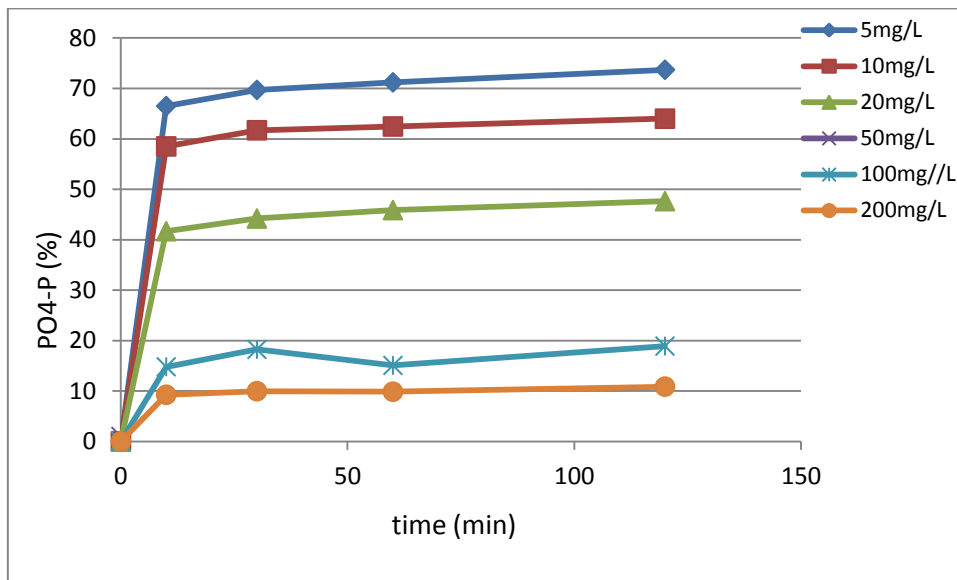
**Διάγραμμα 9:** Συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων για τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

Στα διαγράμματα 9 και 10 όπου φαίνεται η πτώση του φωσφόρου για όλα τα διαλύματα του πειράματος παρατηρείται ότι, εκτός από το υδατικό διάλυμα των 5 mg/L, όπου επέρχεται η ισορροπία ήδη από τη 2<sup>η</sup> ημέρα, σε όλα τα υπόλοιπα διαλύματα φωσφορικών η πτώση των φωσφορικών ιόντων συνεχίζεται μέχρι και το τέλος του πειράματος που διήρκεσε συνολικά μία εβδομάδα. Επίσης, κάτι που δεν είναι ιδιαίτερα ευκρινές αλλά διαπιστώνεται εύκολα από τα ποσοστά απομάκρυνσης φωσφόρου που θα αναφερθούν αργότερα, είναι ότι όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών, τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό απομάκρυνσης τους από την ίδια συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου (10g/L). Και από αυτά τα πειράματα προκύπτει η ουσιώδης παρατήρηση ότι υπάρχει σημαντική μεταφορά των φωσφορικών ιόντων από την υγρή φάση στη στερεή. Αυτό δείχνει ότι η τροποποίηση του ζεόλιθου με σίδηρο ήταν επιτυχημένη.

Επιπρόσθετα, και σε αυτά τα πειράματα, όπως και στα προηγούμενα δύο (1&2), οι κινητικές των πειραμάτων δείχνουν ότι ο μηχανισμός της απομάκρυνσης δεν φαίνεται να είναι η ιοντοεναλλαγή των φωσφορικών ιόντων με τα ιόντα του ζεόλιθου, αλλά η χημική ρόφηση. Η ιοντοεναλλαγή των ιόντων του διαλύματος στους μεσοπόρους και τους μικροπόρους του ζεόλιθου είναι μια διεργασία η οποία είναι αργή και απαιτεί ώρες ή και μέρες για την πραγματοποίησή της. Αντίθετα, η χημική ρόφηση με τη δημιουργία χημικών δεσμών στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου είναι μία πολύ γρήγορη διεργασία, η οποία συνήθως απαιτεί λίγα λεπτά, όπως συνέβη στα εν λόγω πειράματα.



**Διάγραμμα 10:** Ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων



**Διάγραμμα 11:** Ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

Η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων γίνεται άμεσα από τον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10. Το μεγαλύτερο ποσοστό της απομάκρυνσης παρατηρείται στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης είναι ελάχιστο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 11.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L φαίνεται ότι μέσα στα πρώτα 10 min της διεξαγωγής του πειράματος απορροφάται από τον ζεόλιθο το 66,5% της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο δείγμα, ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωση των φωσφορικών μειώνεται (έως και τη δεύτερη μέρα), η μείωση αυτή όμως δεν είναι σημαντική. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης των φωσφορικών είναι ίσο με 75,4%.

Στο διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L παρατηρείται άμεση μείωση των φωσφορικών ιόντων του υδατικού διαλύματος κατά 58,5% ενώ, έως και το πέρας του πειράματος φαίνεται πως τα φωσφορικά συνεχίζουν να μειώνονται, αλλά σε πολύ μικρότερο ποσοστό. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης των φωσφορικών είναι ίσο με 77,1%.

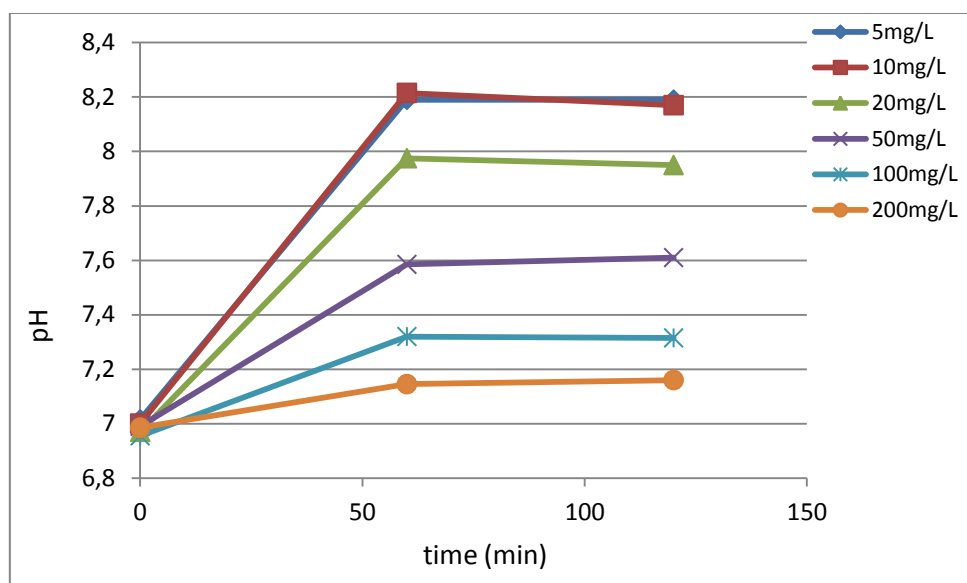
Στο διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 20 mg/L φαίνεται ότι αρχικά (στα πρώτα 10 min) λαμβάνει χώρα άμεση μείωση των φωσφορικών σε ποσοστό ίσο με 41,6%, ενώ και εδώ η μείωση των φωσφορικών ιόντων συνεχίζεται έως το πέρας του πειράματος σε πολύ μικρό όμως ποσοστό, που στο τέλος φτάνει το 59%.

Στο διάλυμα φωσφορικών ιόντων αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L ως προς τη μείωση του φωσφόρου του υδατικού διαλύματος, παρατηρείται ότι η αρχική μείωση είναι σε ποσοστό 26,9%, ενώ εξακολουθεί να υφίσταται μέχρι και το τέλος του πειράματος που φτάνει το 46,5%.

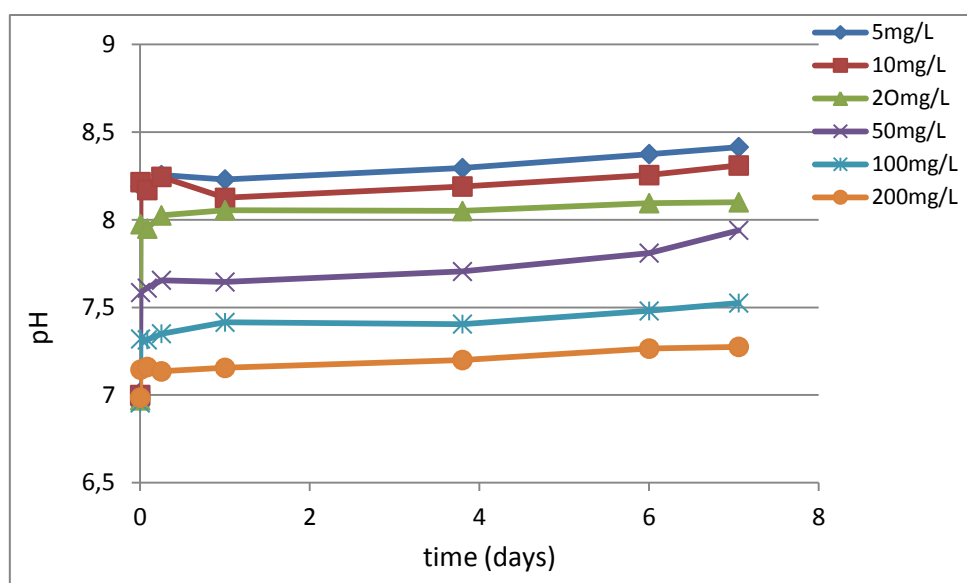
Στο διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L στα πρώτα 10 min του πειράματος παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών κατά 14,8% και στα πρώτα 30 min κατά 18,2%. Η πτώση των φωσφορικών συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με συνολική αφαίρεση των φωσφορικών μέσα σε 7 ημέρες σε ποσοστό 34,3%.

Τέλος, στο διάλυμα των φωσφορικών ιόντων με συγκέντρωση 200 mg/L υπάρχει άμεση μείωση των φωσφορικών στα πρώτα 10 min κατά ένα όμως μικρό ποσοστό (9,2%), ενώ και

εδώ ως και το πέρας του πειράματος παρατηρείται διαρκής μείωση των φωσφορικών ιόντων, που στο τέλος φτάνει σε ποσοστό ίσο με 27,9%.



**Διάγραμμα 12:** Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος



**Διάγραμμα 13:** Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L για σταθερό αρχικό pH(=7) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων

Στα διαγράμματα 12 και 13 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH για όλα τα διαλύματα με την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου. Από το διάγραμμα 13 φαίνεται ότι στην πρώτη ώρα του πειράματος σε όλα τα διαλύματα το pH παρουσιάζει έντονη αύξηση η οποία όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα, τόσο πιο έντονη είναι. Εν συνεχεία, το pH συνεχίζει να αυξάνεται αλλά κατά ένα μικρό ποσοστό.

Στο διάγραμμα 12 φαίνεται ότι με την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου στο διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 5 mg/L , το pH από το 7 μεταπηδά στο 8,19 μέσα στην πρώτη ώρα του πειράματος ενώ εν συνεχεία (διάγραμμα 13) και μέχρι το πέρας του πειράματος το pH συνεχίζει να αυξάνεται, αλλά κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό.

Στο διάλυμα φωσφορικών ιόντων με αρχική συγκέντρωση 10 mg/L φαίνεται ότι με την προσθήκη τροποποιημένου ζεόλιθου το pH από το 7 στην πρώτη ώρα του πειράματος μεταπηδά στο 8,2, ενώ στη συνέχεια και μέχρι το πέρας του πειράματος παραμένει σχεδόν σταθερό.

Στο υδατικό διάλυμα φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 20 mg/L φαίνεται ότι με προσθήκη ζεόλιθου 10 g/L , το pH του διαλύματος μία ώρα μετά το ξεκίνημα του πειράματος βρίσκεται από το 7 στο 7,97 και εν συνεχεία συνεχίζει να αυξάνεται αλλά κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό έως ότου φτάσει στο τέλος του πειράματος στο 8,1.

Στο υδατικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg/L το pH μεταβαίνει από το 7 στο 7,57 στην πρώτη ώρα του πειράματος, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του συνεχίζει να αυξάνεται με τελική τιμή στις επτά ημέρες το 7,94.

Στο υδατικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 100 mg/L το pH από την αρχική του τιμή που είναι 7 φτάνει στο 7,32 και συνεχίζει να αυξάνεται με πολύ πιο αργό ρυθμό καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος φτάνοντας στο τέλος στο 7.5.

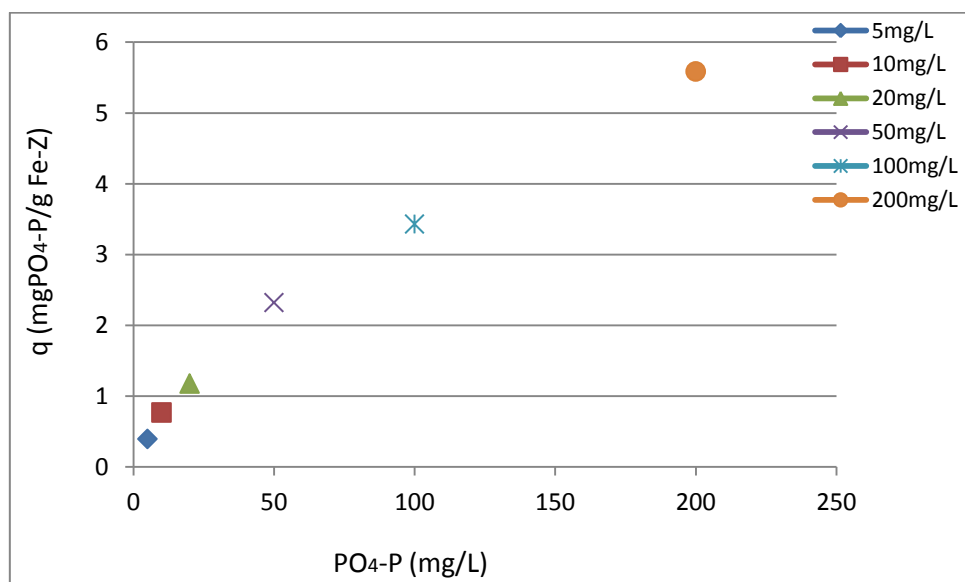
Στο υδατικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 200 mg/L, το αρχικό pH του διαλύματος από 7 μεταβαίνει στο 7,14 στην πρώτη ώρα του πειράματος, ενώ συνεχίζει να αυξάνεται με έναν πολύ αργό ρυθμό έως και το πέρας του πειράματος όπου φτάνει την τιμή 7,27.

**Πίνακας 4:** Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q (mg PO<sub>4</sub>-P/g Fe-Z) του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου με την πάροδο του χρόνου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων

5mg/L		10mg/L		20 mg/L	
Χρόνος επαφής (min)	q (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	q (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	q (mgP/gFe-Z)
10	0,3325	10	0,585	10	0,8335
30	0,3485	30	0,617	30	0,884
60	0,356	60	0,6245	60	0,9175
120	0,3685	120	0,64	120	0,953
360	0,385	360	0,6845	360	1,01
1440	0,3975	1440	0,7075	1440	1,064
5470	0,379	5470	0,7145	5470	1,12
8640	0,362	8640	0,7385	8640	1,1265
10160	0,377	10160	0,771	10160	1,18

50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Χρόνος επαφής (min)	q (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	q (mgP/gFe-Z)	Χρόνος επαφής (min)	q (mgP/gFe-Z)
10	1,347	10	1,48	10	1,8505
30	1,3805	30	1,824	30	1,992
60	1,4175	60	1,507	60	1,972
120	1,5875	120	1,891	120	2,174
360	1,657	360	2,147	360	3,1435
1440	1,8725	1440	2,7125	1440	4,275
5470	2,126	5470	2,854	5470	4,4905
8640	2,1045	8640	3,157	8640	4,8405
10160	2,3235	10160	3,433	10160	5,588

Στον πίνακα 4 δίνεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας του Fe-Z με το χρόνο για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών (5-200 mgPO<sub>4</sub>-P/L). Φαίνεται πως η προσροφητική ικανότητα αυξάνει με την πάροδο του χρόνου, ώσπου να φτάσει σε μία σχετικά σταθερή τιμή που είναι αυτή της ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής μάζας. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που παρατηρήθηκε ήταν 5,58 mgPO<sub>4</sub>-P/g Fe-Z μετά από 7 ημέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα διαλειπόντος έργου για την επεξεργασία αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 200 mgPO<sub>4</sub>-P/L, ενώ η χαμηλότερη σε συνθήκες ισορροπίας για την μικρότερη αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 5 mgPO<sub>4</sub>-P/L, ίση με 0,39 mgPO<sub>4</sub>-P/g Fe-Z.



**Διάγραμμα 14:** Μέγιστο q συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων για κάθε διάλυμα

Από το διάγραμμα 14 προκύπτει ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών του διαλύματος αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, αυτό που συμβαίνει είναι ότι η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου επηρεάζεται από την αναλογία διαθέσιμων ιόντων προς απορρόφηση προς τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Όταν η αναλογία αυτή είναι υψηλή (πολλά ιόντα για λίγες θέσεις



προσρόφησης), τότε η απόδοση του υλικού προσρόφησης είναι υψηλή. Αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των φωσφορικών είναι υψηλή. Αντίθετα, στις χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών, ο λόγος των διαθέσιμων ιόντων για προσρόφηση/ μάζα προσροφητή είναι χαμηλότερος με αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή να είναι χαμηλότερη.

### 4.3 Σύγκριση πειραμάτων με διαφορετική συγκέντρωση προσροφητή

Οι δύο σειρές πειραμάτων διεξήχθησαν με την επικράτηση των ίδιων ακριβώς συνθηκών, αλλά στα πειράματα της ενότητας 4.2 η συγκέντρωση του Fe-Z ήταν η διπλάσια (10g/L) από ότι στα πειράματα της ενότητας 4.1. Αξίζει λοιπόν να γίνει μία σύγκριση μεταξύ των δύο σειρών, έτσι ώστε να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου.

**Πίνακας 5:** Σύγκριση α) τελικού pH, β) τελικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης και γ) τελικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση

Συγκέντρωση φωσφορικών (mgPO <sub>4</sub> -P/L)	pH στο τέλος του πειράματος		Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση για κάθε συγκέντρωση (%)		Τελική συγκέντρωση φωσφορικών στην υγρή φάση (mgPO <sub>4</sub> -P/L)	
	5g/L ζεόλιθος	10g/L ζεόλιθος	5g/L ζεόλιθος	10g/L ζεόλιθος	5g/L ζεόλιθος	10g/L ζεόλιθος
<b>5</b>	8.18	8.4	68.6	75.4	1.57	1.23
<b>10</b>	8.22	8.3	47.8	77.1	5.22	2.29
<b>20</b>	8.15	8.1	37.5	59	12.5	8.2
<b>50</b>	7.9	7.94	20.5	46.5	39.77	26.8
<b>100</b>	7.6	7.52	17.2	34.3	82.8	65.67
<b>200</b>	7.32	7.27	12	27.9	175.97	144.12

Από τον πίνακα 5 προκύπτει για το pH όλων των διαλυμάτων ότι με την προσθήκη χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου, το pH του διαλύματος αυξάνεται αμέσως και μάλιστα οι μεγαλύτερες αυξήσεις στο pH απαντώνται στα διαλύματα με τις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων. Πάντως, η συγκέντρωση της προστιθέμενης ποσότητας χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στην αύξηση του pH των διαλυμάτων, δηλαδή φαίνεται ότι διπλάσια συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου (10 g/L) αυξάνει το pH του διαλύματος, όσο το αυξάνει και η μισή συγκέντρωση αυτής (5 g/L).

Επίσης, λογικά αναμενόμενο είναι το συμπέρασμα ότι η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση για κάθε διάλυμα φωσφορικών είναι μεγαλύτερη για την μεγαλύτερη συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού, δηλαδή του ζεόλιθου με συγκέντρωση 10 g/L και μάλιστα το

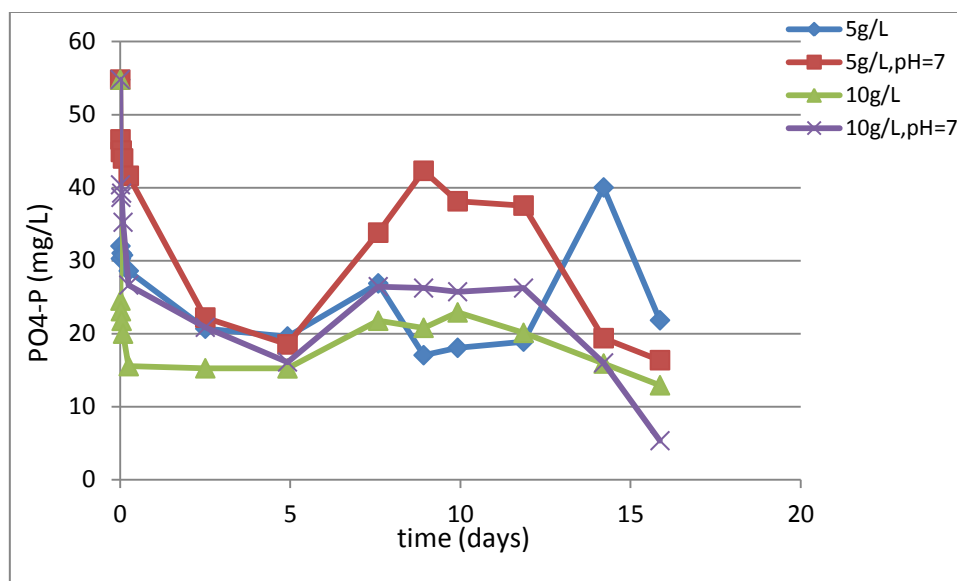
ποσοστό της απομάκρυνσης των φωσφορικών για κάθε διάλυμα αυξάνεται, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος των φωσφορικών είναι μικρότερη, ενώ για τις τρεις μεγάλες συγκεντρώσεις των πειραμάτων (50, 100, 200 mg/L) ισχύει ότι η διπλάσια συγκέντρωση του ζεόλιθου, οδηγεί σε σχεδόν διπλάσιο και παραπάνω ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από το διάλυμα.

Ως προς τις τελικές συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση φαίνεται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση Fe-Z έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τελικές ποσότητες φωσφορικών ιόντων σε κάθε υδατικό διάλυμα φωσφόρου από την μικρότερη συγκέντρωση του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου.

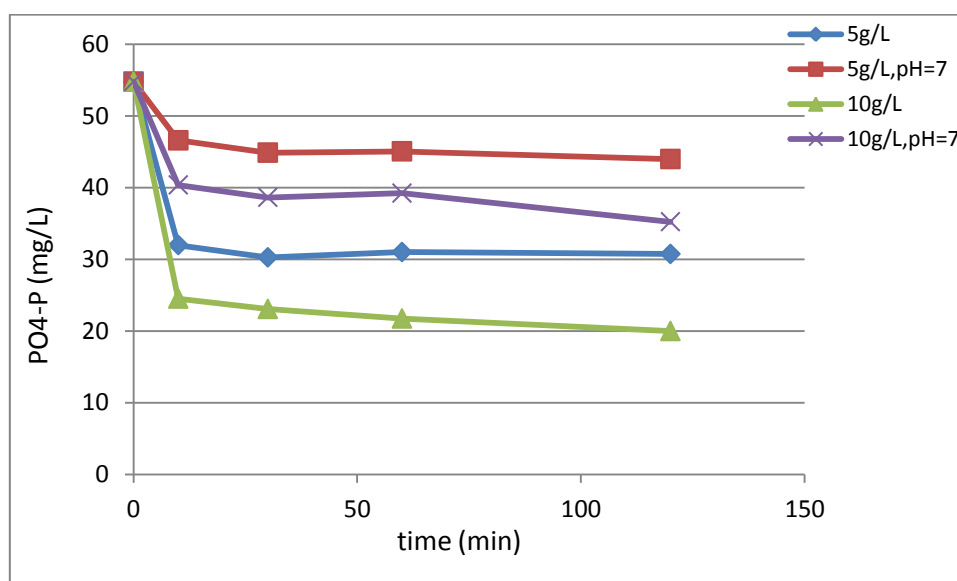
#### 4.4 Επεξεργασία στραγγιδίων αφυδάτωσης

Στη συγκεκριμένη ενότητα εξετάστηκε η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από πραγματικά στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος, τα οποία συλλέχθηκαν από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z (5 g/L και 10 g/L) και δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια (55 mgPO<sub>4</sub>-P/L και 100 mgPO<sub>4</sub>-P/L), με ρύθμιση του αρχικού pH στο 7 και χωρίς κάποια ρύθμιση.

Φυσικοχημική ανάλυση στραγγιδίων: pH=8,41, TSS= 960 mg/L, VSS= 830 mg/L, COD<sub>total</sub>= 3450 mg/L, cond = 9,30 mS/cm, Cl<sup>-</sup> = 405mg/L, TKN = 1171 mg/L, TP = 103 mg/L, PO<sub>4</sub>P= 55 mg/L.



**Διάγραμμα 15:** Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 55mg/L



**Διάγραμμα 16:** Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων για διαφορετικό αρχικό pH και

για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 55 mg/L τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

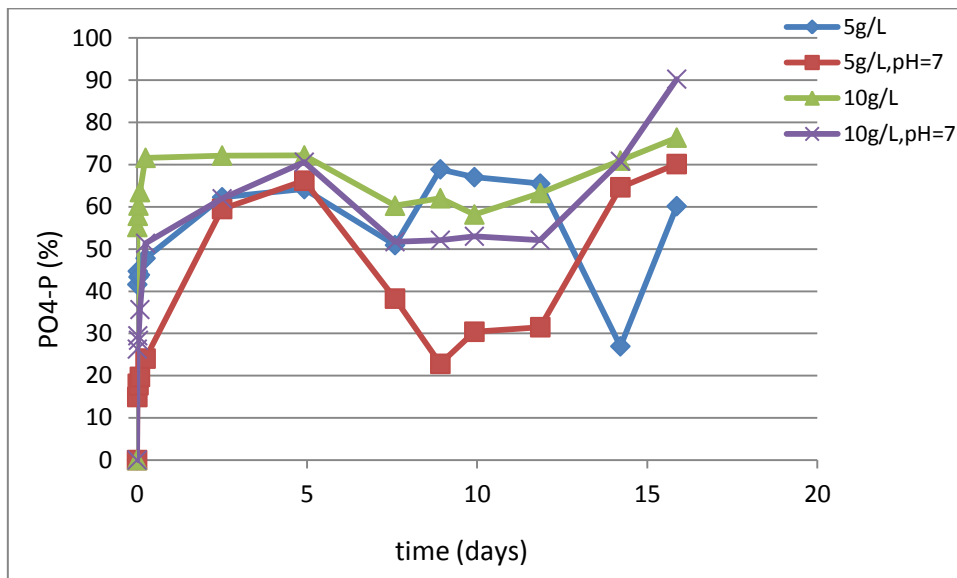
Στα διαγράμματα 15 και 16 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων όλων των διαλυμάτων των στραγγιδίων του πειράματος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας και προκύπτει ότι για μεγαλύτερη συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου στο διάλυμα, η ποσότητα των φωσφορικών ιόντων που προσροφάται από αυτόν είναι υψηλότερη. Επίσης, σε όλα τα διαλύματα παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων έως και την 5<sup>η</sup> ημέρα, αλλά στη συνέχεια, δηλαδή από την 5<sup>η</sup> έως και την 16<sup>η</sup> ημέρα, οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων όλων των διαλυμάτων παρουσιάζουν μια αυξομείωση.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με συγκέντρωση Fe-Z 5 g/L παρατηρείται άμεση πτώση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων από τα 54,79 mg/L στα 31 mg/L, δηλαδή μείωση των φωσφορικών ιόντων των στραγγιδίων κατά 41,6%, ενώ στη συνέχεια η μείωση συνεχίζεται αλλά σε πολύ μικρό βαθμό και από την 5<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος μέχρι και το τέλος του την 16<sup>η</sup> ημέρα, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια παρουσιάζει αυξομειώσεις.

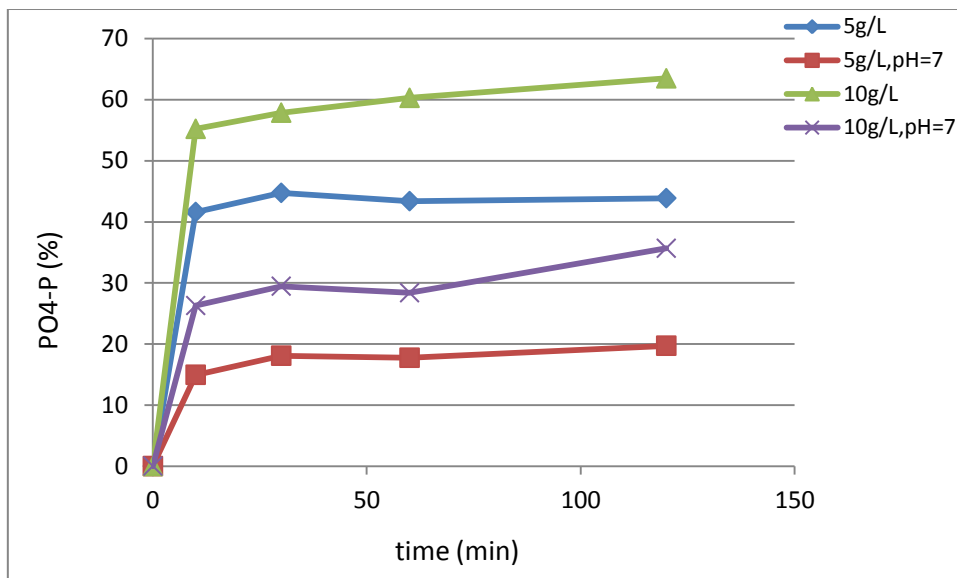
Στο διάλυμα στραγγιδίων με συγκέντρωση Fe-Z 5 g/L και ρυθμισμένο αρχικό pH=7 παρατηρείται αρχικά ότι η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια μειώνεται μέσα στα πρώτα 10 min του πειράματος από τα 54,79 mg/L στα 46,6 mg/L, δηλαδή κατά ένα ποσοστό 15%, ενώ η μείωση των φωσφορικών ιόντων συνεχίζεται μέχρι και την 5<sup>η</sup> ημέρα. Ωστόσο, στο διάστημα μεταξύ 5 d και 8,9 d παρατηρείται σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο υγρό, η οποία αποδίδεται σε φαινόμενα υδρόλυσης του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικές ρίζες. Από τις 8,9 d ως και το πέρας του πειράματος (15,9 d) παρατηρείται συνεχής και έντονη μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων των στραγγιδίων.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L στα πρώτα 10 min του πειράματος παρατηρείται έντονη μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών από 54,79 mg/L στα 24,53 mg/L, δηλαδή κατά ένα ποσοστό 55,2%. Στο διάστημα από την 5 d ως και 9,9 d σημειώνεται αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων που επίσης αποδίδεται στην υδρόλυση του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικές ρίζες. Από την 9,9 d και ως το τέλος του πειράματος υπάρχει συνεχής μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων των στραγγιδίων με τελική συγκέντρωση ίση με 12,93 mg/L.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L και ρυθμισμένο αρχικό pH=7, παρατηρείται άμεση πτώση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια στα πρώτα 10 min του πειράματος, από 54,79 mg/L στα 40,38 mg/L, δηλαδή κατά ένα ποσοστό 26,3%. Η μείωση των φωσφορικών ιόντων συνεχίζεται ως και την 5<sup>η</sup> ημέρα. Από την 5<sup>η</sup> ημέρα και μέχρι την 11,8 d παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων που οφείλεται στην υδρόλυση του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικές ρίζες. Ακολουθεί μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια ως και τα 5,34 mg/L.



**Διάγραμμα 17:** Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 55 mg/L



**Διάγραμμα 18:** Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 55 mg/L τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

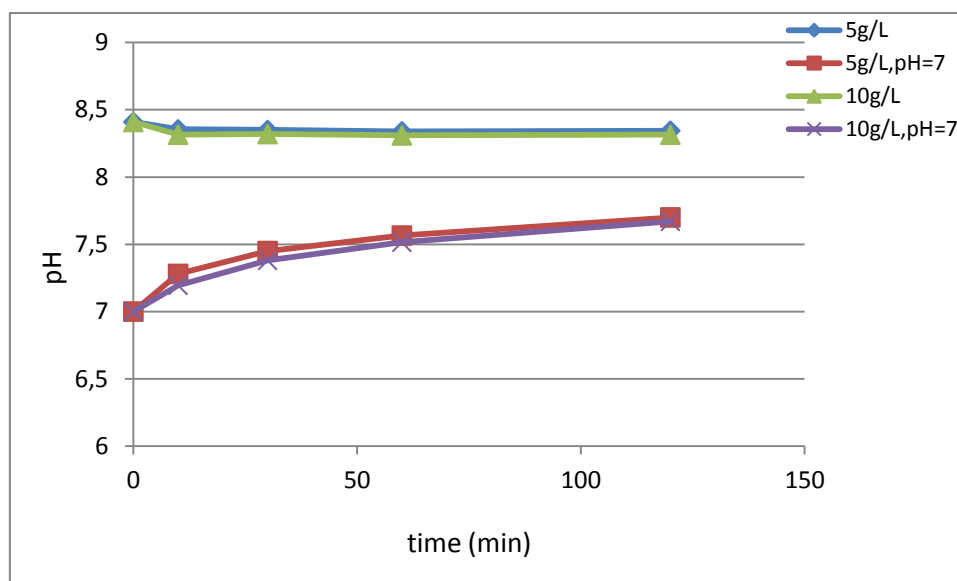
Η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων γίνεται άμεσα από τον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο όπως φαίνεται στο διάγραμμα 18. Το μεγαλύτερο ποσοστό της απομάκρυνσης παρατηρείται στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης είναι ελάχιστο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 17.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L φαίνεται ότι μέσα στα πρώτα 10 min της διεξαγωγής του πειράματος απορροφάται από τον ζεόλιθο το 41,6% των φωσφορικών ιόντων των στραγγιδίων, ενώ το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης είναι ίσο με 60,1%.

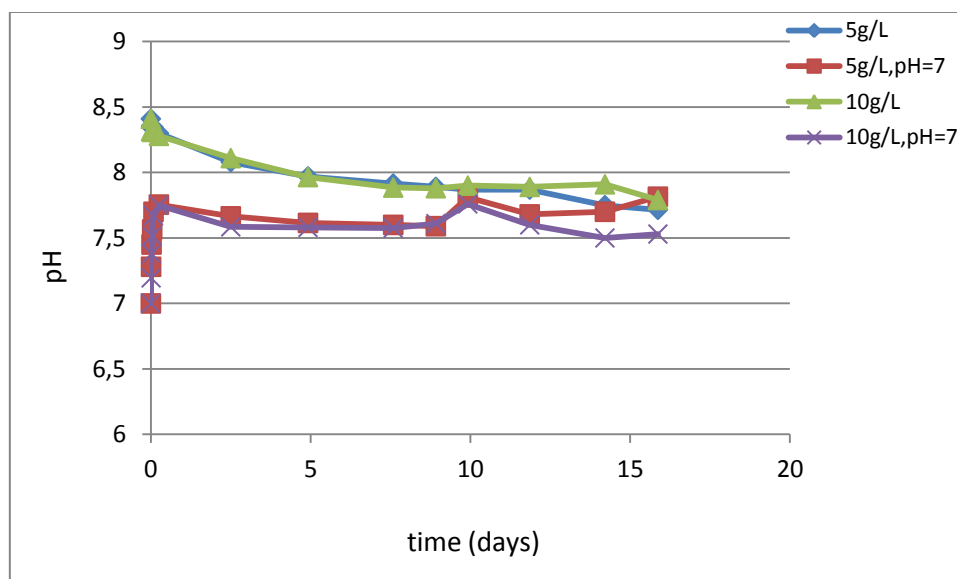
Στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/L και αρχικού pH=7 παρατηρείται άμεση μείωση των φωσφορικών ιόντων κατά 14,94%, ενώ το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης τους είναι ίσο με 70,13%.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L παρατηρείται αρχικά (στα πρώτα 10 min) ότι λαμβάνει χώρα άμεση μείωση των φωσφορικών ιόντων κατά ένα μεγάλο ποσοστό, ίσο με 55,2%, ενώ και εδώ η μείωση τους συνεχίζεται έως το πέρας του πειράματος με αρκετές αυξομειώσεις και στο τέλος φτάνει το 76,4%.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L και αρχικού pH=7 παρατηρείται ότι η αρχική μείωση των φωσφορικών ιόντων είναι σε ποσοστό 26,29%, ενώ εξακολουθεί να υφίσταται μέχρι και το τέλος του πειράματος, που φτάνει το πολύ μεγάλο ποσοστό του 90,25%.



**Διάγραμμα 19:** Μεταβολή pH στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 55 mg/L τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος



**Διάγραμμα 20:** Μεταβολή pH στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 55 mg/L

Στο διαγράμματα 19 και 20 παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH για όλα τα διαλύματα του πειράματος. Διαπιστώνεται κατ' αρχάς ότι στα στραγγίδια που το pH τους δεν ήταν αρχικά ρυθμισμένο στο 7 με την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου, το pH άρχισε να μειώνεται, ενώ το ακριβώς αντίθετο συνέβη στα στραγγίδια στα οποία είχε ρυθμιστεί αρχικά το pH στο 7, δηλαδή με την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου το pH άρχισε να αυξάνεται.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/L, παρατηρείται αρχικά μία μικρή μείωση του pH (στα πρώτα 10 min), ενώ στη συνέχεια και έως τις 6 πρώτες ώρες παραμένει σταθερό. Ακολουθεί περαιτέρω μείωση του έως και το πέρας του πειράματος. Από 8,41 που είναι η αρχική του τιμή, με την προσθήκη τροποποιημένου ζεόλιθου συγκέντρωσης 5 g/L φτάνει στο 7,7 στο τέλος του πειράματος.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L και αρχικό pH=7, με την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος αυξάνεται διαρκώς κατά τη διάρκεια του πειράματος με τελική τιμή το 7,8 την 16<sup>η</sup> ημέρα, οπότε και τελειώνει το πείραμα.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L παρατηρείται ότι το pH των στραγγιδίων με την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου μειώνεται στα πρώτα 10 min του πειράματος κατά 0,1 ενώ στη συνέχεια διατηρείται σταθερό έως και τις πρώτες έξι ώρες του πειράματος. Στη συνέχεια, μειώνεται και πάλι έως και τις 7 ημέρες και διατηρείται σταθερό μέχρι την 14<sup>η</sup> ημέρα. Από το 8,41 καταλήγει στο τέλος του πειράματος να είναι 7,79 (16<sup>η</sup> ημέρα).

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L και αρχικό pH=7, το αρχικό pH των στραγγιδίων από 7 αυξάνεται με την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου διαρκώς μέσα στην 1<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος. Στη συνέχεια υφίσταται μικρή μείωση, παραμένει σταθερό, μικρή αύξηση και από την 10<sup>η</sup> ημέρα και μετά συνεχίζει και πάλι να μειώνεται. Σημαντικό είναι να αναφερθεί εδώ ότι το pH του διαλύματος κινείται γύρω από την τιμή 7,5 με τις αυξομειώσεις του να είναι πάντα πολύ κοντά σε αυτή τη τιμή.

**Πίνακας 6:** Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας  $q$  ( $\text{mg PO}_4\text{-P/g Fe-Z}$ ) του Fe-Z με την πάροδο του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z και για διαφορετικό αρχικό pH σε στραγγίδια αφυδάτωσης

<b>5g/L</b>	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/gFe-Z}$ )
10	4,559
30	4,903
60	4,754
120	4,808
360	5,239
3600	6,823
7080	7,035
10920	5,581
12840	7,548
14280	7,346
17070	7,177
20460	2,954
22845	6,592

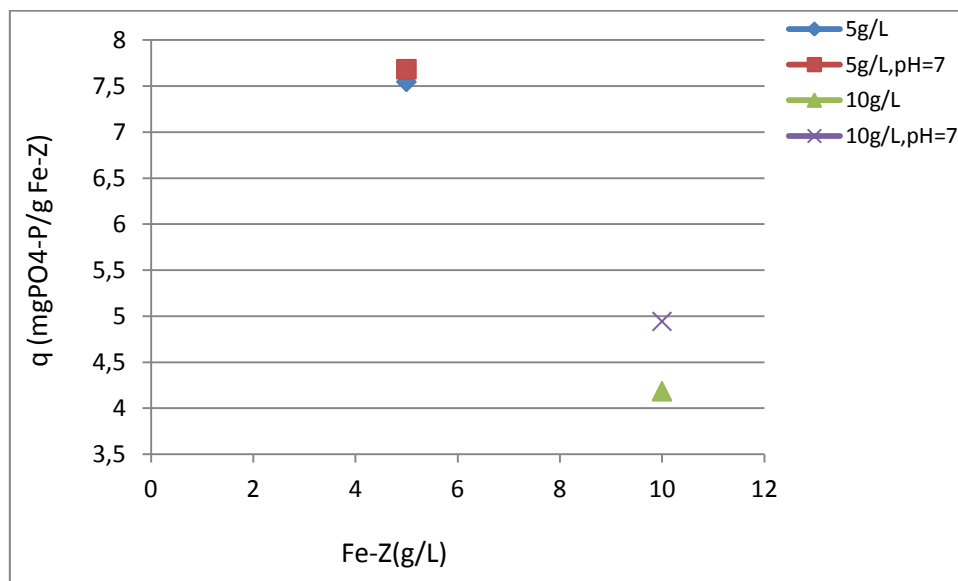
<b>5g/L ,pH=7</b>	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/gFe-Z}$ )
10	1,638
30	1,981
60	1,944
120	2,16
360	2,635
3600	6,518
7080	7,253
10920	4,192
12840	2,498
14280	3,332
17070	3,45
20460	7,082
22845	7,685

<b>10g/L</b>	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/gFe-Z}$ )
10	3,026
30	3,171
60	3,304
120	3,479
360	3,9235
3600	3,953
7080	3,9545
10920	3,302
12840	3,399
14280	3,188
17070	3,4675
20460	3,888
22845	4,186

<b>10g/L ,pH=7</b>	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/gFe-Z}$ )
10	1,4405
30	1,614
60	1,555
120	1,954
360	2,814
3600	3,393
7080	3,868
10920	2,8345
12840	2,855
14280	2,905
17070	2,855
20460	4,479
22845	4,945



Γενικά οι τιμές του  $q$  που υπολογίζονται αποτελούν υποεκτίμηση του πραγματικού  $q$ , καθώς δεν λαμβάνουν υπόψη τους τον οργανικό φώσφορο που μετατρέπεται σε φωσφορικές ρίζες και μετά προσροφάται στον τροποποιημένο ζεόλιθο. Βάσει των τιμών, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του Fe-Z ήταν 7,7 mgP/g Fe-Z για Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/L και 4.9 mg/g Fe-Z για Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L. Και οι δύο αυτές μέγιστες προσροφητικές ικανότητες καταγράφηκαν στο τέλος του πειράματος για διαλύματα στραγγιδίων με αρχικό pH=7. Οι τιμές αυτές του  $q$  είναι σαφέστατα υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές  $q$  που καταγράφηκαν για υδατικά διαλύματα για παρόμοια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (50 mgP/L) και ίδιες συγκεντρώσεις Fe-Z. Πιθανότατα, τα αιωρούμενα στερεά τα οποία υπάρχουν στα στραγγίδια να ευνοούν τη προσρόφιση των φωσφορικών ιόντων στον ζεόλιθο.



**Διάγραμμα 21:** Μέγιστο  $q$  συναρτήσει της συγκέντρωσης του Fe-Z για κάθε διάλυμα στραγγιδίων

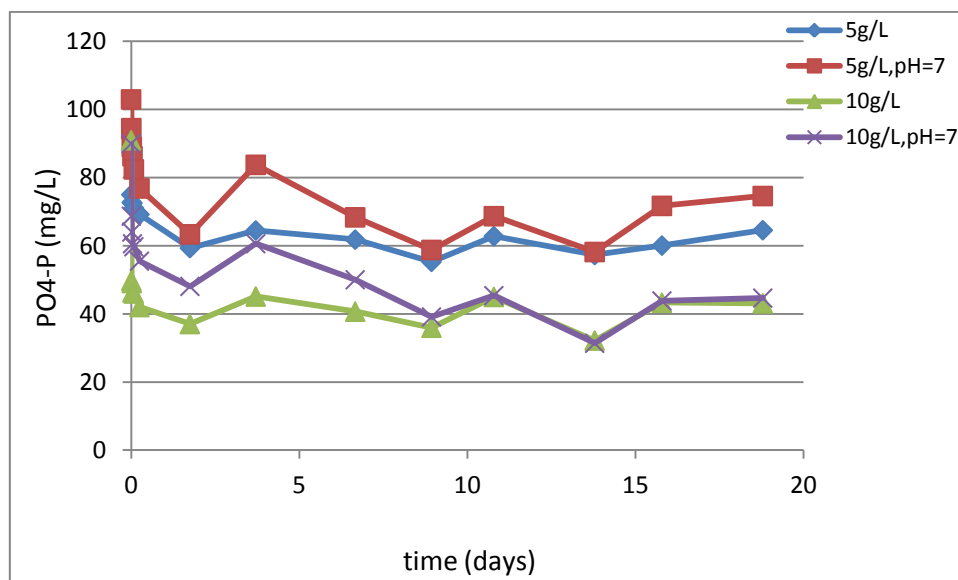
Από το διάγραμμα 21 προκύπτει κατ' αρχάς ότι η μικρότερη συγκέντρωση του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, αυτό που συμβαίνει είναι ότι η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου επηρεάζεται από την αναλογία διαθέσιμων ιόντων προς απορρόφηση προς τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφισης. Όταν η αναλογία αυτή είναι υψηλή (πολλά ιόντα για λίγες θέσεις προσρόφισης), τότε η απόδοση του υλικού προσρόφισης είναι υψηλή. Η λόγω αναλογία είναι υψηλή όταν η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων είναι υψηλή ή όταν οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις είναι λίγες, όπως συμβαίνει σε αυτή την περίπτωση. Αντίθετα, στις πολλές διαθέσιμες ενεργές θέσεις, ο λόγος των διαθέσιμων ιόντων για προσρόφιση/ μάζα προσροφητή είναι χαμηλότερος με αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα του υλικού να είναι χαμηλότερη. Ακόμη φαίνεται ότι στα διαλύματα στραγγιδίων στα οποία πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH από το 8,28 στο 7, η τελική προσροφητική ικανότητα του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα πειράματα στα οποία δεν πραγματοποιήθηκε ρύθμιση.

Στην ενότητα των στραγγιδίων διεξήχθησαν δύο ακόμη πειράματα, τα πειράματα 6 & 8, με το ένα να είναι η επανάληψη του άλλου, στα οποία μελετήθηκε η μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων για τέσσερα διαλύματα στραγγιδίων αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων 100 mg/L, εκ των οποίων στα δύο διαλύματα προστέθηκε χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος συγκέντρωσης 5g/L και στα άλλα δύο χημικά τροποποιημένος

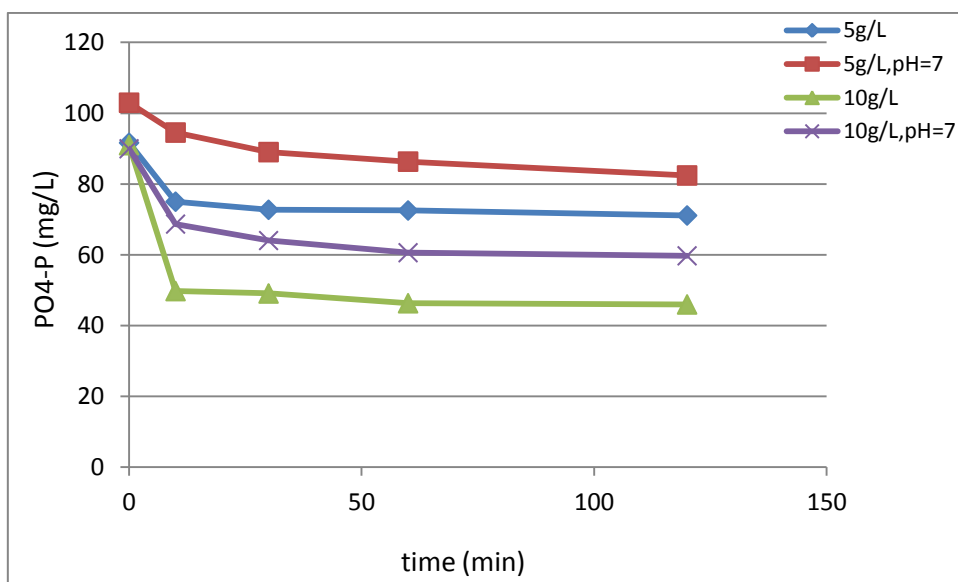
ζεόλιθος συγκέντρωσης 10 g/L. Το ένα διάλυμα από τα δύο είχε αρχικό pH=7, ενώ το άλλο διατηρούσε το δικό του. Ομοίως και τα άλλα δύο διαλύματα.

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στραγγιδίων: pH=8,28, TSS= 1180 mg/L, VSS= 985 mg/L, COD<sub>total</sub> = 3640 mg/L, COD<sub>dissolved</sub> = 1960 mg/L, Cl<sup>-</sup> = 405 mg/L, TKN = 1171 mg/L, TP = 102,98 mg/L, TP = 100 mg/L

Τα αποτελέσματα έχουν ως εξής:

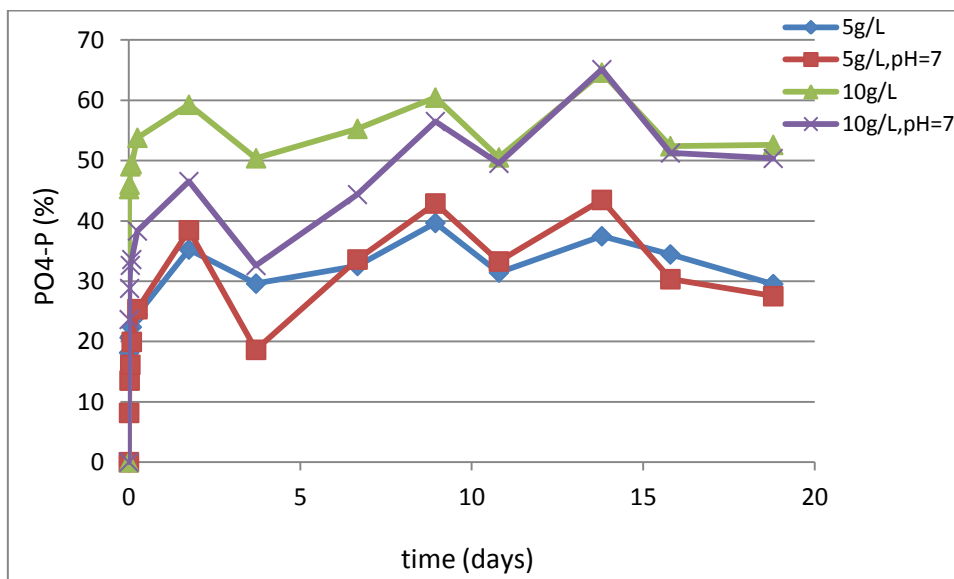


**Διάγραμμα 22:** Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 100 mg/L

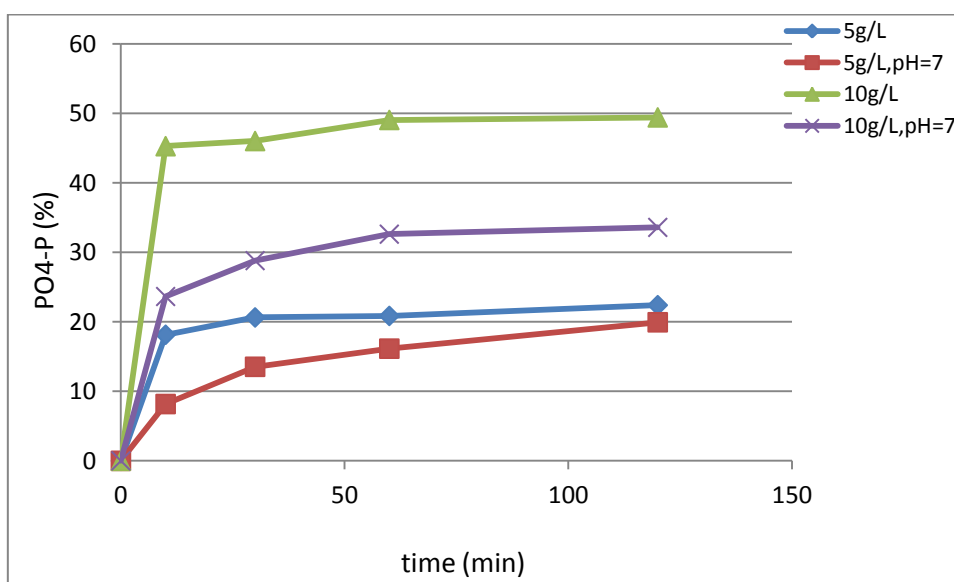


**Διάγραμμα 23:** Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 100 mg/L τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

Στα διαγράμματα 22 και 23 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων όλων των διαλυμάτων των στραγγιδίων του πειράματος και παρατηρείται κατ' αρχάς ότι με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου αφαιρείται περισσότερη ποσότητα φωσφορικών ιόντων από το διάλυμα στραγγιδίων. Επίσης, για την ίδια συγκέντρωση ζεόλιθου φαίνεται ότι όταν το διάλυμα έχει αρχικό pH=7, τότε η απομάκρυνση των φωσφορικών είναι μικρότερη από όταν το pH ισούται με 8,28 που είναι το pH των στραγγιδίων. Τέλος, σε όλα τα διαλύματα στραγγιδίων μέχρι και τη 2<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος παρατηρείται συνεχής μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών, ενώ από τη 2<sup>η</sup> ημέρα και ύστερα τα φωσφορικά συνεχίζουν να μειώνονται, παρουσιάζοντας όμως συνεχόμενες αυξομειώσεις, οι οποίες οφείλονται στην υδρόλυση του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικές ρίζες.



**Διάγραμμα 24:** Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 100 mg/L



**Διάγραμμα 25:** Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 100mg/L τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος

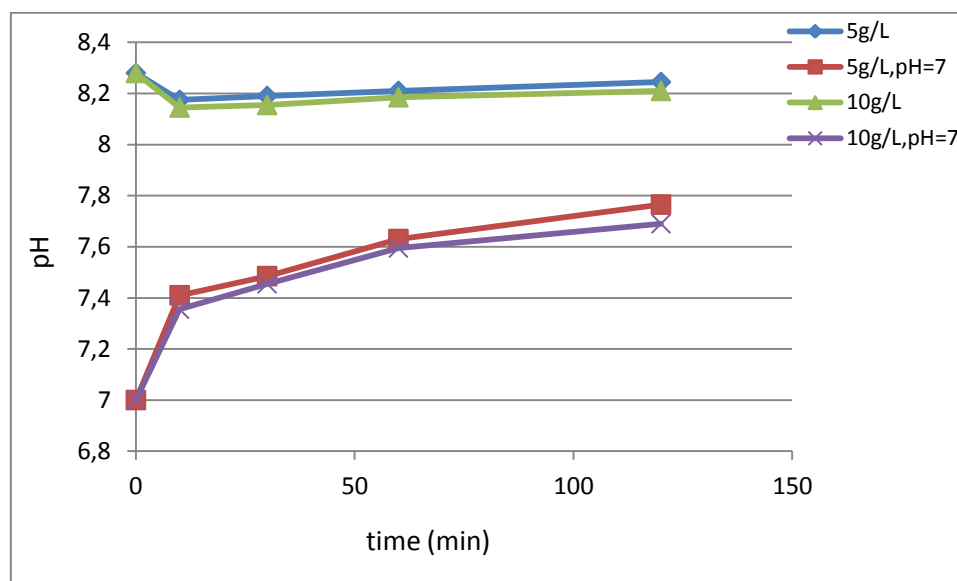
Η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων γίνεται άμεσα από τον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο όπως φαίνεται στο διάγραμμα 24. Το μεγαλύτερο ποσοστό της απομάκρυνσης παρατηρείται στα πρώτα 10 min του πειράματος, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης είναι ελάχιστο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 25.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/L φαίνεται ότι μέσα στα πρώτα 10 min της διεξαγωγής του πειράματος απορροφάται από τον ζεόλιθο το 18,14% , ενώ το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης των φωσφορικών είναι ίσο με 29,5%.

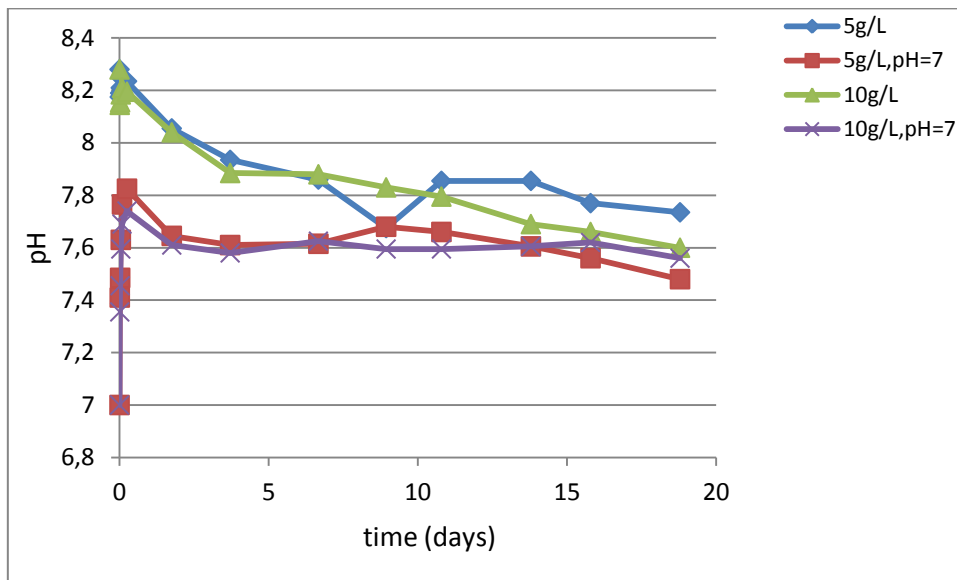
Στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/L και αρχικού pH=7 παρατηρείται άμεση μείωση των φωσφορικών ιόντων κατά 8,17%, ενώ το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων είναι ίσο με 27,53%.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L παρατηρείται αρχικά (στα πρώτα 10 min) ότι λαμβάνει χώρα άμεση μείωση των φωσφορικών ιόντων κατά ένα μεγάλο ποσοστό, ίσο με 45,29%, ενώ και εδώ η μείωση τους συνεχίζεται έως το πέρας του πειράματος με αρκετές αυξομειώσεις. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια είναι 52,6%.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με προσθήκη Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L και αρχικού pH=7 παρατηρείται η αρχική μείωση των φωσφορικών ιόντων να είναι σε ποσοστό 23,65%, ενώ εξακολουθεί να υφίσταται μέχρι και το τέλος του πειράματος που φτάνει το πολύ μεγάλο ποσοστό του 50,36%.



**Διάγραμμα 26:** Μεταβολή pH στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 100 mg/L τις πρώτες δύο ώρες του πειράματος



**Διάγραμμα 27:** Μεταβολή pH στα στραγγίδια αφυδάτωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας με προσθήκη Fe-Z διαφορετικών συγκεντρώσεων, για διαφορετικό αρχικό pH και για την ίδια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ίση με 100 mg/L

Στο διαγράμματα 26 και 27 παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH για όλα τα διαλύματα του πειράματος. Διαπιστώνεται κατ' αρχάς ότι στα στραγγίδια που το pH τους δεν ήταν αρχικά ρυθμισμένο στο 7, με την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου, το pH άρχισε να μειώνεται, ενώ το ακριβώς αντίθετο συνέβη στα στραγγίδια στα οποία είχε αρχικά ρυθμιστεί το pH στο 7, δηλαδή με την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου, το pH άρχισε να αυξάνεται.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L παρατηρείται μία μικρή σταδιακή μείωση και κάποιες αυξομειώσεις, οι οποίες όμως είναι πολύ μικρές. Αρχική τιμή του pH του διαλύματος ήταν το 8,28, ενώ τελική το 7,73.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 5g/L και αρχικό pH=7, με την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος αυξάνεται έως και τις δύο πρώτες ώρες του πειράματος σταδιακά, ενώ στη συνέχεια και ως το τέλος του πειράματος την 19<sup>η</sup> ημέρα το pH παραμένει σταθερό στην περιοχή 7,4-7,6.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L παρατηρείται ότι το pH των στραγγιδίων με την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου συγκέντρωσης 10g/L μειώνεται σταδιακά από το 8,28 που είναι η αρχική του τιμή στο 7,6 που είναι και η τελική του την 19<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος.

Στο διάλυμα στραγγιδίων με Fe-Z συγκέντρωσης 10g/L και αρχικό pH=7, το αρχικό pH των στραγγιδίων από 7 αυξάνεται με την προσθήκη του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου έως και το 7,74 εντός των 6 πρώτων ωρών του πειράματος. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος παραμένει σταθερό στο 7,5-7,6.

**Πίνακας 7:** Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας  $q$  ( $\text{mg PO}_4\text{-P/g Fe-Z}$ ) του Fe-Z με την πάροδο του χρόνου, για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z και για διαφορετικό αρχικό pH σε στραγγίδα αφυδάτωσης

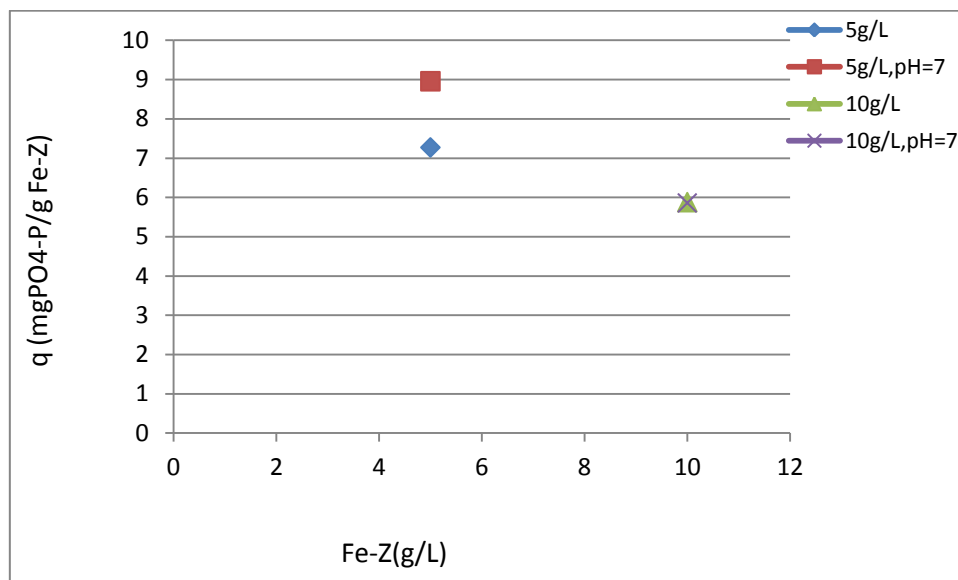
<b>5g/L</b>	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/g Fe-Z}$ )
10	3,327
30	3,784
60	3,824
120	4,107
360	4,485
2865	6,464
6135	5,428
9705	5,966
12990	7,272
15555	5,764
19875	6,869
24195	6,316
29235	5,414

<b>5g/L , pH=7</b>	
Χρόνος επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/Fe-Z}$ )
10	1,684
30	2,788
60	3,326
120	4,108
360	5,226
2865	7,919
6135	3,838
9705	6,922
12990	8,835
15555	6,855
19875	8,957
24195	6,249
29235	5,67

<b>10g/L</b>	
Χρόνος Επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/gFe-Z}$ )
10	4,1215
30	4,189
60	4,465
120	4,4985
360	4,8955
2865	5,394
6135	4,586
9705	5,0305
12990	5,5015
15555	4,5995
19875	5,879
24195	4,7675
29235	4,788

<b>10g/L , pH=7</b>	
Χρόνος Επαφής (min)	$q$ ( $\text{mgPO}_4\text{-P/gFe-Z}$ )
10	2,1285
30	2,593
60	2,936
120	3,024
360	3,448
2865	4,1885
6135	2,9335
9705	3,993
12990	5,0845
15555	4,458
19875	5,859
24195	4,613
29235	4,532

Γενικά οι τιμές του  $q$  που υπολογίζονται αποτελούν υποεκτίμηση του πραγματικού  $q$ , καθώς δεν λαμβάνουν υπόψη τους τον οργανικό φώσφορο που μετατρέπεται σε φωσφορικά ιόντα και μετά προσροφάται στον τροποποιημένο ζεόλιθο. Βάσει των τιμών, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του Fe-Z ήταν 8,95 mgP/gFe-Z για Fe-Z 5 g/L, pH=7 και 5.87 mgP/gFe-Z για Fe-Z συγκέντρωσης 10 g/L. Πιθανότατα τα αιωρούμενα στερεά τα οποία υπάρχουν στα στραγγίδια να ευνοούν τη προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στον ζεόλιθο.

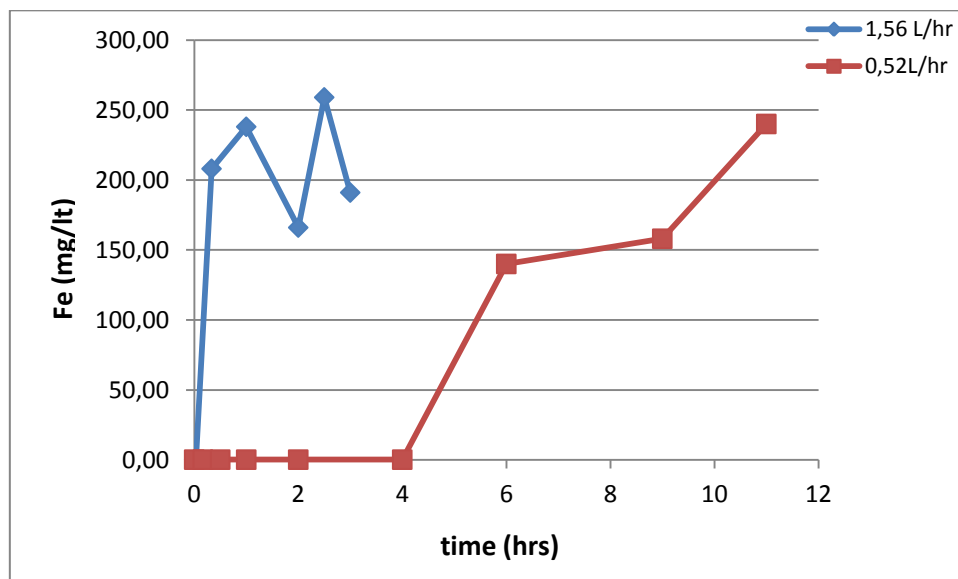


**Διάγραμμα 28:** Μέγιστο  $q$  συναρτήσει της συγκέντρωσης του Fe-Z για κάθε διάλυμα στραγγιδίων

Από το διάγραμμα 28, προκύπτει κατ' αρχάς ότι η μικρότερη συγκέντρωση του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, αυτό που συμβαίνει είναι ότι η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου επηρεάζεται από την αναλογία των διαθέσιμων ιόντων προς απορρόφηση προς τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Όταν η αναλογία αυτή είναι υψηλή (πολλά ιόντα για λίγες θέσεις προσρόφησης), τότε η απόδοση του υλικού προσρόφησης είναι υψηλή. Αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των φωσφορικών είναι υψηλή ή όταν οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις είναι λίγες, όπως συμβαίνει σε αυτή την περίπτωση. Αντίθετα, στις πολλές διαθέσιμες ενεργές θέσεις, ο λόγος των διαθέσιμων ιόντων για προσρόφηση/ μάζα προσροφητή είναι χαμηλότερος με αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα του υλικού να είναι χαμηλότερη. Επίσης, στα διαλύματα στραγγιδίων στα οποία πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του αρχικού τους pH από το 8,28 στο 7 η τελική προσροφητική ικανότητα ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα πειράματα στα οποία δεν πραγματοποιήθηκε ρύθμιση, αλλά αυτό ισχύει μόνο για την χαμηλότερη συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου (5 g/L), και όχι για την υψηλότερη όπου εκεί δεν παρατηρείται κάποια διαφορά ανάμεσα στο  $q$  των δύο διαλυμάτων (με ρυθμισμένο αρχικό pH στο 7 και χωρίς ρυθμισμένο αρχικό pH).

#### 4.5 Εφαρμογή σταθερής κλίνης για την απομάκρυνση φωσφορικών

Σε αυτή την ενότητα δίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή κλίνη πληρωμένη με ζεόλιθο για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα φωσφόρου. Ο ζεόλιθος τροποποιήθηκε με σίδηρο εντός της κλίνης και στη συνέχεια επεξεργάστηκε διαμέσου της κλίνης διάλυμα φωσφορικών. Τέλος, έγινε έκπλυση της κλίνης με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 2 N για την εκρόφιση των φωσφορικών ιόντων. Εξετάστηκαν δυο διαφορετικές παροχές διαλύματος: 1,56 L/hr, και 0,52 L/hr.

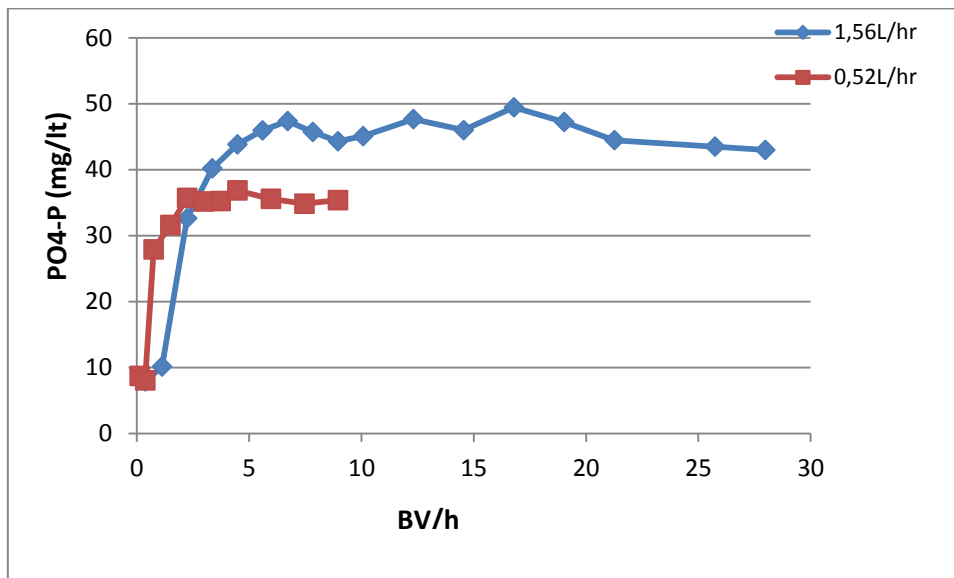


**Διάγραμμα 29:** Συγκέντρωση σιδήρου στην έξοδο της στήλης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας κατά την τροποποίηση του ζεόλιθου με διάλυμα σιδήρου συγκέντρωσης 418 mg/L για δύο διαφορετικές ροές

Δίνεται το διάγραμμα από τη χημική τροποποίηση του ζεόλιθου στην κλίνη με σίδηρο. Για τη ροή 1,56 L/hr παρατηρείται ότι κατά τα πρώτα 20 min της ροής του διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου μέσα από τη στήλη, δεν ανιχνεύεται σίδηρος στην έξοδο της. Μία ώρα μετά, η συγκέντρωση του σιδήρου στην έξοδο της στήλης είναι αρκετά μεγάλη (200 mg/L), ενώ στη συνέχεια και ως το τέλος της παροχής σιδήρου από τη στήλη, η συγκέντρωση του σιδήρου στην έξοδο συνεχίζει να είναι υψηλή παρουσιάζοντας όμως κάποιες μεταβολές. Αξίζει να σημειωθεί εδώ, ότι από τα 418 mg/L που ήταν η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σιδήρου, το τελευταίο δείγμα σιδήρου έχει συγκέντρωση περίπου 200 mg/L.

Για τη ροή διαλύματος 0,52 L/hr, παρατηρείται ότι λόγω της πολύ μικρής παροχής του διαλύματος σιδήρου διαμέσου της στήλης, η συγκέντρωση του στην έξοδο της είναι μηδαμινή και μόνο μετά τις 6 ώρες αρχίζει να αυξάνεται, φτάνοντας στο τέλος της τροποποίησης να είναι ίση με 240 mg/L από τα 418 mg/L που είναι η αρχική συγκέντρωση του σιδήρου.





**Διάγραμμα 30:** Συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην έξοδο της κλίνης κατά τη διάρκεια του πειράματος για τις παροχές 1,56 L/h και 0,52L/hr

Στο διάγραμμα 30 δίνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην έξοδο της κλίνης κατά τη διάρκεια του πειράματος για παροχή 1,56 L/h. Η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων του διαλύματος είναι ίση με 50 mg/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην έξοδο είναι σε χαμηλά επίπεδα μόνο μέχρι και το πρώτο μισάωρο του πειράματος. Στην 1<sup>η</sup> ώρα η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων αυξάνεται από τα 10 στα 33 mg/L, ενώ από την 2<sup>η</sup> ώρα και ως το τέλος του πειράματος διατηρείται σε υψηλά επίπεδα, 43-49 mg/L προσεγγίζοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας. Αυτό δείχνει ότι λαμβάνει χώρα σε σύντομο διάστημα κορεσμός της κλίνης με αποτέλεσμα μετά τα πρώτα 30 min λειτουργίας να εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων στην έξοδο αυτής.

Ως προς τη ροή του διαλύματος ίση με 0,52 L/hr, παρατηρείται ότι έως και τα πρώτα 10 min της ροής των φωσφορικών ιόντων διαμέσου της στήλης, η συγκέντρωση του φωσφόρου είναι σε χαμηλά επίπεδα, 8 mg/L, ενώ μετά τα 10 min καταγράφεται διαρκής αύξηση έως και τις 2 ώρες που φτάνει στα 31 mg/L. Στη συνέχεια και ως το πέρας του πειράματος στις 10 ώρες, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων φτάνει τα 31-36 mg/L.

## Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα και την ανάλυση του Κεφαλαίου 4 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η χρήση ζεόλιθου ο οποίος έχει τροποποιηθεί χημικά με τριχλωριούχο σίδηρο αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διεργασία η οποία μπορεί να απομακρύνει επιτυχώς τα φωσφορικά ιόντα, τόσο από υδατικά διαλύματα όσο και από στραγγίδια αφυδάτωσης με τη δυνατότητα ανάκτησης του φωσφόρου σε δεύτερο στάδιο.
- Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που επετεύχθη ήταν 5,58 mgPO<sub>4</sub>-P/g Fe-Z για υδατικά διαλύματα και 8,95 mgPO<sub>4</sub>-P/g Fe-Z για στραγγίδια αφυδάτωσης. Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, η αρχική συγκέντρωση του Fe-Z ήταν 10 g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα ήταν 200 mgPO<sub>4</sub>-P/L. Στην περίπτωση των στραγγιδίων, η αρχική συγκέντρωση του Fe-Z ήταν 5 g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα ήταν 100 mgPO<sub>4</sub>-P/L και το pH=7.
- Σε όλα τα πειράματα διαλείποντος έργου παρατηρείται ότι η προσρόφηση του μεγαλύτερου ποσοστού των φωσφορικών ιόντων στον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα, στα πρώτα 10 min του πειράματος. Από εκεί και πέρα, η μείωση των φωσφορικών ριζών του διαλύματος μπορεί να συνεχίζεται, σίγουρα όμως με πολύ πιο αργό ρυθμό. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ο σχεδιασμός τέτοιων συστημάτων θα απαιτεί ένα πολύ χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής και επομένως μικρούς όγκους αντιδραστήρων, μειώνοντας έτσι το κόστος της τεχνολογίας.
- Η ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων από την υγρή φάση κυμάνθηκε στα επίπεδα του 68,6%, 47,8%, 37,5%, 20,5%, 17,2%, 12% για αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων 5 mgPO<sub>4</sub>-P/L, 10 mgPO<sub>4</sub>-P/L, 20 mgPO<sub>4</sub>-P/L, 50 mgPO<sub>4</sub>-P/L, 100 mgPO<sub>4</sub>-P/L και 200 mgPO<sub>4</sub>-P/L αντίστοιχα για συγκέντρωση Fe-Z= 5g/L. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων, η ποσοστιαία απομάκρυνσή τους μειώνεται καθώς ο λόγος της μάζας ιόντων/μάζα προσροφητή αυξάνεται. Η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή από 5 g/L σε 10 g/L έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των φωσφορικών από το διάλυμα. Αυτό είναι λογικό, καθώς μεγαλύτερη μάζα προσροφητή σημαίνει ότι υπάρχει δυνατότητα για προσρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας ιόντων για ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων.
- Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του Fe-Z για δεδομένη συγκέντρωση προσροφητή. Αυτό είναι λογικό, καθώς αυξάνει ο λόγος της μάζας των διαθέσιμων ιόντων φωσφορικών προς τη μάζα του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου.
- Στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών στο υδατικό διάλυμα, η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή από 5 g/L σε 10 g/L είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας q του Fe-Z. Αυτό συμβαίνει γιατί ο λόγος της μάζας των διαθέσιμων ιόντων προς προσρόφηση προς τη μάζα του προσροφητή μειώνεται σημαντικά, αφού αυξάνεται η μάζα του προσροφητή, με αποτέλεσμα να μην είναι τόσο αποδοτική η προσρόφηση.
- Στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα φωσφόρου και χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος συγκέντρωσης 5g/L παρατηρείται ότι σε όλα τα διαλύματα,

εκτός από αυτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων ( $200 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$ ), επήλθε ισορροπία μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης μετά τις δύο πρώτες ώρες του πειράματος. Το διάλυμα των  $200 \text{ mg/L}$  χρειαζόταν περισσότερο χρόνο από τη μία εβδομάδα του πειράματος για να έρθει σε ισορροπία. Επίσης, διαπιστώνεται ότι για την ίδια ποσότητα ζεόλιθου, η αρχική μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα (στα πρώτα 10 min) είναι εντονότερη, όσο πιο μικρή είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων του διαλύματος. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το ποσοστό της μείωσης των φωσφορικών ιόντων σε υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης  $5 \text{ mg/L}$  παρουσία Fe-Z συγκέντρωσης  $5 \text{ g/L}$  ήταν 68,6%, ενώ στο διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων ίσης με  $200 \text{ mg/L}$ , το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 12%.

- Το pH των διαλυμάτων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συνήθως αυξανόταν. Ωστόσο οι μεταβολές του pH δεν είναι σημαντικές και δεν επηρεάζουν σημαντικά τις επικρατούσες μορφές των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη Fe-Z σε φωσφορικά διαλύματα ρυθμισμένα στο  $\text{pH}=7$  αυξάνει το pH.
- Επιπλέον, τα πειράματα έδειξαν ότι όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, τόσο πιο έντονη είναι η αύξηση του pH. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στο διάλυμα συγκέντρωσης  $5 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  το pH αυξήθηκε από το 7 στο 8,18, ενώ στο διάλυμα συγκέντρωσης  $200 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  η αύξηση του pH ήταν από το 7 στο 7,1.
- Σε πειράματα διαλείποντος έργου, ο χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος απομάκρυνε επιτυχώς τα φωσφορικά ιόντα από την υγρή φάση. Συγκεκριμένα, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητή που παρατηρήθηκε ήταν  $7,7 \text{ mgP/g}$  Fe-Z για Fe-Z συγκέντρωσης  $5 \text{ g/L}$  και  $4,9 \text{ mgP/g}$  για Fe-Z  $10 \text{ g/L}$ . Και οι δύο αυτές μέγιστες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν για αρχικό  $\text{pH}=7$  στο τέλος του πειράματος. Οι τιμές αυτές του q είναι σαφέστατα υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές q που καταγράφηκαν για υδατικά διαλύματα για παρόμοια αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων ( $50 \text{ mgP/L}$ ) και για ίδιες συγκεντρώσεις Fe-Z.
- Η εξέταση της κινητικής της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων στα διαλύματα στραγγιδίων μέσω του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου έδειξε σε όλες τις περιπτώσεις ότι δεν υπάρχει μια συνεχής μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων, όπως συμβαίνει στα υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, μετά από κάποιες ημέρες λειτουργίας και για κάποια χρονικά διαστήματα παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια. Αυτό αποδίδεται σε φαινόμενα υδρόλυσης του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικές ρίζες.
- Η μεγαλύτερη συγκέντρωση του Fe-Z προσροφά υψηλότερη συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα στραγγίδια.
- Αλλιώς, η μεγαλύτερη συγκέντρωση χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου οδηγεί και σε μεγαλύτερη απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από το διάλυμα των στραγγιδίων.
- Στα πειράματα συνεχούς ροής σε σταθερή κλίνη πληρωμένη με ζεόλιθο, κατά το πείραμα της απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων με παροχή  $1,56 \text{ L/h}$ , παρατηρείται ότι από τα πρώτα 30 min λειτουργίας της κλίνης, η συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων ήταν  $10,2 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  και  $33 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  την 1<sup>η</sup> ώρα της λειτουργίας της κλίνης. Όταν η παροχή μειώθηκε στα  $0,52 \text{ L/hr}$ , η συγκέντρωση στην έξοδο της στήλης αυξήθηκε μετά τα πρώτα 10 min του πειράματος από  $8,1 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  στα  $31 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  και στα  $36 \text{ mgPO}_4\text{-P/L}$  μετά την 1<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας. Τέλος, η έκπλυση της στήλης γίνεται με διάλυμα NaOH. Γενικά, η σταθερή στήλη

δεν είχε τα αναμενόμενα αποτελέσματα καθώς παρατηρούνταν υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα στην έξοδο της.

## Βιβλιογραφία

Altundoğan, H. Soner, and Fikret Tümen. "Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77.1 (2002): 77-85.

Altundoğan, H. Soner, and Fikret Tümen. "Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: the activation study." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78.7 (2003): 824-833.

Baerlocher C.H., Meier W.M., Olson D.H., Atlas of Zeolite Framework Types, 5th rev. ed.; Elsevier: Amsterdam (2001)

Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. (1978) Academic, p. 499.

Bellier, Nathalie, Florent Chazarenc, and Yves Comeau. "Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite." *Water research* 40.15 (2006): 2965-2971.

Bhatia S., Zeolite Catalysis: Principles and Applications; Boca Raton: CRC Press, Florida, U.S.A., (1990)

Bouropoulos N.C., Koutsoukos P.G., 2000. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 213, 381-388.

Bowden, L. I., Jarvis, A. P., Younger, P. L., and Johnson, K.L. (2009). Phosphorus removal from waste waters using basic oxygen steel slag. *Environ. Sci. Technol.*43, 2476–2481.

Boyd A.K. 1988. Sludge treatment before chamber filter presses, Boston, U.S.A, UmweL, (20) 533 – 535pp.

Breck D.W., Zeolite molecular sieves: structure. New York: Wiley Chemistry and Uses, (1971)

Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves. (1974) Wiley, 759

Brooks, Andrea S., et al. "Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate." *Ecological Engineering* 15.1 (2000): 121-132.

Cordell, D., Rosemarin, A., Schroder, J. J., and Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere* 84, 747–758.

Corma A., Martinez A., Stud. Surf. Sci. Catal. (2005), 157, 337.

Cornel P. and Schaum C. (2009), Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water and Science Technology*, 59.6, 1069- 1076.

De-Bashan, L. E., and Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res.* 38,4222–4246.

DeBusk, Thomas A., et al. "An investigation of the limits of phosphorus removal in wetlands: a mesocosm study of a shallow periphyton-dominated treatment system." *Ecological Engineering* 23.1 (2004): 1-14.

- Doyle, J.D., Parsons S.A., 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, Volume 36, Issue 16, Pages 3925-3940.
- Drizo, A., et al. "Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems." *Water Research* 33.17 (1999): 3595-3602.
- Dyer A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (2005) 157, 181.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A., Filippidis S. Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite Advances in the Research of Aquatic Environment. *Environmental Earth Sciences* (2011), p. 435-442.
- Flanigen E.M. & Mumpton F.R., Utilization of Natural Zeolites. (1977) Ch. in *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* [4], p. 165-176.
- Fukushima Yoshinoto, Effect of Zeolite Addition in Feed on the Physiological Condition of Cows, (1980) *Chikusan no Kenkyu* 33, 1393-1395.
- Gerritse, R. G. "Mobility of phosphate from wastewater in calcareous sands of Rottneest Island (WA)." *Soil Research* 31.3 (1993): 235-244.
- Gervin, L., and Hans Brix. "Removal of nutrients from combined sewer overflows and lake water in a vertical-flow constructed wetland system." *Water science and technology* 44.11-12 (2001): 171-176.
- Hare, C. V. "The evolution of calcium metasilicate in paint and coatings." *Modern Paint and Coatings* 83 (1993): 32-32.
- Helfferich, F., (1995). *Ion Exchange*, Dover Publications, New York.
- Hlavay József, Vigh Gyula, Olaszi Vendel, Inczédy János. Ammonia and iron removal from drinking water with clinoptilolite tuff. *Zeolites*, (1983) 3 [3] : 188-190.
- Inglezakis, V. J. and Pouloupoulos, S. G., (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. in: I. Edition (Ed.), *Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier.
- Isherwood, K. F. (2000). Mineral fertilizer use and the environment. Fertilizer Industry Association/United Nations Environment Programme, Paris. 106pp.
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P. and Parsons, S.A. 2001. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36, pp. 1834-1842.
- Jaffer, Y., et al. "Potential phosphorus recovery by struvite formation." *Water Research* 36.7 (2002): 1834-1842.
- Joko, Isao. "Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method." *Water Science and Technology* 17.2-3 (1985): 121-132.
- Julbe A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2005), 157, 135.
- Karaca, S., et al. "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite." *Journal of Colloid and Interface Science* 277.2 (2004): 257-263.
- Kazuo T., Utilization of Sedimentary Zeolites in Japan, (1974) Seminar on the Occurrence, Origin, and Utilization of Sedimentary Zeolites in the Circum Pacific Region, U.S.-Japan Coop. Sci. Prof., Menlo Park, CA.

- Kesraoui-Ouki, Sabéha, Christopher R. Cheeseman, and Roger Perry. "Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59.2 (1994): 121-126.
- Khadhraoui, M., Watanabe, T., and Kuroda, M. (2002). The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity, *Water Res.* 36, 3711–3718.
- Koilraj, P., and Kannan, S. (2010). Phosphate uptake behaviour of ZnAlZr ternary double hydroxides through surface precipitation. *J. Colloid Interface Sci.* 341,289–297.
- Koon J.H., Kaufman W.J., *J. Water Poll. Cont. Fed.*
- Korkusuz, E. Asuman, Meryem Beklioğlu, and Göksel N. Demirer. "Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gavel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey." *Ecological Engineering* 24.3 (2005): 185-198.
- Larmoyeux J.D. & Piper R.G., Effects of Water Reuse on Rainbow Trout in Hatcheries, (1973) *Prog. Fish Culture* 35, 2-8.
- Loganathan, Paripurnanda, et al. "Removal and recovery of phosphate from water using sorption." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44.8 (2014): 847-907.
- Martin-Klein I., Flegar Mastic' Z., Zadro R., Breljak D., Stanovic' Janda S., Stojkovic' R., Marus'ic' M., Radac'ic' M., Boranic' M., *Food Chem. Toxicol.* 39 (2001) 717.
- Molle, P., et al. "Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands." *Water Science and Technology* 51.9 (2005): 193-203.
- Mumpton F.A. & Fishman P.H., The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquiculture, (1977) *J. Anim. Sci.* 45, p. 1188-1203.
- Mumpton F.A., Mineralogy and geology of natural zeolites. New York: Reprint of Mineralogical Society of America's Reviews in Mineralogy (1993).
- Mumpton, F.A., Natural Zeolites-A New Industrial Mineral Commodity. In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Sand L.B & Mumpton F.A. (eds.) (1978)
- Nieminen Jenni, 2010, Phosphorus Recovery and Recycling from Municipal wastewater Sludge, A Master of Science thesis, School of Science and Technology, Department of Civil and Environmental Engineering.
- Noble, R. D. and Terry, P. A., (2004). Principles of Chemical Separations with Environmental Applications, Cambridge University Press, UK.
- Oguz, E. (2005). Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects* 262, 113–117.
- Oğuz H, Keçeci T, Birdane YO, Onder F, Kurtoğlu V. Effect of clinoptilolite on serum biochemical and haematological characters of broiler chickens during aflatoxicosis. *Res Vet Sci.* 2000 Aug; 69 (1):89-93
- Onagi T., Treating Experiments of Chicken Droppings With Zeolite Tuff Powder. Experimental Use of Zeolite-Tuffs as Dietary Supplements for Chickens, (1966), Rept. Yamagata Stock Raising Inst., 7-18.
- Orhan Y, Kocaoba S. Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite *Ann Chim* 2007 Aug; 97 (8):781-90.

- Pant, H. K., K. R. Reddy, and E. Lemon. "Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands." *Ecological Engineering* 17.4 (2001): 345-355.
- Pauling L., J. Am. Chem. Soc. (1929) 51, 1010.
- Pavelić K., Hadžija M., Bedrica L., Pavelić J., Đikić I., Katić M., Kralj M., Bosnar M. H., Kapitanović S., Poljak-Blaži M., Križanac Š., Stojković R., Jurin M., Subotić B. and Čolić M. Natural Zeolite Clinoptilolite: New Adjuvant in Anticancer therapy. *J. Mol. Med.*, 78, (2001) 708-720.
- Peters M.D. & Bose R.J., Clinoptilolite- A Physiochemical Approach to Ammonia Removal in Hatchery and Aquaculture Water Reuse Systems, (1975) Fish Marine Serv. Tech. Rept, 535.
- Plank C.J. The Invention of Zeolite Cracking Catalysts. (1984) *Chemtech*, v. 14, No. 4, p. 243-249.
- Quintana, M., et al. "Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production." *Chemical Engineering Journal* 111.1 (2005): 45-52.
- Quintana, M., et al. "Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): effect of the mode of BMP preparation." *Chemical Engineering Journal* 136.2 (2008): 204-209.
- Riahi, K., Thayer, B. B., Mammou, A. B., Ammar, A. B., and Jaafoura, M. H. (2009). Biosorption characteristics of phosphates from aqueous solution onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers. *J. Hazard. Mater.* 170, 511–519.
- Roques, H., Nugoho-Jeudy, L., and Lebugle, A. (1991). Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Water Res.* 25, 959–965.
- Rossouw M. 1985. Lime in Wastewater and sewage sludge, Schriftenr. Inst. Wasserversorg. Hochsch. Darmstadt.
- Ruthven D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley, New York, (1984).
- Saha, B., Chakraborty, S., and Das, G. (2009). A mechanistic insight into enhanced and selective phosphate adsorption on a coated carboxylated surface. *J. ColloidInterface Sci.* 331, 21–26.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Oxford (1978).
- Sherman J.D., Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999).
- Sparks, D. L. (2001). Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* 100, 303–319.
- Spiridonova A., Torocheshnikov N.S. and Bobylev V.N., Study of the Properties of Ammonium Nitrate in the Presence of Inorganic Additives (1975) Tr. Mosk. Khim,-Tekhnol. Inst. 85, 8-9.
- Strang, T. J., and D. G. Wareham. "Phosphorus removal in a waste-stabilization pond containing limestone rock filters." *Journal of Environmental Engineering and Science* 5.6 (2006): 447-457.



Stumm, Werner, and James J. Morgan. *Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 1970.

Trivedi, P., and Axe, L. (2006). Long-term fate of metal contaminants in soils and sediments: role of intraparticle diffusion in hydrous metal oxides. In Hamon, R., McLaughlin, M., and Lombi, E. (Eds.), *Natural attenuation of trace element availability in soils* (pp. 57–71). New York: CRC Press/Taylor & Francis Group.

Van Kauwenbergh, S. J. (2010). *World phosphate rock reserves and resources*. Birmingham, AL: IFDC

Vohla, Christina, et al. "Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review." *Ecological Engineering* 37.1 (2011): 70-89.

Vollenweider, R. A. (1968). *The scientific basis of lake and stream eutrophication, with particular reference to the phosphorus and nitrogen as eutrophication factors*. Technical Report DAS/SCI/68, 27. Paris: OECD.

Wanga Shaobin, Peng Yuelian. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment *Chemical Engineering Journal*. (2010) 156 [1] : 11–24.

Weiner, E. R. (2008). *Applications of environmental aquatic chemistry*. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group.

Weitkamp J., *Solid State Ionics*, (2000) 131, 175.

Westholm, Lena Johansson. "Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment?." *Water Research* 40.1 (2006): 23-36.

Wood, R. B., and C. F. McAtamney. "Constructed wetlands for wastewater treatment: The use of laterite in the bed medium in phosphorus and heavy metal removal." *Management and Ecology of Freshwater Plants*. Springer Netherlands, 1996. 323-331.

World Phosphate rock reserves and resources, IFDC, 2010

Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N., and Perry, R. (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. *Environ. Pollut.* 49, 183–233.

Zarkovic N, Zarkovic K, Kralj M, Borovic S, Sabolovic S, Blazi MP, Cipak A, Pavelic K. Anticancer and antioxidative effects of micronized zeolite clinoptilolite. *Anticancer Res.* (2003) 2B.

Δημητριάδου Ε., 2007, Μεταπτυχιακή Εργασία, Σταθεροποίηση Εδαφών με ταυτόχρονη Ανάκτηση Φωσφόρου από Υδατικά Απόβλητα, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Διονυσίου Ουρανία-Νίνα, 2010, Διδακτορική διατριβή, Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρόπησης υδάτων άρδευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Κοφινά Αικατερίνη-Κανέλλα, 2006, Διδακτορική διατριβή, Ανάκτηση Ανόργανων Φωσφορικών από Υδατικά Διαλύματα. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Περράκη Θ. Βιοχημικά Ορυκτά και Πετρώματα, Φωσφάτα

<http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/phosphorus/EL.pdf>

