

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΠΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ <<ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ>>

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ



Σταυρούλα Καππά

Αθήνα, Ιούνιος 2017

<<ΕΠΙΣΤΗΜΗ& ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ>>

Επιβλέπων: Επίκουρος καθηγητής Σ. Μαλαμής



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΠΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ <<ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ>>

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ

Σταυρούλα Καππά

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Επιβλέπων: Επίκουρος καθηγητής Σ. Μαλαμής

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, ειδικές ευχαριστίες ανήκουν στον επιβλέποντα Επίκουρο καθηγητή Συμεών Μαλαμή για την ανάθεση του θέματος, τη στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του τόσο κατά το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, όσο και κατά το στάδιο της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου και συγκεκριμένα τη Μαριάννα Γιολδάση, τον κ. Νίκο Κουρή, τον κ. Γιάννη Ματζιάρα, τη Χαρά Γιαννάτου και τον υποψήφιο διδάκτορα Βαγγέλη Στατήρη για το φιλικό κλίμα, την κατανόηση και την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αγάπη και την ηθική υποστήριξη τους.

Περίληψη

Ο φώσφορος είναι απαραίτητος , μη ανανεώσιμος πόρος, ο οποίος δεν μπορεί να αντικατασταθεί από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο της φύσης.

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί, η ετήσια κατανάλωση φωσφόρου έως το 2050 θα φτάσει τα 70 εκατομμύρια τόνους. Βάσει αυτού του ρυθμού κατανάλωσης, τα μισά από τα σημερινά αποθέματα φωσφορικών πετρωμάτων θα έχουν καταναλωθεί εντός των επόμενων 60-70 ετών.

Επιπροσθέτως, κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών λόγω της ανθρώπινης παρέμβασης στον παγκόσμιο κύκλο του φωσφόρου, έχει μεταφερθεί σχεδόν μισό δισεκατομμύριο τόνοι του στοιχείου αυτού από την λιθόσφαιρα στην υδρόσφαιρα. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ρύπανση των υδάτινων σωμάτων λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων θρεπτικών κυρίως φωσφόρου αλλά και αζώτου.

Λαμβάνοντας υπόψη την έλλειψη του πόρου αυτού καθώς και τις αρνητικές συνέπειες που έχουν προκληθεί από την εκτεταμένη χρήση του, οι προσπάθειες ανάπτυξης τεχνολογιών ανάκτησης του φωσφόρου που περιέχεται στα λύματα είναι ιδιαιτέρως σημαντικές.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διεξήχθησαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, στα οποία εξετάστηκε η ικανότητα απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα και από στραγγίδια αφυδάτωσης μέσω της προσρόφησης τους σε χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο. Επίσης, εξετάστηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ζεόλιθου αφού πρώτα έχει προηγηθεί η εκρόφηση των φωσφορικών ιόντων από το τροποποιημένο ορυκτό. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν: 1) η επίδραση του pH στη διεργασία της προσρόφησης, 2) η επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων (χλωριόντων, θειικών και νιτρικών) στη διεργασία της προσρόφησης, 3) η επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητή στην απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων 4) διερεύνηση της κινητικής και της ισορροπίας της διεργασίας 5) η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης σιδήρου (που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού) στη διεργασία της προσρόφησης, 6) η δυνατότητα αναγέννησης του τροποποιημένου ζεόλιθου μέσα από επαναλαμβανόμενους κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χημικά τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος απομακρύνει επιτυχώς τα φωσφορικά ιόντα τόσο από τα υδατικά διαλύματα όσο και από τα στραγγίδια αφυδάτωσης ακόμα και κατά την επαναχρησιμοποίηση του. Επομένως, η διεργασία αυτή αποτελεί πολλά υποσχόμενη όσον αφορά την ανάκτηση του φωσφόρου από τα λύματα. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι θα πρέπει να πραγματοποιηθεί

iii

περαιτέρω έρευνα ως προς την εύρεση χαμηλού κόστους διαλυμάτων αναγέννησης του ορυκτού, τις μεθόδους ανάκτησης του φωσφόρου αλλά και το κόστος εφαρμογής της παρούσας διεργασίας.

Abstract

Phosphorus is an essential, non-renewable source, which cannot be replaced from any element in nature.

According to different studies that have been carried out, the annual phosphorus consumption till 2050 will reach 70 million tones. Based on this consumption rhythm, half of the current phosphate rock deposits will be consumed between the next 60-70 years.

In addition, during the last fifty years due to human intervention on the global phosphorus cycle, half of a billion tons of this element had been transferred from the lithosphere to the hydrosphere. The effect of this is the water body pollution, due to the presence of nutrient concentration mainly of phosphorus and nitrogen as well.

Taking into account the scarcity of this source as well as the negative consequences caused by the abuse of this element, attempts for the development of phosphorus recovery technologies inherited in the effluent is a major importance.

On this master thesis, investigations took place, concerning the removal of phosphate ions by using chemically modified zeolite with iron Fe(III) from aqueous solutions and supernatant originating from the anaerobic digestion. Furthermore, the regeneration and the reuse of the material are examined as well. More specific, from the cross-project experiments that were done, it was studied: 1) the effect of pH on the adsorption of phosphate ions from the modified zeolite, 2) the effect of the presence of competitive ions (chlorides, sulfates and nitrates) during the adsorption process, 3) the effect of the adsorbent concentration on the removal of phosphate ions 4) Study of adsorption isotherms and kinetic models, 5) the effect of the initial iron concentration (used for the mineral modification) on the adsorption process, 6) possibility for regeneration of the modified zeolite after recurring cycles of adsorption/ desorption.

Experimental results demonstrate that the chemically modified zeolite with iron (III) is successfully removed the phosphate ions both from the aqueous solutions and digestion leachates even during the reuse. Therefore, this results as a promising process, regarding the phosphorus recovery, rising from wastewater. However, it should be noticed that further research should be carried out on finding low-cost regeneration solutions, the recovery methods of phosphorus but also on the implementation cost of this process.

Περιεχόμενα

Περίληψη	iii
Abstract	v
Κεφάλαιο 1°: Εισαγωγή	5
Κεφάλαιο 2°: Θεωρητικό μέρος	7
2.1 Φωσφόρος- Χρήσεις-Προβλήματα	7
2.1.1 Γενικά	7
2.1.2 Η παρουσία του φωσφόρου στη φύση	8
2.1.3 Ο κύκλος του Φωσφόρου	8
2.1.4 Μορφές φωσφόρου στα λύματα	10
2.1.5 Θεσμικό πλαίσιο για την απομάκρυνση του φωσφόρου από υγρά απ	όβλητα 10
2.1.6 Αυξημένη χρήση φωσφόρου – Ανάγκη για ανάκτηση	14
2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου	16
2.2.1 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου	16
2.2.2 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου	24
2.3 Μη συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου	28
2.3.1 Διεργασία κρυστάλλωσης με τη μέθοδο DHV Crystalator $^{\circ\circ}$	29
2.3.2 Διεργασία κρυστάλλωσης με τη μορφή στρουβίτη	31
2.3.3 Διεργασίες θερμο-χημικής επεξεργασίας	37
2.4 Ρόφηση	39
2.4.1 Μηχανισμοί ρόφησης φωσφόρου	39
2.4.2 Ισόθερμες ρόφησης	43
2.4.3 Κύριοι τύποι ισόθερμων καμπυλών	44
2.4.4 Ισόθερμη Langmuir	45
2.4.5 Ισόθερμη Freundlich	48
2.4.6 Μοντέλα κινητικής	49
2.4.7 Εξίσωση ψευδο- πρώτης τάξης (pseudo- first order)	49
2.4.8 Εξίσωση ψευδο- δεύτερης τάξης (pseudo-second order)	50
2.4.9 Η εξίσωση Elovich	50
2.5 Ζεόλιθος	51
2.5.1 Ιστορική ανασκόπηση	51
2.5.2 Δομή Ζεόλιθου	53

2.5.3 Ιδιότητες Ζεόλιθου	54
2.5.4 Χρήσεις Ζεόλιθου	56
2.5.5 Κλινοπτιλόλιθος	60
Κεφάλαιο 3°: Πειραματικό πρωτόκολλο	62
3.1 Συνοπτική περιγραφή	62
3.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης	64
3.3 Τροποποίηση ζεόλιθου	65
3.4 Πειραματικοί κύκλοι	68
3.4.1 Παρασκευή διαλύματος φωσφορικών	68
3.4.2 Περιγραφή πειραματικών κύκλων	68
3.5 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού παραμέτρων	81
3.5.1 Προσδιορισμός pH	81
3.5.2 Προσδιορισμός αγωγιμότητας	81
3.5.3 Προσδιορισμός Ολικών (TSS) και πτητικών (VSS) αιωρούμενων στερεών	81
3.5.4 Προσδιορισμός COD	82
3.5.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N)	83
3.5.6 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου (NO₃-N)	84
3.5.7 Προσδιορισμός θειικών ιόντων	
3.5.8 Προσδιορισμός χλωριόντων	85
3.5.9 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών	85
3.5.10 Προσδιορισμός της σύστασης του ζεόλιθου	87
Κεφάλαιο 4° : Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων	89
4.1 Σύσταση Φυσικού Ζεόλιθου, Τροποποιημένου Ζεόλιθου με σίδηρο και τροποποιημένου μετά από προσρόφηση φωσφορικών	89
4.2 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z	
4.2.1 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών υδατικών διαλυμάτων 10 mg P/I φωσφορικών σε Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/I	93
4.2.2 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης υδατικών διαλυμάτων φωσφορικών 50 mg P/I σε Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/I	
4.2.3 Σύγκριση τελικών τιμών Q για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φω σε υδατικά διαλύματα	σφορικών 98
4.2.4 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών από Fe-Z α στραγγίδια αφυδάτωσης	3ε 99
4.3 Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικώ	ον από Fe-
Ζ	100

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Απαιτήσεις για απορρίψεις από ΕΕΛ, εφαρμόζεται η τιμή συγκέντρωσης ή το
ποσοστό μείωσης
Πίνακας 2. Απαιτήσεις για απορρίψεις από Ε.Ε.Λ. σε ευαίσθητες περιοχές όπου παρουσιάζεται
το φαινόμενο του ευτροφισμού13
Πίνακας 3. Παράδειγμα οριακών τιμών φωσφόρου και αζώτου σε ευαίσθητους αποδέκτες
(Malamis, Katsou and Fatone, 2015)14
Πίνακας 4. Παραδείγματα υπερβολικής παρουσίας και έλλειψης φωσφόρου (Larsen, Udert and
Lienert, 2013)
Πίνακας 5. Γραμμικές μορφές ισόθερμων Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (Chen,
2015)
Πίνακας 6. Χρονοδιάγραμμα ανακάλυψης μερικών σημαντικών τύπων Ζεόλιθου (Inglezakis and
Zorpas, 2012)
Πίνακας 7. Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων62
Πίνακας 8. Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια του Na-Z, Fe-Z, Fe-Z+ PO ₄ -P89
Πίνακας 9. Αναλογίες Al, Fe, Ca και Mg προς Si για τα τρια εξεταζόμενα υλικά
Πίνακας 10. Σύγκριση τελικών τιμών Q για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών 98
Πίνακας 11. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στραγγιδίων αφυδάτωσης
Πίνακας 12. Αποτελέσματα πειράματος προσρόφησης φωσφορικών ιόντων με τη χρήση Fe-Z
από στραγγίδια αφυδάτωσης99
Πίνακας 13. Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών, υπό την παρουσία χλωριόντων για
δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z104
Πίνακας 14. Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων με τη χρήση Fe-Z, υπό την
παρουσία θειικών για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή
Πίνακας 15. Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων με τη χρήση Fe-Z, υπό την
παρουσία νιτρικών για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή
Πίνακας 16. Αποτελέσματα πειραμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης Fe-Z
Πίνακας 17.Αποτελέσματα πειράματος εκρόφησης του Fe-Z με διάλυμα NaOH 1M121
Πίνακας 18. Αποτελέσματα 1 ^{ης} Προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης
Πίνακας 19. Αποτελέσματα επαναχρησιμοποίησης του Fe-Z128
Πίνακας 20.Σύγκριση αποτελεσμάτων 1 ^{ης} προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης129
Πίνακας 21. Αποτελέσματα εκρόφησης φωσφορικών ιόντων με τη χρήση τεσσάρων διαλυμάτων
αναγέννησης
Πίνακας 22. Αποτελέσματα πειράματος διαφορετικών συγκεντρώσεων προσροφητή
Πίνακας 23. Αποτελέσματα από την εφαρμογή της Ισόθερμης Langmuir133
Πίνακας 24. Αποτελέσματα ισόθερμης προσρόφησης Freundlich133
Πίνακας 25. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και
της εξίσωσης Elovich για Fe-Z=10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO4-P/l137
Πίνακας 26. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και
της εξίσωσης Elovich για Fe-Z=10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO4-P/l, υπό
την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων χλωριόντων
Πίνακας 27. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και
της εξίσωσης Elovich για Fe-Z=10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO ₄ -P/l, κατά
τη διεργασία 1 ^{ης} προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης142

Κεφάλαιο 1°: Εισαγωγή

Ο φώσφορος αποτελεί απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για όλα τα έμβια όντα. Ωστόσο, ο εμπλουτισμός των επιφανειακών υδάτων με αυξημένες συγκεντρώσεις φωσφόρου όπως και αζώτου διαταράσσουν την ισορροπία του συστήματος, προκαλώντας προβλήματα όπως ο ευτροφισμός. Οι κυριότερες πηγές θρεπτικών συστατικών που προκαλούν αυτή τη διαταραχή προέρχονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, κυρίως από την υπερβολική λίπανση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων και τη διάθεση των υγρών αποβλήτων. Παράλληλα, οι χρήσεις του φωσφόρου στις μέρες μας απειλούν σημαντικά τη μελλοντική ικανότητα παραγωγής τροφίμων, καθώς ο φώσφορος που χρησιμοποιείται στα λιπάσματα προέρχεται κυρίως από φωσφορικά πετρώματα, δηλαδή από μη ανανεώσιμη πηγή η οποία βρίσκεται υπό εξάντληση.

Δεδομένων αυτών, η επιστημονική έρευνα παγκοσμίως έχει στραφεί στην αντιμετώπιση των δυο αυτών ζητημάτων (έλλειψης και ρύπανσης) που προκαλούνται από τη χρήση του φωσφόρου. Η λύση αυτών μπορεί να δοθεί μέσα από την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του φωσφόρου που απαντάται στα υγρά απόβλητα. Βασικό ερευνητικό αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων με την εφαρμογή τροποποιημένου χημικά ζεόλιθου, καθώς και η επαναχρησιμοποίηση του. Εν συνεχεία, μέσω αυτής της διεργασίας μπορεί ο φώσφορος να ανακτηθεί ως χημικό προστιθέμενης αξίας. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάκτηση φωσφόρου από τα στραγγίδια αφυδάτωσης και από τη δευτεροβάθμια εκροή σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Πιο αναλυτικά, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διεξήχθησαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, στα οποία εξετάστηκε η ικανότητα απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα και από στραγγίδια αφυδάτωσης μέσω της προσρόφησης τους σε χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο. Επίσης, εξετάστηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ζεόλιθου αφού πρώτα έχει προηγηθεί η εκρόφηση των φωσφορικών ιόντων από το τροποποιημένο ορυκτό. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν: 1) η επίδραση του pH στη διεργασία της προσρόφησης, 2) η επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων (χλωριόντων, θειικών και νιτρικών) στη διεργασία της προσρόφησης, 3) η επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητή στην απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων 4) διερεύνηση της κινητικής και της ισορροπίας της διεργασίας 5) η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης σιδήρου (που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού) στη διεργασία της προσρόφησης, 6) η δυνατότητα αναγέννησης του

τροποποιημένου ζεόλιθου μέσα από επαναλαμβανόμενους κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης.

Στο κεφάλαιο 2 της παρούσας διπλωματικής παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας. Συγκεκριμένα, αναλύονται οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα, αλλά και προχωρημένες μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί σε επίπεδο πλήρους και πιλοτικής κλίμακας. Επιπλέον, παρουσιάζονται θεωρητικά στοιχεία για το ζεόλιθο ως ορυκτό πέτρωμα και δίνονται πληροφορίες για τη δομή του, τις ιδιότητες του και τις χρήσεις του σε διάφορους τομείς. Επίσης, παρουσιάζεται η διεργασίας της ρόφησης, οι μηχανισμοί ρόφησης, και οι βασικότερες εξισώσεις που περιγράφουν την κινητική και την ισορροπία της προσρόφησης.

Στο 3° κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται στο 4° κεφάλαιο, ενώ τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναφέρονται στο 5° κεφάλαιο. Στο τέλος της διπλωματικής ακολουθεί η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε.

Κεφάλαιο 2°: Θεωρητικό μέρος

2.1 Φωσφόρος- Χρήσεις-Προβλήματα

2.1.1 Γενικά

Ο φώσφορος (P) είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97 που ανήκει στην κατηγορία των αμετάλλων. Ανακαλύφθηκε το 1669 από τον αλχημιστή Hennig Brand,ο οποίος παρατήρησε μέσω της απόσταξης ούρων μια ουσία που είχε την ιδιότητα να εκπέμπει φως στο σκοτάδι. Βάσει αυτής της παρατήρησης, ο φώσφορος πήρε το όνομα του από τις ελληνικές λέξεις φως και φέρον (Cousins, Caballero and Ross, 2012).

Ο φώσφορος είναι το ενδέκατο πιο κοινό στοιχείο στη Γη και έχει θεμελιώδη σημασία για όλα τα έμβια όντα. Αποτελεί το 1% του συνολικού σωματικού βάρους του ανθρώπου και διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο σε βασικές βιοχημικές αντιδράσεις που αφορούν στο γενετικό υλικό (DNA, RNA), τη μεταφορά ενέργειας (ATP, NADH), αλλά και τη δομική υποστήριξη των οργανισμών, που παρέχεται μέσω των μεμβρανών (Calvo and Lamberg-Allardt, 2015).Αποτελεί επίσης, απαραίτητη θρεπτική ουσία τόσο για την ανάπτυξη των φυτών όσο και των ζώων. Για το λόγο αυτό συνιστά βασικό συστατικό των λιπασμάτων, αλλά και των ζωοτροφών. Οι άνθρωποι και τα ζώα προσλαμβάνουν τον φώσφορο μέσω της τροφής, ενώ τα φυτά με την σειρά τους προσλαμβάνουν το φώσφορο από το έδαφος μέσω του ριζικού τους συστήματος.

Ο φώσφορος αποτελεί αναντικατάστατο συστατικό στον τομέα της γεωργίας, καθώς ευνοεί την ανάπτυξη των φυτών και συμβάλει στην ωρίμανση των καρπών (Johnston, 2000). Απόδειξη αυτού είναι το γεγονός ότι, σε παγκόσμια κλίμακα, το μεγαλύτερο μέρος (90%) των εξορυγμένων φωσφορικών πετρωμάτων, χρησιμοποιείται στη γεωργία και την παραγωγή τροφίμων (Johnston and Dawson, 2005).

Επιπλέον, ο φώσφορος με τη μορφή των φωσφορικών αλάτων, χρησιμοποιείται σε είδη καθαρισμού, καθώς μειώνει τη σκληρότητα του νερού και καθιστά ευκολότερη τη διαδικασία του καθαρισμού (Nieminen, 2010).

Παρότι απαραίτητος για τη διατήρηση της ζωής, σε ένα υδάτινο οικοσύστημα οι αυξημένες συγκεντρώσεις φωσφόρου μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα ευτροφισμού. Ως ευτροφισμός ορίζεται ο εμπλουτισμός ενός επιφανειακού υδάτινου οικοσυστήματος με θρεπτικά συστατικά (νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, που προέρχονται από απορρυπαντικά, λιπάσματα, απόβλητα), τα οποία προκαλούν επιταχυνόμενη ανάπτυξη των αλγών και των φυκών, η οποία με την πάροδο του χρόνου οδηγεί σε ανεπιθύμητες αλλαγές στην ποιότητα του νερού και διαταράσσει την οικολογία του συστήματος (Johnston and Dawson, 2005).

2.1.2 Η παρουσία του φωσφόρου στη φύση

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, ο φώσφορος δεν απαντάται σπάνια στη φύση, αλλά αντίθετα αποτελεί το ενδέκατο σε αφθονία στοιχείο και λαμβάνει χώρα στα ορυκτά που συνθέτουν το φλοιό της Γης.

Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση του φωσφόρου στα περισσότερα πετρώματα είναι πολύ μικρή και δεν έχει καμία εμπορική σημασία. Ωστόσο, εμπορικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα, αρκετά πλούσια σε φώσφορο, εντοπίζονται σε ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα. Οι τύποι αυτών των πετρωμάτων έχουν πολύ διαφορετικά ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά. Αξίζει να αναφερθεί, ότι το 85% της παγκόσμιας παραγωγής φωσφόρου προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα, ενώ το υπόλοιπο 15% από ορυκτά ηφαιστειακής προέλευσης.

Στις μέρες μας, οι περιοχές ανά τον κόσμο που έχουν τα περισσότερο εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα φωσφορικών πετρωμάτων είναι η Βόρεια Αμερική, η Αφρική, η Κίνα και η Μέση Ανατολή (Johnston, 2000).





2.1.3 Ο κύκλος του Φωσφόρου

Ο κύκλος του φωσφόρου διαφέρει από τους υπόλοιπους βιογεωχημικούς κύκλους, καθώς δεν περιλαμβάνει ατμοσφαιρική φάση (είναι ιζηματογενούς τύπου). Ο φώσφορος εντοπίζεται σε πετρώδεις σχηματισμούς και ιζηματογενή πετρώματα με τη μορφή των φωσφορικών αλάτων. Βασικό ορυκτό του είναι ο απατίτης , με χημικό τύπο: $Ca_5(PO_4)_3(F.OH,Cl)$.

Μέσω της χημικής αποσάθρωσης και διάβρωσης των ορυκτογεννών πετρωμάτων, τα φωσφορικά άλατα απελευθερώνονται και διατίθενται στο έδαφος και στο νερό απ' όπου προσλαμβάνονται από τους παραγωγούς (φυτά και ζώα). Με τον τρόπο αυτό, ο φώσφορος

εισέρχεται στα τροφικά πλέγματα σχηματίζοντας έτσι τη βάση του βιοχημικού κύκλου του. Καθώς προσλαμβάνεται από τους ζωτικούς ιστούς των διαφόρων παραγωγών, επιστρέφει και πάλι στο έδαφος μέσα από τις απεκκρίσεις των ζώων και την αποσύνθεση της νεκρής οργανικής ύλης. Ο ρυθμός ανακύκλωσης του είναι αργός και σταθερός.

Στα υδάτινα οικοσυστήματα, ο φώσφορος ακολουθεί την ίδια διαδικασία, καθώς δεν είναι ιδιαίτερα διαλυτός, δεσμεύεται στα ιζήματα του εδάφους και φτάνει σε αυτά κυρίως μέσω της απορροής των σωματιδίων του εδάφους. Τέλος, τα φωσφορικά καταλήγουν στον πυθμένα των υδάτινων σωμάτων. Αποτέλεσμα αυτού, όταν τα ιζήματα αναταράσσονται, να επιστρέφουν στην στήλη του νερού λαμβάνοντας και πάλι μέρος στον κύκλο του φωσφόρου (Ruttenberg, 2013).



Διάγραμμα 2. Ο κύκλος του φωσφόρου

(http://media.showme.com/files/1000035013/pictures/thumbs/1813369/last_thumb1417802747.jpg)

Η σύγχρονη ανθρώπινη δραστηριότητα και η συνεπακόλουθη εκβιομηχάνιση έχουν μεταβάλλει τον κύκλο του φωσφόρου με πολλούς τρόπους, συμπεριλαμβανομένης της αποψίλωσης των τροπικών δασών και της χρήσης γεωργικών λιπασμάτων.

Με την αποψίλωση ή καύση των τροπικών δασών, τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους απομακρύνονται από αυτό μέσω των βροχοπτώσεων, καθιστώντας τη γη μη παραγωγική. Συμπερασματικά, μέσω της γεωργικής απορροής των λιπασμάτων, της διαρροής αστικών και βιομηχανικών λυμάτων και άλλων πηγών, ένα μεγάλο μέρος του φωσφόρου εναποτίθεται σε φυσικά υδάτινα σώματα (Desmidt *et al.*, 2015).

2.1.4 Μορφές φωσφόρου στα λύματα

Ο φώσφορος υπάρχει στα λύματα και το νερό είτε ως ανόργανος, δηλαδή ορθοφωσφορικές ρίζες και πολυφωσφορικές αλυσίδες, είτε ως οργανικός. Οι ανόργανες πολυφωσφορικές αλυσίδες και ο οργανικός φώσφορος, μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά μέσω της διεργασίας της υδρόλυσης. Έτσι, τα ορθοφωσφορικά αποτελούν περίπου το 50% του ολικού φωσφόρου των λυμάτων όταν είναι φρέσκα.

Αντίθετα, στην περίπτωση που τα ανεπεξέργαστα λύματα παραμένουν για κάποιο χρονικό διάστημα στο δίκτυο ή και στην περίπτωση επεξεργασμένων λυμάτων, τα ορθοφωσφορικά μπορεί να φτάσουν και το 90% του ολικού φωσφόρου των λυμάτων, λόγω της ταχύτατης υδρόλυσης των σύνθετων μορφών φωσφόρου (Μαμάης, no date). Γενικά, στα υδάτινα οικοσυστήματα, οι μορφές του φωσφόρου που επικρατούν εξαρτώνται από το pH. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3, για τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 7-9 και που συνήθως παρουσιάζονται στα επεξεργασμένα λύματα, οι μορφές φωσφόρου που ευικρατούν είναι το όξινα φωσφορικά ιόντα (HPO_4^{2-}) και το δισόξινα φωσφορικά ιόντα ($H_2PO_4^-$). Σε αλκαλικό pH το μεγαλύτερο ποσοστό των φωσφορικών είναι της μορφής των όξινων φωσφορικών, ενώ σε όξινο pH επικρατούν τα $H_2PO_4^-$ και σε πολύ χαμηλό pH τα H_3PO_4 (Hultman *et al.*, 2011; Ventosa i Capell, 2015).



Διάγραμμα 3. Καμπύλη κατανομής $H_3PO_4/H_2PO_4^-/H_2PO_4^{2-}/PO_4^{-3}$ (Ventosa i Capell, 2015).

2.1.5 Θεσμικό πλαίσιο για την απομάκρυνση του φωσφόρου από υγρά απόβλητα

Η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, όπως τροποποιήθηκε και ισχύει, με την Οδηγία 98/15/ΕΚ της Επιτροπής αφορά στη συλλογή, επεξεργασία και διάθεση των αστικών λυμάτων και συγκεκριμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.

Στην Ελλάδα, η εν λόγω Οδηγία εντάχθηκε στο εθνικό δίκαιο με την ΚΥΑ 5673/400/1997 (ΦΕΚ. 192/Β'/14-03-1997) με τίτλο "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων".

Σύμφωνα με την ανωτέρω Οδηγία, καθορίζεται η ελάχιστη αναγκαία τεχνική υποδομή (δίκτυα αποχέτευσης και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων) που πρέπει να διαθέτουν οι πόλεις και οι οικισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ανάλογα με τον ισοδύναμο πληθυσμό και τον υδάτινο αποδέκτη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Έτσι και σύμφωνα με τα οριζόμενα, στην Οδηγία, οι υδάτινοι αποδέκτες κατηγοριοποιούνται σε κανονικοί, ευαίσθητοι και λιγότερο ευαίσθητοι. Ωστόσο, στην Ελλάδα κρίθηκε ότι δεν είναι περιβαλλοντικά σκόπιμο να εφαρμοστεί ο χαρακτηρισμός των λιγότερο ευαίσθητων περιοχών. Επομένως, για ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 10.000 οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σχεδιάζονται και κατασκευάζονται για δύο κατηγορίες περιοχών.

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

Επιπλέον, η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ ορίζει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων που πρέπει να επιτυγχάνονται στις εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Παράλληλα, καθορίζονται συγκεκριμένα χρονικά όρια μέσα στα οποία οι οικισμοί που εμπίπτουν στις διατάξεις της οφείλουν να ολοκληρώσουν την κατασκευή των απαιτούμενων υποδομών συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης των αστικών τους υγρών αποβλήτων.

Η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων προσδιορίζεται σε όρους βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅), χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS). Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων θα πρέπει να βρίσκονται εντός των ορίων που παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Απαιτήσεις για απορρίψεις από ΕΕΛ, εφαρμόζεται η τιμή συγκέντρωσης ή το

ποσοστό μείωσης.

Παράμετροι	Ελάχιστη Συγκέντρωση εκατοστιαία μείωση (1)		Μέθοδοι μέτρησης αναφοράς	
Βιοχημικές ανάγκες σε οξυγόνο (BOD₅ στους 20°C) χωρίς νιτροποίηση(3)	25 mg/l O ₂	70-90 40 δυνάμει άρθρου 4 παράγραφος 2	Ομογενοποιημένο, αδιήθητο ακατακάθιστο δείγμα, προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου πριν και μετά πενθήμερη επώαση 20°C ±1, σε απόλυτο σκότος. Προσθήκη παρεμποδιστή της νιτροποίησης.	
Χημικές ανάγκες σε οξυγόνο (COD)	125 mg/l O2	75	Ομογενοποιημένο, αδιήθητο, ακατακάθιστο δείγμα Διχλωμικό κάλιο	
Ολικά αιωρούμενα στερεά	35 mg/l (3) 35 δυνάμει άρθρου 4 παράγραφος 2(άνω των 10000 ι.π.) 60 δυνάμει άρθρου 4 παράγραφος 2 (2000-10000 ι.π.)	90 (3) δυνάμει άρθρου 4 παράγραφος 2(άνω των 10000 ι.π.) 70 δυνάμει άρθρου 4 παράγραφος 2 (2000-10000 ι.π.)	 - Διήθηση αντιπροσωπευτικού δείγματος μέσω φίλτρου μεμβράνης των 0,45 μm. Ξήρανση σε θερμοκρασία 105°C και ζύγιση. - Φυγοκέντρωση αντιπροσωπευτικού δείγματος (επί 5 τουλάχιστον λεπτά, με μέση ελάχιστη επιτάχυνση 2 800-3 200 g). Ξήρανση σε θερμοκρασία 105°C και ζύγιση. 	
(1) Μείωση ανάλογα με το φορτίο των εισρεόντων λυμάτων.				
 (2) Η παράμετρος αυτή μπορεί να αντικατασταθεί από άλλη: ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) ή ολικές ανάγκες σε οξυγόνο (TOD) αν μπορεί να ευρεθεί σχέση μεταξύ του BOD₅ και της υποκατάστατης παραμέτρου. (2) Η αποίτηση αυτή είναι ποραιοςτική 				

Επιπρόσθετα, η Οδηγία επιβάλλει όρια (στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων) για υδάτινους αποδέκτες που χαρακτηρίζονται ως ευαίσθητοι, λόγω της

ύπαρξης ευτροφισμού. Για τις περιοχές αυτές απαιτείται η παρακολούθηση των τιμών αζώτου (N) και φωσφόρου (P). Όσον αφορά το φώσφορο, επιτρέπονται συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου έως 2 mg/l για περιοχές με ισοδύναμο πληθυσμό 10.000-100.000 κατοίκους και έως 1 mg/l για περιοχές με ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 100.000 κατοίκους, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Απαιτήσεις για απορρίψεις από Ε.Ε.Λ. σε ευαίσθητες περιοχές όπου παρουσιάζεται το φαινόμενο του ευτροφισμού

Παράμετροι	Συγκέντρωση	Ελάχιστη εκατοστιαία μείωση (1)	Μέθοδοι μέτρησης αναφοράς	
Ολικός φώσφορος	2 mg/l (10.000- 1.000.000 ι.π.) 1 (mg/l άνω των 100.000 ι.π.)		Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης	
ολικό άζωτο (2)	15 mg/l (10.000- 1.000.000 ι.π.) (3) 10 (mg/l άνω 70-80 των 100.000 ι.π.)(3)		Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης	
(1) Μείωση ανάλογα με το φορτίο των εισρεόντων λυμάτων.				
(2) Ολικό άζωτο σημαίνει το άθροισμα του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (οργανικές και NH₃) του αζώτου των νιτρικών ιόντων (NO₃) και του αζώτου των νιτρωδών ιόντων (NO₂).				
(3) Οι ως άνω συγκεντρώσεις αποτελούν ετήσιο μέσο όρο, σύμφωνα με το παράρτημα 1 σημείο Δ. 4. γ). Ωστόσο,, οι απαιτήσεις για το άζωτο σύμφωνα με το παράρτημα Ι σημείο Δ. Ι. ότι επιτυγχάνεται το ίδιο επίπεδο προστασίας. Στην περίπτωση αυτή, όταν ο ημερήσιος μέσος όρος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20 mg/l ολικού αζώτου για όλα τα δείγματα, όταν η θερμοκρασία των λυμάτων στο βιοαντιδραστήρα είναι ανώτερη ή ίση των 12. Αντί για την προϋπόθεση της θερμοκρασίας, μπορεί να εφαρμοστεί ένας περιορισμένος χρόνος λειτουργίας, ανάλογος με τις τοπικές κλιματικές συνθήκες.				

Στο σημείο αυτό, επισημάνεται ότι σε χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και ο Καναδάς το κανονιστικό πλαίσιο για την διαχείριση των λυμάτων εφαρμόζεται με μια διαφορετική προσέγγιση. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, ο καθορισμός των ορίων γίνεται σε κρατικό ή τοπικό επίπεδο, λαμβάνοντας υπόψη κατά πόσο οι υδάτινοι αποδέκτες μπορούν να ανταποκριθούν στις συνολικές ημερήσιες μέγιστες φορτίσεις θρεπτικών ουσιών. Συνεπώς, ορισμένα υδάτινα σώματα έχουν ιδιαίτερα αυστηρά όρια συγκέντρωσης φωσφόρου και αζώτου, όπως στις Μεγάλες Λίμνες στον Καναδά, όπου το όριο εκροής για τον φώσφορο είναι μεταξύ 0,25-0,5 *mgP/l* και για το άζωτο δεν ξεπερνά τα 6 *mgN/l*. Τέλος, αυστηρές συγκεντρώσεις φωσφόρου έχουν θεσπιστεί και στη Λιμνοθάλασσα της

Βενετίας στην Ιταλία αλλά και στον ποταμό Ασωπό στην Ελλάδα, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3 που ακολουθεί (Malamis, Katsou and Fatone, 2015).

Πίνακας 3. Παράδειγμα οριακών τιμών φωσφόρου και αζώτου σε ευαίσθητους αποδέκτες (Malamis, Katsou and Fatone, 2015).

TN (mg N/I)	NO ₃ -N (mgN/I)	NO ₂ -N (mg N/I)	NO₄-N (mg N/I)	TP (mg P/l)	PO ₄ -P (mgP/l)	Τοποθεσία
10	-	0,3	2	1	0,5	Lagoon of Venice, Italy
10	7	0,5	2	1		Asopos River, Greece

2.1.6 Αυξημένη χρήση φωσφόρου - Ανάγκη για ανάκτηση

Αναφορικά με την διευθέτηση της χρήσης του φωσφόρου, σε παγκόσμιο επίπεδο, οι επιστήμονες έχουν κληθεί να αντιμετωπίσουν δυο ζητήματα, το πρώτο σχετικά με την έλλειψη του στις μέρες μας και εν συνεχεία το δεύτερο σχετικά με τη ρύπανση που προκαλεί. Οι χρήσεις του φωσφόρου στις μέρες μας απειλούν σημαντικά τη μελλοντική ικανότητα παραγωγής τροφίμων, ενώ παράλληλα ευθύνονται για την ευρεία διάδοση του φαινομένου του ευτροφισμού.

Η εμφάνιση των δύο ζητημάτων όπως αναφέρθηκαν, παρατηρείται σε πολλές κοινωνικόοικονομικό- οικολογικές κλίμακες. Για παράδειγμα, σε πολλές περιοχές της Ευρώπης και της Βόρειας Αμερικής αποτελεί μείζον ζήτημα η ρύπανση του περιβάλλοντος λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων φωσφόρου που προέρχονται από τα υγρά απόβλητα και από την υπερβολική χρήση φωσφορικών λιπασμάτων, εν αντιθέσει με άλλες περιοχές στον κόσμο όπως στην Υποσαχάρια Αφρική, όπου η έλλειψη φωσφόρου αποτελεί μείζων ζήτημα στον τομέα της γεωργίας (Larsen, Udert and Lienert, 2013). Πίνακας 4. Παραδείγματα υπερβολικής παρουσίας και έλλειψης φωσφόρου (Larsen, Udert

and Lienert,	2013).
--------------	--------

Κλίμακα	Υπερβολική παρουσία Φωσφόρου	Έλλειψη φωσφόρου
Παγκόσμια	Η υπερβολική χρήση φωσφόρου μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση των υδάτινων σωμάτων (ευτροφισμός και δημιουργία νεκρών ζωνών)	Η εξάντληση των μη ανανεώσιμων αποθεμάτων φωσφόρου μπορεί να περιορίσει τη μελλοντική παραγωγή τροφίμων.
Υδρολογική λεκάνη	Η υπερβολική συγκέντρωση θρεπτικών (ευτροφισμός) μπορεί να καταστρέψει τα υδάτινα οικοσυστήματα	Η έλλειψη θρεπτικών μπορεί να μειώσει τον πληθυσμό των υδάτινων οργανισμών.
Αγρόκτημα	Η διαρροή περιττωμάτων ζώων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας μπορεί να προκαλέσει μόλυνση των υδάτινων σωμάτων.	Η έλλειψη πρόσβασης σε λιπάσματα μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη των καλλιεργειών και να επηρεάσει αρνητικά τον τρόπο ζωής των αγροτών.
Εδάφη	Η παρουσία φωσφόρου πάνω από ορισμένα επίπεδα ή η μη ισορροπημένη αναλογία P-N-K, μπορούν να ρυπάνουν το έδαφος και να μειώσουν τα κέρδη των αγροτών.	Η έλλειψη φωσφόρου στα εδάφη μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη των καλλιεργειών.
Ανθρώπινο σώμα	Η υπερβολική κατανάλωση φωσφόρου μπορεί να λειτουργήσει ως θανατηφόρο δηλητήριο.	Η έλλειψη φωσφόρου μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση σωματικών ασθενειών (σε ακραίες περιπτώσεις).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο φώσφορος στα λιπάσματα προέρχεται κατά κύριο λόγο από φωσφορικά πετρώματα, δηλαδή αποτελεί μια μη ανανεώσιμη πηγή, η οποία χρόνο με το χρόνο εξαντλείται. Το 2010 η Dana Cordell και οι συνεργάτες της μέσα από την δημοσίευση τους προέβλεψαν μια μέγιστη παραγωγή φωσφόρου πριν το 2035. Από το χρόνο αυτό και έπειτα η ζήτηση θα συνεχίζει να αυξάνεται ενώ οι ετήσιες προμήθειες φωσφόρου που θα διατίθενται στην αγορά θα μειώνονται. Η πρόβλεψη αυτή αποδείχθηκε πολύ ανησυχητική αν λάβει κανείς υπόψη την αύξηση της τιμής των φωσφορικών πετρωμάτων κατά 700% μέσα σε ένα έτος (2007-2008). Παράλληλα με το πρόβλημα αυτό, ο ευτροφισμός των εσωτερικών και παράκτιων υδάτων που έχει προκληθεί από την υψηλή συγκέντρωση

φωσφόρου (και αζώτου) σε πάρα πολλά υδάτινα σώματα ανά τον κόσμο, θεωρείται ως ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα του αιώνα (Elser and Bennett, 2011).

Η λύση στα προβλήματα αυτά μπορεί να δοθεί μέσα από την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του φωσφόρου που βρίσκεται στα απόβλητα (ανθρώπινα, ζωικά, τροφίμων). Κάθε άνθρωπος εκκρίνει καθημερινά περίπου 1,2 g P, άρα σε παγκόσμιο επίπεδο μπορεί να παραχθούν περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι φωσφόρου ετησίως. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός αυτός αντιστοιχεί στο 20% της ετήσιας κατανάλωσης φωσφορικών λιπασμάτων παγκοσμίως. Επομένως, η απομάκρυνση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα και η επαναχρησιμοποίηση στον τομέα της γεωργίας, αποτελεί ένα από τα πιο αποτελεσματικά μέσα ελέγχου της ρύπανσης των υδάτινων σωμάτων (κυρίως των λιμνών και των ποταμών) αλλά και της μείωσης της εξόρυξης του. Ήδη υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί, οι οποίες είναι απλές και άμεσα διαθέσιμες για εφαρμογή, όμως δυστυχώς επί του παρόντος μόνο το 10% των ανθρώπινων αποβλήτων "επιστρέφει" στον τομέα της γεωργίας (Elser and Bennett, 2011).

2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

Ο φώσφορος βρίσκεται στα λύματα είτε ως ανόργανος δηλαδή ορθοφωσφορικές ρίζες (PO₄⁻³,HPO₄⁻²,H₂PO₄⁻⁾) και πολυφωσφορικές αλυσίδες είτε ως οργανικός. Στα αστικά λύματα μόνο το 10-15% του συνολικού φωσφόρου βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή και μπορεί να απομακρυνθεί μέσω της καθίζησης.

Η απομάκρυνση φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα βασίζεται στην μετατροπή των διαλυτών μορφών φωσφόρου σε σωματιδιακή μορφή, έτσι ώστε στη συνέχεια να μπορεί να επέλθει ο διαχωρισμός στερεού-υγρού. Οι μέθοδοι απομάκρυνσης του φωσφόρου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- ο Βιολογική επεξεργασία, αφομοίωση των φωσφορικών ιόντων από βακτήρια
- Χημική επεξεργασία- χημική κατακρήμνιση με την προσθήκη αλάτων ασβεστίου,
 σιδήρου, αργιλίου ή μαγνησίου
- Συνδυασμένες μέθοδοι με χημική και βιολογική επεξεργασία
- Άλλες μέθοδοι όπως ανταλλαγή ιόντων και προσρόφηση (Hultman et al., 2011).

2.2.1 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα επιτυγχάνεται σε δύο στάδια. Αρχικά η ενεργός ιλύ εισέρχεται σε μία αναερόβια ζώνη και στην συνέχεια σε μία αερόβια. Η ακολουθία αυτή συμβάλει στην ανάπτυξη αερόβιων βακτηρίων, τα οποία ονομάζονται πολυφωσφορικά βακτήρια (PAOs = Polyphosphate Accumulating Organisms) και είναι ικανά να αποθηκεύουν φώσφορο ενδοκυτταρικά σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά που χρειάζονται ώστε να αναπτυχθούν (Liu, 2014). Στο πρώτο στάδιο, δηλαδή κάτω από αναερόβιες συνθήκες, τα βακτήρια αυτά υδρολύουν ενδοκυτταρικές πολυφωσφορικές ενώσεις υψηλής ενέργειας και την ενέργεια που απελευθερώνεται την χρησιμοποιούν ώστε να απορροφήσουν απλές οργανικές ενώσεις, όπως πτητικά λιπαρά οξέα (VFA= Volatile Fatty Acids). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ενώσεων στο υγρό και μια μείωση των διαλυτών οργανικών ενώσεων. Στο δεύτερο στάδιο, όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες, τα πολυφωσφορικά βακτήρια οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις που έχουν αποθηκεύσει. Η ενέργεια που παράγεται από την οξείδωση αυτή χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και τη σύνθεση νέων πολυφωσφορικών ιόντων. Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζεται ο μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Hultman *et al.*, 2011).



Διάγραμμα 4. Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Hultman *et al.*, 2011)

Στην συνέχεια, αναλύονται ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μέθοδο της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, όπως η παρουσία νιτρικών και διαλυμένου οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη, η θερμοκρασία, ο αναερόβιος και ο αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής, η ηλικία της ιλύος, η σύσταση των λυμάτων και η συγκέντρωση στερεών στην τελική εκροή.

Παρουσία νιτρικών και διαλυμένου οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων όπου η απομάκρυνση του φωσφόρου επιτυγχάνεται με βιολογικές μεθόδους, κρίνεται απαραίτητη η διατήρηση αναερόβιων συνθηκών στην αναερόβια ζώνης επεξεργασίας. Η ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου, νιτρικών και νιτρωδών επηρεάζει αρνητικά την βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, διότι δεν παρατηρούνται πραγματικές αναερόβιες συνθήκες, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ποσότητα της οργανικής τροφής που μπορεί να απορροφηθεί από τα πολυφωσφορικά βακτήρια (Duncan and Nige, 2003). Στην πραγματικότητα, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του φωσφόρου που απελευθερώνεται στην αναερόβια ζώνη, τόσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του φωσφόρου που λαμβάνεται κάτω από αερόβιες συνθήκες (Vaiopoulou and Aivasidis, 2008).

Σύμφωνα με την κινητική θεωρία της απονιτροποίησης και της οξείδωσης του οργανικού φορτίου, για κάθε γραμμάριο οξυγόνου και νιτρικών απαιτούνται 2 και 5,6 γραμμάρια οργανικής τροφής (COD) αντίστοιχα. Έτσι, η ποσότητα της οργανικής τροφής δεν θα είναι διαθέσιμη για τα πολυφωσφορικά βακτήρια, με αποτέλεσμα το ποσοστό του φωσφόρου που απομακρύνεται από τα λύματα να μειώνεται (Janssen, Meinena and Van der Roest, 2002).

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται ορισμένοι τρόποι με τους οποίους μπορεί να αποφευχθεί η εισροή των νιτρικών ή του οξυγόνου στην αναερόβια ζώνη:

- Όταν ο λόγος ΤΚΝ/COD είναι αρκετά μικρός, τότε η απορρόφηση της οργανικής τροφής από τα πολυφωσφορικά βακτηρία και η απονιτροποίηση μπορούν να επιτευχθούν στην ίδια ζώνη, με την προϋπόθεση ότι ο χρόνος παραμονής της αναερόβιας ζώνης θα είναι αρκετά μεγάλος. Συνήθως συνιστάται ένας υδραυλικός χρόνος παραμονής της τάξης των 1-2 hr.
- Ζύμωση της πρωτοβάθμιας λάσπης για την παραγωγή πτητικών οργανικών οξέων και την αύξηση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου στην αναερόβια ζώνη.
- Ελάττωση της ηλικίας της ενεργού ιλύος εάν δεν απαιτείται νιτροποίηση.
- Κατάργηση της πρωτοβάθμιας καθίζησης και εισαγωγή των λυμάτων απευθείας στην αναερόβια ζώνη με σκοπό την ελάττωση του λόγου ΤΚΝ/COD.
- Σχεδιασμός των εγκαταστάσεων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου
 ώστε να αποφεύγεται η επανακυκλοφορία νιτρικών στην αναερόβια ζώνη.
- Αποφυγή χρήσης αντλιών επανακυκλοφορίας που αερίζουν έμμεσα την ενεργό ιλύ.
- Αποφυγή έντονης ανάμιξης στην αναερόβια ζώνη για την ελαχιστοποίηση
 του επιφανειακού αερισμού (Μαμάης, σημειώσεις).

✓ <u>Θερμοκρασία</u>

Η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Συγκεκριμένα, οι χαμηλές θερμοκρασίες επιδρούν αρνητικά στον ρυθμό όλων των βιοχημικών αντιδράσεων (Janssen, Meinena and Van der Roest, 2002). Η

επίδραση της θερμοκρασίας στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου έχει διερευνηθεί ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Ωστόσο, ορισμένες επιστημονικές εργασίες παρουσιάζουν αντιφατικά αποτελέσματα.

Σχετικά πρόσφατες εργασίες (Sell, 1981; Barnard, Steven and Leslie, 1985) αναφέρουν ότι οι αποδόσεις των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου ήταν μεγαλύτερες σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις υψηλές (στην περιοχή των 5-24°C). Αντίθετα, οι McClintock, Randall and Pattarkine, (1992), βρήκαν ότι η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου σταματά και τα πολυφωσφορικά βακτήρια θα είναι οι πρώτοι μικροοργανισμοί που θα εκπλυθούν πριν από όλα τα άλλα ετεροτροφικά βακτήρια που διαθέτει το σύστημα, σε T= 10°C και θc= 5 d, ενώ όταν το θc= 10d και η θερμοκρασία παραμένει η ίδια δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή. Τον ίδιο χρόνο (1992), ο Mamais και ο Jenkins παρατήρησαν ότι στην περιοχή 10-30°C υπάρχει ένα θc έκπλυσης για όλες τις θερμοκρασίες (Mamais D. and Jenkins D., 1992). Όμως, η απόδοση του συστήματος γίνεται καλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες, εάν ο συνδυασμός θc και T δεν βρίσκεται κάτω από μια κρίσιμη τιμή.

Πιο πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες, (Jones and Stephenson, 1996; Brdjanovic, D. et al., 1998; Baetens, D. et al., 1999) έδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ρυθμοί των βιοχημικών αντιδράσεων του συστήματος απομάκρυνσης φωσφόρου ελαττώνονται, όπως συμβαίνει δηλαδή σε όλες τις βιοχημικές αντιδράσεις. Επομένως, η θερμοκρασία επηρεάζει ως ένα βαθμό το μηχανισμό απομάκρυνσης φωσφόρου, όπως όλες τις βιοχημικές αντιδράσεις.

Η έκλυση των πολυφωσφορικών μικροοργανισμών μπορεί να επέλθει όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή και συνδυάζεται με χαμηλό SRT (Erdal and Randall, 2002). Ωστόσο, ο μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε θερμοκρασιακές μεταβολές, εφόσον η ηλικία της ενεργού ιλύος δεν ξεπερνά το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Συγκεκριμένα, για ηλικίες ενεργού ιλύος που ξεπερνούν τις 10 ημέρες παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση φωσφόρου μέχρι και 5 °C.

Επομένως, συνίσταται να αποφεύγεται η λειτουργία των μονάδων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με θς μικρότερο των 5 ημερών όταν η θερμοκρασία προσεγγίζει τιμές μικρότερες των 12°C (Μαμάης, σημειώσεις).

<u>Σύσταση λυμάτων</u>

Όπως προαναφέρθηκε, η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα είναι ανάλογη της οργανικής τροφής που απορροφάται από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια

κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Ο προσδιορισμός του ποσοστού των οργανικών ενώσεων που μπορούν να απορροφηθούν στις συνθήκες αυτές, επιτυγχάνεται με την μέτρηση του ποσοστού των εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα εισερχόμενα ανεπεξέργαστα λύματα ή καλύτερα με τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών ουσιών. Όμως, σε περίπτωση που η μέτρηση αυτή δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, για το σχεδιασμό του συστήματος χρησιμοποιείται ο λόγος του ολικού TBOD₅: TP ή διαλυτού SBOD₅:SP. Σύμφωνα και με το σχήμα που ακολουθεί, για βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου κάτω από 1 mg/l στην έξοδο της εγκατάστασης, απαιτείται λόγος SBOD₅:SP μεγαλύτερος του 15-20 ή TBOD₅:TP μεγαλύτερος από 30-40 (Μαμάης, σημειώσεις).



Διάγραμμα 5. Επίδραση του λόγου TBOD₅:TP SBOD₅:SP στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Μαμάης, σημειώσεις)

Αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής

Μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για την επιτυχή βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα είναι ο αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής (Janssen, Meinena and Van der Roest, 2002), καθώς στο αναερόβιο στάδιο επεξεργασίας αναπτύσσονται οι κατάλληλες συνθήκες: α) για την αναερόβια ζύμωση των ευκολοδισπάσιμων οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων και β) την κατανάλωση αυτών από τα πολυφωσφορικά βακτήρια και την παράλληλη έκλυση φωσφόρου.

Για το λόγο αυτό, ο αναερόβιος χρόνος παραμονής θα πρέπει να διαρκεί αρκετά ώστε να μεγιστοποιείται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια. Παράλληλα, οι πολύ αυξημένοι χρόνοι παραμονής μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, καθώς η έκλυση φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια μπορεί να γίνεται με σκοπό την παραγωγή ενέργειας για τη συντήρηση των κυττάρων και να μην συνοδεύεται από απόληψη οργανικών ενώσεων. Έτσι, ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στην αναερόβια δεξαμενή συνήθως δεν ξεπερνά τις 2,5 h (Μαμάης, σημειώσεις).

Οι επιστημονικές μελέτες καθώς και εμπειρία δείχνουν πως ο απαιτούμενος αναερόβιος χρόνος παραμονής εξαρτάται από τη σύσταση και την προέλευση των λυμάτων. Συγκεκριμένα, η ποσότητα των πτητικών οργανικών ενώσεων έχει ιδιαίτερη σημασία. Όταν τα λύματα είναι σηπτικά και περιέχουν μεγάλες ποσότητες πτητικών οργανικών ενώσεων (> 100 mgVFA/l), τότε ο χρόνος παραμονής είναι πολύ μικρός (μπορεί να περιοριστεί στη μισή ώρα), καθώς η κατανάλωση γίνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Αντιθέτως, όταν τα λύματα είναι φρέσκα τότε απαιτείται μεγαλύτερος όγκος στην πρωτοβάθμια δεξαμενή καθίζησης, ώστε να επιτυγχάνεται η ζύμωση στην αναερόβια ζώνη. Σε αυτή την περίπτωση, ο αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής πρέπει να είναι μεγαλύτερος.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, ένας ικανοποιητικός υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι 1,5 h για την παραγωγή πτητικών οξέων ακόμα και σε θερμοκρασίες που προσεγγίζουν τους 13 °C. Τέλος, επειδή η αναερόβια έκλυση φωσφόρου και η απομάκρυνση COD ακολουθεί μια κινητική πρώτης τάξης, προτείνονται αναερόβιες δεξαμενές που πετυχαίνουν υψηλές οργανικές φορτίσεις (F/M) στην είσοδο της δεξαμενής και προσομοιώνουν εμβολοειδή ροή (Μαμάης, σημειώσεις; Janssen, Meinena and Van der Roest, 2002).

<u>Αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής</u>

Στην αερόβια ζώνη επεξεργασίας των λυμάτων παρέχεται αρκετό οξυγόνο ώστε να επιτυγχάνεται η πλήρης οξείδωση του οργανικού φορτίου, η απομάκρυνση του φωσφόρου αλλά και η διεργασία της νιτροποίησης. Επομένως, ο όγκος της αερόβιας δεξαμενής είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της αναερόβιας, με αποτέλεσμα ο αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής να επαρκεί για την απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ορισμένων εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει αποδειχτεί σε εγκαταστάσεις όπου εφαρμόζεται η βιολογική μέθοδος απομάκρυνσης του φωσφόρου, η κατανάλωση του οξυγόνου ελαττώνεται σημαντικά συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος. Η μείωση αυτή οφείλεται στην αναερόβια

σταθεροποίηση ενός τμήματος του οργανικού φορτίου. Για το λόγο αυτό, κατά τον σχεδιασμό συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου συνιστάται η μείωση της θεωρητικής ζήτησης οξυγόνου κατά 10% (Μαμάης, σημειώσεις).

Ηλικία ενεργού ιλύος θε

Στο διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η επίδραση της ηλικίας της ενεργού ιλύος στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Κάνοντας την παραδοχή ότι η περιεκτικότητα της βιομάζας του φωσφόρου είναι σταθερή για θε μεταξύ 5-30 d, η ποσότητα του φωσφόρου που απομακρύνεται ανά μονάδα BOD εισόδου, μειώνεται με την αύξηση του θε, διότι μειώνεται η παραγόμενη βιομάζα. Για αερόβιο θε μεταξύ 2-30 d, έχουν αναφερθεί ποσοστά απομάκρυνσης του φωσφόρου που ξεπερνάνε το 80%. Όταν όμως το θε παίρνει τιμές μικρότερες του εύρους αυτού, η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου χάνεται σε τιμές που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.

Στο διάγραμμα 7 φαίνεται πως επηρεάζεται η διεργασία της νιτροποίησης και η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου από τη θερμοκρασία και την ηλικία της ενεργού ιλύος (Μαμάης, σημειώσεις).



Διάγραμμα 6. Επίδραση του θς στο απαιτούμενο BOD5 εισροής για την απομάκρυνση 1 mg P (Μαμάης, σημειώσεις)



Διάγραμμα 7.Επίδραση του θε και της θερμοκρασίας στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου και στη νιτροποίηση (Μαμάης, σημειώσεις)

Συγκέντρωση στερεών στην τελική εκροή

Ακόμη ένας παράγοντας που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την επιτυχή βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα, είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο τους συστήματος. Σύμφωνα με την Οδηγία 91/271/ΕΕ, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην τελική εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 35 mg/l.

Στις εγκαταστάσεις όπου εφαρμόζεται η βιολογική μέθοδος, η συγκέντρωση των στερεών στην εκροή μπορεί να επιβαρύνει σε μεγάλο βαθμό την εκροή με φώσφορο, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας των βιολογικών στερεών σε φώσφορο. Για παράδειγμα, σε ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπου το ποσοστό φωσφόρου στην βιομάζα ισούται με 2% και η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο είναι ίση με 15 mgP/l, η τελική εκροή επιβαρύνεται κατά 1, 5 * 0,02 = 0,3 mg/l.

Ομοίως, σε ένα σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα ίσο με 10% και με την ίδια συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, η τελική εκροή επιβαρύνεται 1, 5 * 0,1 = 1,5 mg P/l. Επομένως, ένα βιολογικό σύστημα απομάκρυνσης φωσφόρου δεν μπορεί να πετύχει συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στην έξοδο μικρότερες του 1 mg/l, ακόμη και όταν η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου στην έξοδο είναι πολύ χαμηλή . Για την αντιμετώπιση αυτού, συνήθως προστίθενται κροκιδωτικά χημικά στην τελική εκροή (Μαμάης, σημειώσεις).

2.2.2 Χημική απομάκρυνση φωσφόρου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα βασίζεται στη μετατροπή των διαλυτών μορφών φωσφόρου σε στερεή μορφή. Η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου επιτυγχάνεται με την προσθήκη μεταλλικών αλάτων, τα οποία αντιδρούν με τις ανόργανες μορφές του φωσφόρου (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά) και σχηματίζουν αδιάλυτες φωσφορικές ενώσεις που στη συνέχεια απομακρύνονται μέσω της καθίζησης (Tsamili and Mitraks, 2016). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ορθοφωσφορικά (PO₄⁻³, HPO₄⁻² H₂PO₄⁻) απομακρύνονται ευκολότερα από τα πολυφωσφορικά. Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την χημική απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ο ασβέστης, τα άλατα αργιλίου και του σιδήρου (Μαμάης, σημειώσεις).

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η προσθήκη των χημικών ουσιών για την απομάκρυνση του φωσφόρου μπορεί να γίνει σε τρία σημεία και βάση αυτών διακρίνεται σε : προ- κατακρήμνιση, ταυτόχρονη κατακρήμνιση και μετα- κατακρήμνιση (Διάγραμμα 8). Πιο αναλυτικά, στην προ- κατακρήμνιση τα χημικά προστίθενται στο στάδιο της πρωτοβάθμιας καθίζησης και τα ιζήματα του φωσφόρου αφαιρούνται με την πρωτοβάθμια λάσπη. Στην ταυτόχρονη κατακρήμνιση τα κροκιδωτικά προστίθενται στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας και τα ιζήματα αφαιρούνται με την βιολογική λάσπη, ενώ στην μετα- κατακρήμνιση η προσθήκη των χημικών γίνεται μετά το στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας και ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται σε ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης (Μαμάης, σημειώσεις; Morse *et al.*, 1998).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης του φωσφόρου που μπορούν να επιτευχθούν με την προσθήκη χημικών στα τρία σημεία κυμαίνονται μεταξύ 70-90% για την προ-κατακρήμνιση, 80- 90% για την ταυτόχρονη κατακρήμνιση και περίπου 95% για την μετα- κατακρήμνιση (Μαμάης, σημειώσεις).



Διάγραμμα 8. Προ-ταυτόχρονη και μετά κατακρήμνιση φωσφόρου (Μαμάης, σημειώσεις).

Ανεξαρτήτως του σημείου εφαρμογής των κροκιδωτικών, θα πρέπει να επικρατούν συνθήκες έντονης ανάμιξης, έτσι ώστε να διαχέονται ομοιόμορφα σε όλο το υγρό. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της προ-κατακρήμνισης κατάλληλα σημεία είναι το αντλιοστάσιο εισόδου και τα κανάλια μέτρησης της παροχής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν αναφερθεί διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων σημείων προσθήκης χημικών. Πιο συγκεκριμένα, ένα από τα μειονεκτήματα της προ κατακρήμνισης είναι ότι παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες ιλύος, με αποτέλεσμα να επιβαρύνονται περισσότερο τα έργα διαχείρισης της. Επιπλέον, στο σημείο απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες χημικών, καθώς οι μορφές του φωσφόρου που επικρατούν στο στάδιο αυτό είναι πολυφωσφορικά και οργανικός φώσφορος, όπου απαιτείται η υδρόλυση ώστε να απομακρυνθούν χημικά. Ωστόσο, η προσθήκη κροκιδωτικών κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση λειτουργεί θετικά στην καθίζηση των αιωρούμενων στερεών.

Όσον αφορά την προσθήκη χημικών κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, ο όγκος της παραγόμενης ιλύος είναι πολύ μικρότερος όπως και οι απαιτούμενες ποσότητες για χημικά. Επιπλέον, η προσθήκη χημικών λειτουργεί θετικά στη διαδικασία της τελικής καθίζησης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας των λυμάτων. Βασικό μειονέκτημα του σταδίου αυτού είναι η έλλειψη θέσεων όπου επικρατεί έντονη ανάμιξη (Morse *et al.*, 1998).

Χημική απομάκρυνση φωσφόρου με Ασβέστη

Για τη χημική απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα με ασβέστη συνήθως χρησιμοποιείται CaOH₂. Όπως φαίνεται και στις αντιδράσεις που παρουσιάζονται παρακάτω, ο ασβέστης όταν προστίθεται στο νερό, αντιδρά με τη φυσική διτανθρατική αλκαλικότητα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό CaCO₃.

$$Ca(OH)_{2} + H_{2}CO_{3} \Leftrightarrow CaCO_{3} + 2H_{2}O$$
$$Ca(OH)_{2} + Ca(HCO_{3})_{2} \Leftrightarrow 2CaCO_{3} + 2H_{2}O$$

Όσο αυξάνεται η τιμή του pH και προσεγγίζει τιμές πάνω από 10, τα επιπλέον ιόντα ασβεστίου αντιδρούν με τα φωσφορικά ιόντα, σχηματίζοντας ιζήματα υδροξυαπατίτη (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂).

$$10Ca^{+2} + 6PO_4^{-3} + 2OH^- \Leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

Εξαιτίας της αντίδρασης του ασβέστη με την αλκαλικότητα των λυμάτων, η ποσότητα που καταναλώνεται για την απομάκρυνση του υφιστάμενου φωσφόρου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για χημική κατακρήμνιση. Έτσι, η απαιτούμενη δόση προσδιορίζεται εμπειρικά ίση με 1,5 φορές της αλκαλικότητας του νερού, εκφραζόμενη σε mg/l CaCO₃. Καθώς λοιπόν απαιτείται μεγάλη τιμή pH για την απομάκρυνση του φωσφόρου με ασβέστη, η προσθήκη του μπορεί να γίνει μετά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Στην συνέχεια, απαραίτητη κρίνεται η ρύθμιση του pH των λυμάτων στην περιοχή 6 με 9 πριν την περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση τους (Μαμάης, σημειώσεις; Hultman *et al.*, 2011).

Χημική απομάκρυνση φωσφόρου μέσω σιδήρου και Αργιλίου

Η κατακρήμνιση του φωσφόρου με την προσθήκη αργιλίου ή σιδήρου περιγράφεται με τις αντιδράσεις που ακολουθούν:

$$AI^{+3} + H_n PO_4^{3-n} \Leftrightarrow AIPO_4 + nH^+$$

 $Fe^{+3} + H_n PO_4^{3-n} \Leftrightarrow FePO_4 + nH^+$

Από τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται 1 mol Fe ή Al για την κατακρήμνιση 1 mol P. Οι αντιδράσεις που παρουσιάζονται είναι ιδιαίτερα απλές. Στην πράξη, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διάφορες ανταγωνιστικές αντιδράσεις, οι σταθερές ισορροπίας τους, η επίδραση της αλκαλικότητας, του pH αλλά και άλλων παραμέτρων των λυμάτων.

Πιο αναλυτικά, με την προσθήκη μετάλλων Fe ή Al για τη χημική απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα, διακρίνονται δύο περιοχές ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα υφιστάμενα επεξεργασμένα λύματα:

- α. η στοιχειομετρική περιοχή που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις
 διαλυτού φωσφόρου
- β. η περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου

Στην πρώτη περιοχή, η απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ανάλογη της ποσότητας του μετάλλου που προστίθεται. Αντιθέτως, στη δεύτερη περιοχή η ποσότητα του μετάλλου που απαιτείται είναι πολύ μεγαλύτερη και αυξάνεται εκθετικά όσο μειώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 9. Τυπική μορφή καμπύλης δόσης σιδήρου προς υπολειμματική συγκέντρωση φωσφόρου (Μαμάης, σημειώσεις)

2.3 Μη συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

Για την απομάκρυνση του φωσφόρου τόσο από τα αστικά όσο και από τα βιομηχανικά λύματα, εφαρμόζονται κυρίως συμβατικές μέθοδοι όπως είναι η βιολογική και η χημική επεξεργασία. Ωστόσο, με την εφαρμογή των τεχνικών αυτών παράγονται μεγάλες ποσότητες ιλύος με χαμηλή συγκέντρωση στερεών, η οποία θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία, ώστε να διατεθεί στο περιβάλλον χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις (πάχυνση, χώνευση, αφυδάτωση). Παρόλα αυτά, ακόμη και μετά την επεξεργασία, το ποσοστό του νερού στην ιλύ παραμένει υψηλό (>70%).

Ένεκα λοιπόν της μεγάλης ποσότητας σε νερό, της χαμηλής ποιότητας ιλύος αλλά και του υψηλού κόστους συντήρησης του μηχανολογικού εξοπλισμού επεξεργασίας της ιλύος, η επαναχρησιμοποίηση της ως πηγή φωσφόρου δεν είναι οικονομικά και λειτουργικά βιώσιμη λύση. Ακόμη, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο χώρος που καταλαμβάνει σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων η συμβατική διεργασία κατακρήμνισης του φωσφόρου, είναι σχετικά μεγάλος εξαιτίας των τεσσάρων σταδίων που εκτελούνται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: 1) συσσωμάτωση (coagulation), 2) κροκίδωση (flocculation), 3) διαχωρισμός νερού/ιλύος, 4) αποστράγγιση ιλύος (Giesen, 1999).

Επιπλέον, στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων όπου εφαρμόζονται οι συμβατικές μέθοδοι, μπορούν να προκύψουν υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου όταν εφαρμόζεται αναερόβια χώνευση της ιλύος, καθώς ο οργανικός φώσφορος κατά τη διάρκεια της αναερόβιας διεργασίας αποικοδομείται και μετατρέπεται σε ανόργανος.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προκύπτει ένα ρεύμα στραγγιδίων, το οποίο καθώς επιστρέφει στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας των λυμάτων αυξάνει κατά 10-35% το εισερχόμενο φορτίο αζώτου και φωσφόρου, το οποίο δέχεται η εγκατάσταση (Malamis, Katsou and Fatone, 2015). Στην Ευρώπη το ρεύμα των στραγγιδίων που προέρχονται από αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση, έχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου (>100 mgP_{tot}/I), με περιεκτικότητα σε ορθοφωσφορικά υψηλότερη από 70%. Όμως, σε κάποιες χώρες όπως η Ιταλία όπου εφαρμόζεται νόμος που αφορά την αναδιαμόρφωση των απορρυπαντικών με ελάχιστη περιεκτικότητα σε φωσφορικά, το ρεύμα των στραγγιδίων παρουσιάζει συγκέντρωση φωσφορικών 40-80 mg PO₄-P/I (Battistoni *et al.*, 2005).

Η αναερόβια χώνευση της ιλύος είναι μια εμπορικά διαθέσιμη διεργασία παραγωγής βιοαερίου (αποτελείται κατά 60% από CH₄ και 40% CO2), κατά την οποία μειώνεται σημαντικά η οργανική ύλη της ιλύος από αναερόβιους μικροοργανισμούς και ανακτάται ενέργεια (Lin *et al.*, 2015). Επομένως, λόγω της επιβάρυνσης που προκαλείται στο κύριο

ρεύμα των αποβλήτων, προτείνεται η απομάκρυνση του φωσφόρου από το ρεύμα των στραγγιδίων να λαμβάνει χώρα χωριστά από το κύριο ρεύμα των αποβλήτων. Η τυποποίηση του σταδίου αυτού στις νέες εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι ιδιαιτέρα σημαντική και έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον (Malamis *et al.*, 2014).

2.3.1 Διεργασία κρυστάλλωσης με τη μέθοδο DHV Crystalator ®

Τη δεκαετία του 1970 άρχισε να αναπτύσσεται η μέθοδος της κρυστάλλωσης. Η ανάγκη εφαρμογής αυτής της μεθόδου δεν βασιζόταν μόνο στις αυστηρότερες απαιτήσεις απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα αλλά και στην επιθυμία παραγωγής ενός αξιοποιήσιμου προϊόντος πλούσιο σε φώσφορο, το οποίο να μην προέρχεται από μια μη ανανεώσιμη πηγή. Πρωτοπόροι αυτής της τεχνολογίας είναι η πολυεθνική ομάδα μηχανικών DHV, οι οποίοι προσάρμοσαν τις γνώσεις τους για την αποσκλήρυνση του νερού στη διεργασία της κρυστάλλωσης και δημιούργησαν την μέθοδο DHV Crystalator [®].

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην κρυστάλλωση φωσφορικού ασβεστίου επάνω σε φύτρα πληρωτικού υλικού (άμμο), σε έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Για την πραγματοποίηση της κρυστάλλωσης, οι συνθήκες λειτουργίας ελέγχονται με την προσθήκη καυστικού νατρίου ή ασβέστη σε υγρή μορφή. Εξαιτίας του υψηλού ποσοστού κρυστάλλωσης που μπορεί να επιτευχθεί, ο χρόνος παραμονής των υγρών αποβλήτων στον αντιδραστήρα είναι μικρός, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά ο απαιτούμενος όγκος του (Morse *et al.*, 1998).

Η είσοδος των υγρών αποβλήτων στον αντιδραστήρα γίνεται από κάτω προς τα πάνω και τα προϊόντα παραγωγής είναι σφαιρίδια (pellets), τα οποία συλλέγονται περιοδικά από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και στη συνέχεια αντικαθίστανται από φύτρα πληρωτικού υλικού μικρότερης διαμέτρου. Η μέθοδος αυτή σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να απαιτεί απαέρωση πριν την διεργασία της κρυστάλλωσης, η οποία γίνεται με την προσθήκη θειικού οξέος και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ανθρακικών, η παρουσία των οποίων μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου και να προκληθούν προβλήματα στην ανακύκλωση. Επιπλέον, η μέθοδος ορισμένες φορές απαιτεί τη διήθηση των εκροών του αντιδραστήρα με δύο υλικά, συνήθως ανθρακίτη και άμμου, με σκοπό τη περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην εκροή (Morse *et al.*, 1998).



Διάγραμμα 10. Απεικόνιση της μεθόδου DHV Crystallator® (Morse et al., 1998).

Το βασικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν εξασφαλίζει μόνο την απομάκρυνση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα, αλλά επιτρέπει την ανάκτηση του σε διάφορους τύπους κρυσταλλικών αλάτων (φωσφορικό ασβέστιο, φωσφορικό μαγνήσιο, φωσφορικό μαγνήσιο-κάλιο) (Giesen, 1999).

Τα παραγόμενα σφαιρίδια μπορούν να ανακυκλωθούν από τη βιομηχανία φωσφόρου, καθώς χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή φωσφορικού οξέος και λιπασμάτων, είτε απευθείας ως λίπασμα βραδείας διάλυσης. Επιπροσθέτως, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, τα τέσσερα βήματα επεξεργασίας που ακολουθούνται κατά την εφαρμογή της συμβατικής χημικής κατακρήμνισης (συσσωμάτωση, κροκίδωση, διαχωρισμός, αποστράγγιση), με την μέθοδο της κρυστάλλωσης DHV Crystallator[®] συνδυάζονται σε ένα βήμα (Morse *et al.*, 1998).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνολογία αυτή εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε πλήρη κλίμακα το 1988 στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της πόλης Γουέστερμπορκ της Ολλανδίας. Η εγκατάσταση λειτούργησε με επιτυχία και παρήγαγε σφαιρίδια, τα οποία επαναχρησιμοποιούνταν από την τοπική βιομηχανία παραγωγής φωσφόρου (Giesen, 1999).


Διάγραμμα 11. Απεικόνιση των τεσσάρων σταδίων επεξεργασίας που ακολουθούνται κατά την εφαρμογή των συμβατικών μεθόδων κατακρήμνισης και συνδυάζονται σε ένα βήμα με την μέθοδο DHV Crystallator[®] (Giesen, 1999).

2.3.2 Διεργασία κρυστάλλωσης με τη μορφή στρουβίτη

Ο στρουβίτης - εξαένυδρο φωσφορικό αμμώνιο μαγνήσιο - είναι ένα κρυσταλλικό στερεό που απαντάται φυσικά σε οργανικά υλικά που έχουν υποστεί σήψη, όπως τα περιττώματα ζώων. Αναπαρίσταται χημικά με τον εξής χημικό τύπο: $MgNH_4PO_46H_2O$, με στοιχειομετρική αναλογία 1:1:1 των ακόλουθων πλεγματικών ιόντων $Mg^{+2}NH_4^+PO_4^{-3}$. Συνήθως, εμφανίζεται με λευκό χρώμα, ενώ μπορεί να είναι και κίτρινος ή γκρι ανάλογα με τις συνθήκες και τα μέσα κατά τα οποία κρυσταλλοποιείται. Η γενική εξίσωση σχηματισμού του στρουβίτη είναι η εξής: (Doyle and Parsons, 2002; Fattah, 2012; Darwish *et al.*, 2016)

$Mg^{+2} + NH_4^+ + PO_4^{-3} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_46(H_2O)$

Στον τομέα της επεξεργασίας των λυμάτων ο στρουβίτης είναι ευρέως διαδεδομένος. Ήδη από το 1937, οι Rawn et all παρατήρησαν την ύπαρξη μιας κρούστας κρυσταλλικού υλικού σε περιοχές ενός σωλήνα ενός συστήματος χώνευσης, το οποίο ταυτοποίησαν ως άλατα μαγνησίου, φωσφόρου και αμμωνίου, καθαρότητας 96%. Κάποια χρόνια αργότερα (1963), ο Borgerding (1972) ταυτοποίησε και αυτός το στρουβίτη, καθώς εμφανίστηκαν παρόμοια προβλήματα στους τοίχους ενός αναερόβιου συστήματος χώνευσης, σε μια εγκατάσταση επεξεργασία λυμάτων στο Λος Άντζελες (Le Corre *et al.*, 2009).

Ο σχηματισμός και η συσσώρευση του στρουβίτη στους αγωγούς, στις αντλίες, στους αεριστήρες, στους τοίχους και τις επιφάνειες του μηχανολογικού εξοπλισμού της

αναερόβιας χώνευσης αλλά και στα μετέπειτα στάδια είναι ένα πρόβλημα που πλήττει εδώ και χρόνια τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που οδηγούν στο σχηματισμό στρουβίτη. Τις περισσότερες φορές η δημιουργία επικαθίσεων στρουβίτη εξαρτάται από : 1) τη χημική σύσταση του ρεύματος των στραγγιδίων (δηλαδή συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίας, μαγνησίου και φωσφορικών), 2) τη θερμοκρασία των στραγγιδίων 3) το pH 4) το υλικό επιφάνειας των σωληνώσεων (Fattah, 2012).

Σε περίπτωση που δεν ελέγχεται τακτικά ο μηχανολογικός εξοπλισμός, η ανάπτυξη του στρουβίτη μπορεί να είναι ταχεία, με αποτέλεσμα να φράξει τους σωλήνες και να φθείρει ανεπανόρθωτα το μηχανολογικό εξοπλισμό της αναερόβιας χώνευσης εντός λίγων μηνών. Η απομάκρυνση των αποφρακτικών εναποθέσεων των σωληνώσεων επιτυγχάνεται με έγχυση θειικού οξέος 10% και παραμονή τουλάχιστον 24h. Η απόφραξη των σωληνώσεων οδηγεί σε αύξηση του κόστους άντλησης, καθώς η διάμετρος του σωλήνα μειώνεται και απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την κυκλοφορία της ιλύος από το ένα μέρος στο άλλο. Επίσης, αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος που απαιτείται για την κυκλοφορία της ιλύος από το ένα μέρος από το ένα στάδιο στο άλλο (Fattah, 2012).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες εγκαταστάσεις που αντιμετωπίζουν προβλήματα σχηματισμού στρουβίτη, ενσωματώνουν ένα χρονοβόρο πρόγραμμα συντήρησης στο πρόγραμμα λειτουργίας της εγκατάστασης. Για παράδειγμα, στην εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων χοίρων στο Ponggol στη Σιγκαπούρη, οι αεριστήρες καθαρίζονται συχνά, με αποτέλεσμα να χάνονται περίπου 8-10 h εργασίας κάθε φορά που γίνεται καθαρισμός (Jaffer *et al.*, 2002). Ωστόσο, ορισμένες φορές όταν η έκταση της ζημιάς είναι πολύ μεγάλη, η μόνη εφικτή λύση είναι η αντικατάσταση των σωληνώσεων. Η διαδικασία αυτή δεν είναι μόνο δαπανηρή αλλά και ιδιαίτερα επίπονη, ειδικά όταν το μεγαλύτερο μέρος των σωληνώσεων είναι υπόγειο. Συμπερασματικά, η αποκατάσταση του μηχανολογικού εξοπλισμού από το σχηματισμό στρουβίτη είναι ιδιαιτέρως δαπανηρή για μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (Fattah, 2012).



Διάγραμμα 12. Σχηματισμός στρουβίτη (Fattah, 2012).

Μολονότι προκαλεί πολλά προβλήματα όταν σχηματίζεται στον μηχανολογικό εξοπλισμό, ο στρουβίτης τα τελευταία περίπου 150 χρόνια έχει προταθεί για χρήση ως λίπασμα. Όμως η χρήση αυτή παρέμεινε περιορισμένη λόγω του κόστους παρασκευής του (Barak and Stafford, 2006). Παρόλα αυτά, στις μέρες μας όπου τις περισσότερες φορές (ανάλογα με τον αποδέκτη) η απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα είναι επιθυμητή και δεδομένου ότι τα διαθέσιμα προς εξόρυξη φωσφορικά πετρώματα μειώνονται σημαντικά, η δυνατότητα ανάκτησης του φωσφόρου με τη μορφή στρουβίτη αποτελεί ελκυστική λύση (Doyle and Parsons, 2002).

Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα μπορεί να επιφέρει σημαντικά οφέλη στον τομέα της γεωργίας. Πρώτα απ' όλα, είναι λίπασμα φιλικό προς το περιβάλλον και αποτελείται από τρία συστατικά στοιχεία (P, N, Mg), τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται ως λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του στο νερό, με αποτέλεσμα να μπορεί να προσφέρει στα φυτά τα απαραίτητα στοιχεία χωρίς να προκαλεί καύση των ριζών τους. Όντας λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης μετά την εφαρμογή του στο πεδίο, περιορίζεται σημαντικά η απώλεια Ν και P, φαινόμενο που απαντάται συχνά σε καλλιέργειες όπου εφαρμόζονται αζωτούχα λιπάσματα (Darwish *et al.*, 2016). Έχει εφαρμοστεί με επιτυχία ως λίπασμα για καλλιέργειες οι οποίες χρειάζονται μαγνήσιο, όπως τα ζαχαρότευτλα (Rahman *et al.*, 2014).

Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί είτε σε πιλοτική, είτε σε πλήρη κλίμακα διάφορες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου με τη μορφή στρουβίτη, ορισμένες εκ των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω.

<u>Ανάκτηση φωσφόρου με τη μέθοδος Phosnix</u>

Σε αρκετές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ιαπωνία εφαρμόζεται σε πλήρη κλίμακα η ανάκτηση φωσφόρου με τη μορφή στρουβίτη. Οι μεγαλύτερες μονάδες βρίσκονται στο νομό Σιμάνε (500 m³/d), στο νομό Φουκουόκα (170 m³/d) και στην πόλη Οσάκα (266 m³/d). Η μέθοδος Phosnix επιτρέπει την ανάκτηση φωσφόρου από λύματα που έχουν υποστεί αναερόβια χώνευση.

Στο διάγραμμα 14 απεικονίζεται η διαδικασία μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η ανάκτηση του φωσφόρου. Τα λύματα τροφοδοτούνται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Για τη διατήρηση της αναλογίας του φωσφόρου προς το μαγνήσιο 1:1, χρησιμοποιείται υδροξείδιο του μαγνησίου Mg(OH)₂ ή χλωριούχο μαγνήσιο MgCl και καυστικό νάτριο NaOH για την ρύθμιση του pH, σε τιμές μεταξύ του 8,1-8,9.

Οι κρύσταλλοι που παράγονται είναι λεπτόκοκκοι με κοκκομετρία 0,5-1 mm και αναπτύσσονται σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με παροχή αέρα για καλύτερη ανάμιξη. Περιοδικά, οι κρύσταλλοι απομακρύνονται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Στην συνέχεια, διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος τους, οι μεγαλύτεροι απομακρύνονται και οδηγούνται για ξήρανση, ενώ οι μικρότεροι οδηγούνται πάλι πίσω στον αντιδραστήρα. Στον αντιδραστήρα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων του νομού Σιμάνε, η απομάκρυνση φωσφόρου από τα απόβλητα ξεπερνά το 90% (παράγονται περίπου 550 kg στρουβίτη ημερησίως) και ο ανακτώμενος στρουβίτης πωλείται ως πρώτη ύλη σε εταιρείες παραγωγής λιπασμάτων. Τα παραγόμενα λιπάσματα χρησιμοποιούνται σε καλλιέργειες λαχανικών και ρυζιού (Valsami-Jones, 2004).



Διάγραμμα 13. Αναπαράσταση της μεθόδου Phosnix(Valsami-Jones, 2004).

Ακόμη μια εγκατάσταση στην οποία εφαρμόστηκε η ανάκτηση φωσφόρου με την μορφή στρουβίτη με τη μέθοδο Phosnix, βρίσκεται στο Μπρίσμπεϊν της Αυστραλίας. Στο

διάγραμμα 15 απεικονίζεται η εγκατάσταση πριν και μετά την τοποθέτηση του αντιδραστήρα ανάκτησης φωσφόρου.



A: EBPR plant without sidestream treatment B: EBPR plant with MAP reactor

Διάγραμμα 15. Πριν και μετά την εφαρμογή του αντιδραστήρα (Münch and Barr, 2001).

Ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιήθηκε, ήταν κατασκευασμένος από plexi-glass και είχε συνολικό όγκο 143 Ι. Το pH ρυθμιζόταν στην τιμή 8,5 και ο λόγος μαγνησίου προς φώσφορο (1,3:1) πραγματοποιούταν έπειτα από προσθήκη υδροξειδίου του μαγνησίου Mg(OH)₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα αρχικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως φύτρα όχι κάποιο πληρωτικό υλικό, αλλά κρύσταλλα στρουβίτη που προερχόταν από επικαθίσεις σε σωληνώσεις της παρούσας εγκατάστασης.

Το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου φτάνει το 94% και η διαδικασία παραγωγής στρουβίτη επετεύχθη σε σχετικά μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής της τάξης 1-2 hr. Επίσης, σε περιοχές που η παροχή έφτασε τα 120 l/hr, η απόδοση απομάκρυνσης φωσφόρου ήταν ανεξάρτητη του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Τέλος, η παραγωγή του καταβυθιζόμενου στρουβίτη φτάνει τα 320 kg/d και το παραγόμενο προϊόν πληροί όλες τις απαιτήσεις για επαναχρησιμοποίηση ως λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης, καθώς οι συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα (όπως κάδμιο, μόλυβδο, υδράργυρο) είναι πολύ χαμηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια (Münch and Barr, 2001)



Διάγραμμα 14. Αναπαράσταση αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης στην Αυστραλία (Münch and Barr, 2001).

<u>Ανάκτηση φωσφόρου με τη μέθοδο Ostara Pearl[™]</u>

Η μέθοδος Ostara Pearl[™] αναπτύχθηκε στο πανεπιστήμιο της Βρετανικής Κολομβίας (British Columbia) στον Καναδά. Πρόκειται για μια μέθοδο ανάκτησης θρεπτικών με τη μορφή στρουβίτη από υγρά απόβλητα που έχουν υποστεί αναερόβια χώνευση. Το παραγόμενο προϊόν διατίθεται στο εμπόριο με το όνομα Crystal Green και χρησιμοποιείται ως λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης σε γήπεδα γκολφ και χώρους πρασίνου.

Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί έναντι άλλων, διότι επιτρέπει τη διατήρηση μεγάλων σφαιριδίων στρουβίτη από 1,5 έως 4,5 mm στον πυθμένα του αντιδραστήρα, χωρίς να διαφεύγουν λεπτόκοκκοι κρύσταλλοι από το επάνω μέρος του αντιδραστήρα. Επιπλέον, με την εφαρμογή αυτής της μεθόδου επιτρέπεται η συγκομιδή των σωματιδίων με βάση το μέγεθος τους.

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την κατακρήμνιση και τη ρύθμιση του pH είναι MgCl και NaOH, αντίστοιχα. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει απομάκρυνση του φωσφόρου των στραγγιδίων αφυδάτωσης έως και 90% και η παραγωγή του στρουβίτη μπορεί να φτάσει έως και τα 500 kg ημερησίως. Επί του παρόντος, η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε πλήρη κλίμακα, σε τέσσερις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στις ΗΠΑ (Desmidt *et al.*, 2015).



Διάγραμμα 15. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Ostara Pearl[™] (Desmidt *et al.,* 2015).

2.3.3 Διεργασίες θερμο-χημικής επεξεργασίας

Στην Ευρώπη η ιλύς που παράγεται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων οδηγείται για αποτέφρωση, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μείωση του όγκου της ιλύος αλλά και του οργανικού της περιεχομένου.

Ταυτόχρονα, τα υπολείμματα της αποτέφρωσης περιέχουν ανόργανα υλικά αλλά και θρεπτικά συστατικά. Από τα τελευταία, το πιο σημαντικό ως προς την ανάκτηση είναι ο φώσφορος. Όμως, η τέφρα αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας στην γεωργία, δεδομένου ότι εξακολουθεί να περιέχει βαρέα μέταλλα πάνω από το όριο που ορίζεται από τη νομοθεσία. Έτσι, για την ανάκτηση του φωσφόρου από την παραγόμενη τέφρα εφαρμόζονται 2 μέθοδοι: 1) η ξηρή θερμική επεξεργασία και 2) υγρή θερμική επεξεργασία. Κατά την υγρή επεξεργασία ο φώσφορος ανακτάται με την προσθήκη οξέος ή οργανικού διαλύτη, ενώ κατά την ξηρή θερμική επεξεργασία ο φώσφορος ανακτάται έπειτα από την τήξη της τέφρας. Μέχρι σήμερα μόνο δύο θερμοχημικές μέθοδοι εφαρμόζονται σε πλήρη κλίμακα. Στη συνέχεια, περιγράφεται μια από τις μεθόδους θερμοχημικής ανάκτησης φωσφόρου (Kaikake, Sekito and Dote, 2009).

<u>Μέθοδος Ash Dec®</u>

Η μέθοδος αναπτύχθηκε το 2009 με σκοπό τη μείωση των βαρέων μετάλλων και την ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από την τέφρα. Μια σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που ακολουθείται παρουσιάζεται στο διάγραμμα 19. Σε πρώτο στάδιο, κατά την αποτέφρωση καταστρέφονται πλήρως οι οργανικοί ρύποι που περιέχονται στην ιλύ των λυμάτων. Ωστόσο, τα υπολείμματα της αποτέφρωσης έχουν ακόμα υψηλές συγκεντρώσεις

βαρέων μετάλλων και υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο. Έτσι, ακολουθεί το δεύτερο στάδιο, στο οποίο η τέφρα αναμιγνύεται με στερεούς δότες χλωρίου MgCl₂ ή CaCl₂ και στην συνέχεια εκτίθεται σε θερμοκρασία 1000°C. Στην θερμοκρασία αυτή, βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο χαλκός αντιδρούν με τα άλατα και εξατμίζονται. Η ποσότητα των προστιθέμενων χημικών εξαρτάται από την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και από τα ποσοστά απομάκρυνσης που θα πρέπει να επιτευχθούν βάσει νομοθεσίας. Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας σχηματίζονται ασβεστοποιημένα φωσφορικά στερεά όπως ο χλωροαπατίτης $(Ca_5(PO_4)_3Cl_{1-x}(OH)_x)$ (Adam *et al.*, 2009).



Διάγραμμα 16. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Ash Dec[®] (Adam et al., 2009).

Μετά τη θερμική επεξεργασία, η επεξεργασμένη τέφρα αναμιγνύεται με άλλα θρεπτικά συστατικά όπως NH₄,K₂SO₄, KCl και στη συνέχεια το μείγμα σφαιροποιείται. Με αυτό τον τρόπο παράγεται και πωλείται το λίπασμα που φέρει την επωνυμία Phoskraft[®]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η ποιότητα του προϊόντος έχει πιστοποιηθεί από διάφορα ινστιτούτα της Γερμανίας, της Ολλανδίας της Ελβετίας και της Αυστρίας, με αποτέλεσμα οι Αυστριακές και οι Γερμανικές κυβερνήσεις να έχουν χορηγήσει άδεια εφαρμογής του λιπάσματος Phoskraft[®] σε βοσκότοπους και καλλιεργήσιμες εκτάσεις (Desmidt *et al.*, 2015).

2.4 Ρόφηση

Ως σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων από το νερό και τα υγρά απόβλητα. Μεταξύ αυτών η διεργασία της ρόφησης γενικά θεωρείται ότι είναι μια αποτελεσματική επιλογή επεξεργασίας, καθώς έχει εύκολο χειρισμό και λειτουργία, απλότητα σχεδιασμού και σχετικά χαμηλό κόστος, με την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιούνται ροφητές χαμηλού κόστους. Ωστόσο, οι ροφητές δεν χρησιμοποιούνται συνήθως στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, λόγω της αναγκαιότητας που προκύπτει για την αναγέννηση του ροφητικού μέσου. Τα τελευταία χρόνια δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανάκτηση του φωσφόρου από τα λύματα και στην ταυτόχρονη επίτευξη πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου στην έξοδο των βιολογικών συστημάτων. Συνεπώς, η ρόφηση αποτελεί μια ελκυστική λύση για τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στο μέλλον.

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης φωσφόρου δεν λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια του ροφητή αλλά και στο εσωτερικό του, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος ρόφηση (sorption) (Limousin et al., 2007; Loganathan et al., 2014).

2.4.1 Μηχανισμοί ρόφησης φωσφόρου

Για τη βελτίωση της διαδικασίας της ρόφησης αλλά και για την επακόλουθη διαδικασία της εκρόφησης/αναγέννησης είναι αναγκαία η κατανόηση των μηχανισμών ρόφησης. Υπάρχουν πέντε μηχανισμοί ρόφησης:

- 1. Η ιοντοεναλλαγή (συμπλοκοποίηση στην εξωτερική επιφάνεια)
- 2. Ανταλλαγή υποκαταστάτη (συμπλοκοποίηση στην εσωτερική επιφάνεια)
- 3. Δεσμοί υδρογόνου
- 4. Επιφανειακή κατακρήμνιση
- 5. Διάχυση στην εσωτερική δομή του ροφητή

Ο μηχανισμός ρόφησης που θα επικρατήσει στη διαδικασία της ρόφησης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ροφητή αλλά και τις συνθήκες περιβάλλοντος ή λειτουργίας (Loganathan *et al.*, 2014).

<u>Ιοντοεναλλαγή</u>

Η ιοντοεναλλαγή ένας στοιχειομετρικός μηχανισμός, κατά τον οποίο πραγματοποιείται ανταλλαγή ιόντων όμοιου φορτίου μεταξύ ενός διαλύματος και ενός ροφητικού μέσου, στο οποίο βρίσκονται τα φορτισμένα ιόντα (στερεή φάση) (Nasef and Ujang, 2012). Πιο συγκεκριμένα, κάθε αντίθετο ιόν που απομακρύνεται από την επιφάνεια ιοντοεναλλαγής, αντικαθίσταται από ένα χημικά ισοδύναμο αριθμό ενός άλλου αντίθετου ιόντος, με αποτέλεσμα τη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας του ιοντοεναλλάκτη. Οι ελκτικές

δυνάμεις που επιδρούν στη διαδικασία είναι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ιόντα ιοντο- εναλλάσσονται φυσικά, με αποτέλεσμα να διατηρείται πλήρως το εσωτερικό τους κέλυφος ενυδάτωσης. Τέλος, οι ιοντοεναλλάκτες έχουν την τάση να προτιμούν αντίθετα ιόντα υψηλότερου σθένους, μεγαλύτερης συγκέντρωσης και ιόντα μικρότερου ενυδατωμένου ισοδύναμου όγκου. Στο διάγραμμα 17 παρουσιάζεται η ανταλλαγή δισόξινου φωσφορικού με ιόντα χλωρίου σε ιοντοεναλλακτική ρητίνη (Loganathan *et al.*, 2014).





Ανταλλαγή υποκαταστάτη

Κατά την ανταλλαγή υποκαταστάτη, το ροφημένο ανιόν δημιουργεί έναν ομοιοπολικό χημικό δεσμό με ένα κατιόν μετάλλου στην επιφάνεια του ροφητή. Αποτέλεσμα αυτού, είναι η απελευθέρωση άλλων ιόντων, όπως ιόντων υδροξυλίου, τα οποία πριν ήταν συνδεδεμένα με το μεταλλικό κατιόν. Με αυτό τον τρόπο δηλαδή, σχηματίζεται ένα σύμπλοκο στην εσωτερική επιφάνεια του ροφητή. Έτσι, κατά τη δράση αυτού του μηχανισμού ρόφησης, δημιουργείται ένα αρνητικό φορτίο σε ποικίλες επιφάνειες φόρτισης, το οποίο μεταβάλει το σημείο μηδέν της φόρτισης σε ένα χαμηλότερο pH. Οι υποκαταστάτες αυτοί έχουν ένα βασικό πλεονέκτημα, καθώς έχουν τη δυνατότητα να συνδυάζουν υψηλή χωρητικότητα για ρόφηση με υψηλή εκλεκτικότητα για τα ανιόντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων ανιόντων που έχουν υψηλή εκλεκτικότητα για ρόφηση από πολύ αραιά διαλύματα ακόμα και υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων με χαμηλότερη εκλεκτικότητα. Στο διάγραμμα 18 παρουσιάζεται ο μηχανισμός ανταλλαγής υποκαταστάτη για την αφαίρεση του φωσφόρου από το νερό, μέσω μεταλλικών οξειδίων (Loganathan *et al.*, 2014).

<u>Δεσμός υδρογόνου</u>

Είναι ένας δυνατός ελκτικός δεσμός δίπολου-δίπολου, που δημιουργείται μεταξύ δυο μερικών ηλεκτρικών φορτίων που έχουν αντίθετη πολικότητα. Ο δεσμός υδρογόνου όπως υποδηλώνει και το όνομα του, συνδέει το δυνατό ηλεκτροθετικό άτομο υδρογόνου σε ένα μόριο ενός ροφητή και ένα δυνατό ηλεκτροαρνητικό άτομο, όπως για παράδειγμα το

οξυγόνο σε ένα άλλο μόριο. Ωστόσο, ο σχηματισμός συμπλόκου στην εσωτερική επιφάνεια του ροφηντή στην ανταλλαγή υποκαταστάτη έχει ισχυρότερη ενέργεια ρόφησης σε σύγκριση με αυτή του δεσμού υδρογόνου (Loganathan *et al.*, 2014).



Διάγραμμα 18. Μηχανισμός ανταλλαγής υποκαταστάτη (Loganathan et al., 2014).

Επιφανειακή κατακρήμνιση

Γενικά η ρόφηση των φωσφορικών ιόντων υπολογίζεται συνήθως μέσω της μείωσης της ποσότητας του φωσφόρου που βρίσκεται στη διαλυτή φάση, αφού έχει περάσει ένα χρονικό διάστημα επαφής του διαλύματος με τη στερεή φάση (ροφητή) (Loganathan *et al.*, 2014). Η μείωση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε φώσφορο δεν είναι αποτέλεσμα μόνο της ρόφησης αλλά και της επιφανειακής κατακρήμνισης του φωσφόρου της διαλυτής φάσης. Σε πολλές εργασίες όπου ερευνάται η προσρόφηση υψηλών συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων από ροφηντές, η διαδικασία της επιφανειακής κατακρήμνισης (Li and Stanforth, 2000).

Συγκεκριμένα, η επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να συμβεί ακόμα και σε διαλύματα όπου οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου και των φωσφορικών μετάλλων είναι χαμηλότερες από αυτές που αναμένεται, ώστε να προκύψει ο σχηματισμός μεταλλικών ιζημάτων στη διαλυτή φάση, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική αρχή του προϊόντος διαλυτότητας. Από αναλύσεις δειγμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν περίθλαση ακτίνων Χ και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, φάνηκε η δημιουργία επιφανειακών ιζημάτων φωσφορικών ενώσεων με ασβέστιο, σίδηρο, αργίλιο και ψευδάργυρο σε ροφητικά μέσα που περιείχαν ενώσεις αυτών των μετάλλων.

Τέλος, σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η διαφορά της προσρόφησης από την επιφανειακή κατακρήμνιση έγκειται στο ότι στην πρώτη η κάλυψη της επιφάνειας του ροφητικού μέσου είναι μονοστρωματική, ενώ όταν υφίσταται η επιφανειακή κατακρήμνιση, η κάλυψη της επιφάνειας είναι πολυστρωματική (Li and Stanforth, 2000).

Surface precipitation

 $Zn Al Zr - LDH + H_2PO_4^* \rightarrow$

 $ZnAl~Zr-LDH-Zn_3(PO_4)_2, 4H_2O$

(LDH - layered double hydroxide)

Ca based sorbent (bentonite, calcium hydroxide, coal)

+ H₂PO₄^{*} →hydrosyapatite on sorbent surface

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

Διάγραμμα 19. Μηχανισμός επιφανειακής κατακρήμνισης (Loganathan et al., 2014).

<u>Διάχυση</u>

Στους μικροπορώδεις ροφηντές (π.χ. σε ένυδρα μεταλλικά οξείδια, ιδίως σε αυτά που έχουν άμορφη δομή) η ρόφηση του φωσφόρου αναγνωρίζεται ως μια διαδικασία δύο σταδίων. Πιο αναλυτικά, κατά το πρώτο στάδιο παρατηρείται μια γρήγορη ρόφηση (εντός μίας ώρας) που φτάνει σε μια ψευδοισορροπία στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Στη συνέχεια, κατά το δεύτερο στάδιο παρατηρείται μια πολύ πιο αργή διεργασία, η οποία μπορεί να διαρκέσει από μέρες έως και μήνες. Στο στάδιο αυτό τα φωσφορικά ιόντα κινούνται μέσω ενδομοριακής διάχυσης στο εσωτερικό των πόρων και των καναλιών του ροφητικού μέσου.

Για παράδειγμα, ερευνητικές εργασίες που σχετίζονται με την απομάκρυνση του φωσφόρου υδατικών διαλυμάτων από ίνες χουρμαδιάς, αναφέρουν ότι ο φώσφορος μετακινήθηκε στο εσωτερικό των κυττάρων των ινών μέσω του μηχανισμού της διάχυσης. Η επιβεβαίωση για αυτή τη διεργασία ήρθε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας.

Αξίζει να αναφερθεί, ότι ο ρυθμός της ενδομοριακής διάχυσης σχετίζεται άμεσα με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου ρόφησης. Επομένως, σε περιπτώσεις που προκύπτει μια γραμμική σχέση μεταξύ του ρυθμού ρόφησης και της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου ρόφησης (όταν οι χρόνοι ρόφησης είναι μεγάλοι), συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός της διάχυσης είναι ο επικρατέστερος στη διεργασία της ρόφησης (Loganathan *et al.*, 2014)



Διάγραμμα 20. Ο μηχανισμός της διάχυσης (Loganathan et al., 2014).

Η προσομοίωση των δεδομένων που προκύπτουν έπειτα από μια σειρά πειραμάτων προσρόφησης για έναν ροφητή είναι σημαντική καθώς, μέσα από τη μαθηματική συσχέτιση

που προκύπτει μεταξύ των εξισώσεων και των πειραματικών δεδομένων, παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για την απόδοση του προσροφητή αλλά και των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση. Επομένως, ιδιαίτερα στην περίπτωση σχεδιασμού συστημάτων προσρόφησης είναι απαραίτητη η μελέτη των μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης (Chen, 2015).

2.4.2 Ισόθερμες ρόφησης

Η ισόθερμη είναι μια καμπύλη που αντιπροσωπεύει τη συγκράτηση μιας ουσίας σε ένα στερεό σε συνθήκες ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης και αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την περιγραφή και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς αυτής της ουσίας στο περιβάλλον (Limousin *et al.*, 2007; Foo and Hameed, 2010).

Όταν ερευνάται η συγκράτηση μιας διαλυμένης ουσίας στον προσροφητή, η απομένουσα συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας Ce (mg/l) μπορεί να συγκριθεί με τη συγκέντρωση της προσροφηθείσας ουσίας που διατηρείται στα στερεά σωματίδια Q (g/g). Η σχέση αυτή ονομάζεται ισόθερμη ρόφησης Q = f(C). Για να ισχύει η σχέση αυτή θα πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις όπως: α) να έχει επιτευχθεί ισορροπία της αντίδρασης, β) όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι να είναι σταθερές. Δεν δόθηκε τυχαία άλλωστε το όνομα '' ισόθερμη'', αλλά γιατί η θερμοκρασία επιδρά στις αντιδράσεις της ρόφησης. Για το λόγο αυτό, η θερμοκρασία θα πρέπει να είναι καθορισμένη και να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ρόφησης (Limousin *et al.*, 2007).

Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο στερεό υπολογίζεται από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Η ποσότητα της προσροφηθείσας ουσίας στο στερεό σε συνθήκες ισορροπίας δίνεται από το Q(g/g) και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V$$
 (2.1)

Όπου,

 C_o : αρχική συγκέντρωση ουσίας στο διάλυμα (mg/l)

 C_e :: τελική συγκέντρωση ουσίας στο διάλυμα (mg/l)

V: όγκος διαλύματος (Ι)

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ισόθερμη δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον τύπο της αντίδρασης που εκτελείται κατά τη διαδικασία της ρόφησης. Έτσι, δεν χρησιμοποιείται ο όρος προσρόφηση, διότι η συγκράτηση της διαλυμένους ουσίας μπορεί να ευθύνεται σε κάποιο άλλο μηχανισμό όπως αυτόν της επιφανειακής κατακρήμνισης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος ρόφηση, έτσι ώστε να λαμβάνεται υπόψη κάθε μηχανισμός συγκράτησης. Επομένως, λόγω της ποικιλίας των μηχανισμών συγκράτησης, αντί για τον όρο ισόθερμη προσρόφησης θα ήταν καταλληλότερο να χρησιμοποιείται ο όρος ισόθερμη συγκράτησης ή ρόφησης (Limousin *et al.*, 2007).

2.4.3 Κύριοι τύποι ισόθερμων καμπυλών

Οι Giles, Smith and Huitson (1974) πρότειναν μια γενική ομαδοποίηση των ισόθερμων ρόφησης ανάλογα με τη μορφή τους σε τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες μέχρι σήμερα παρατηρούνται- χρησιμοποιούνται ως τα τέσσερα βασικά σχήματα ισόθερμων (Limousin *et al.*, 2007).



Διάγραμμα 21. Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερμων (Limousin et al., 2007)

Η ισόθερμη τύπου "C"

Σύμφωνα με τους Giles, Smith and Huitson (1974) στην περίπτωση της ισόθερμου τύπου C, η αναλογία μεταξύ της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα και της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το στερεό ανά μονάδα μάζας, είναι σταθερή για όλες τις συγκεντρώσεις της διαλυμένης ουσίας. Η ισόθερμη αυτού του τύπου συνήθως χρησιμοποιείται ως μια εύχρηστη προσέγγιση (π.χ. για περιορισμένο εύρος συγκεντρώσεων ή για πολύ μικρές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας, όπως αυτές που παρατηρούνται σε ίχνη ρύπων) και όχι για ακριβή περιγραφή. Ωστόσο, η απλότητα αυτής της ισόθερμης δεν θα πρέπει να δικαιολογεί τη χρήση της χωρίς επαλήθευση, διαφορετικά θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα. Για παράδειγμα, εάν το στερεό έχει περιορισμένο αριθμό θέσεων προσρόφησης, η ισόθερμος θα μπορούσε να είναι μη γραμμική λόγω εμφάνισης ενός σταθερού εύρους τιμών (plateau) κορεσμού (Limousin *et al.*, 2007).

<u>Η ισόθερμη τύπου "L"</u>

Η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της παραμένουσας ουσίας στο διάλυμα και αυτής που προσροφάται στο στερεό ανά μονάδα μάζας, ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας, δίνοντας μια κοίλη καμπύλη. Αυτή η μορφή της ισόθερμης υποδηλώνει τον προοδευτικό κορεσμό του στερεού.

Οι ισόθερμες καμπύλες αυτού του τύπου διακρίνονται σε δύο υποομάδες: 1) η καμπύλη φτάνει ασυμπτωτικά σε μία μέγιστη τιμή (plateau), υποδηλώνοντας έτσι ότι το στερεό έχει μια περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης και 2) η καμπύλη δεν φτάνει σε κανένα σταθερό πλαίσιο τιμών δείχνοντας έτσι ότι το στερεό δεν παρουσιάζει σαφώς περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης και δύσκολο να γνωρίζουμε αν μια ισόθερμη ανήκει στην πρώτη ή την δεύτερη υποομάδα (Limousin *et al.*, 2007).

<u>Η ισόθερμη τύπου "S"</u>

Στην περίπτωση της ισόθερμου τύπου "S", η καμπύλη είναι σιγμοειδής και παρουσιάζει ένα σημείο καμπής. Αυτός ο τύπος ισόθερμης είναι πάντα το αποτέλεσμα δράσεων τουλάχιστον δύο μηχανισμών ρόφησης. Μια χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιου είδους ισόθερμης καμπύλης είναι η ρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων σε άργιλο. Οι ενώσεις αυτές έχουν μια μικρή συγγένεια με την άργιλο. Όταν η επιφάνεια της αργίλου καλυφθεί με αυτές τις ενώσεις, άλλα οργανικά μόρια προσροφώνται πιο εύκολα. Το φαινόμενο αυτό καλείται συνεργική προσρόφηση. Επίσης, υπό την παρουσία ενός διαλυτού υποκαταστάτη δύναται να προκύψει μια σιγμοειδής ισόθερμη καμπύλη για μεταλλικά είδη. Όταν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι χαμηλές, η προσρόφηση εξαρτάται από την παρουσία του υποκαταστάτη. Όταν επέλθει ο κορεσμός του υποκαταστάτη η διεργασία της προσρόφησης συνεχίζεται κανονικά. Το σημείο καμπής στην ισόθερμη τύπου "S" απεικονίζει την συγκέντρωση όπου η προσρόφηση υπερνικά τη συμπλοκοποίηση (Limousin *et al.*, 2007).

Η ισόθερμη τύπου "Η"

Αυτού του τύπου η ισόθερμη αποτελεί μια ιδιαίτερη περίπτωση της ισόθερμης τύπου "L", όπου η αρχική κλίση είναι πολύ μεγάλη. Ο λόγος που διαχωρίστηκε αυτού του τύπου η ισόθερμη από τις άλλες είναι διότι η προσροφούμενη ουσία παρουσιάζει μερικές φορές τόσο μεγάλη συγγένεια με το στερεό, που η αρχική κλίση δεν μπορεί να διακριθεί από το άπειρο, ακόμα και αν δεν έχει νόημα από θερμοδυναμικής άποψης (Limousin *et al.*, 2007).

2.4.4 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir είναι μια εμπειρική εξίσωση, η οποία χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την προσομοίωση της ισορροπίας της προσρόφησης. Οι όροι για την εφαρμογή της εξίσωσης είναι οι εξής:

- Η προσρόφηση μπορεί να συμβεί σε ένα καθορισμένο αριθμό εντοπισμένων θέσεων στο προσροφητικό υλικό, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο/ιόν. Αποτέλεσμα αυτού, ο σχηματισμός μια μονοστρωματικής κάλυψης της επιφάνειας του στερεού, η οποία εκφράζει και τη μέγιστη προσρόφηση.
- Τα μόρια που προσροφούνται στην επιφάνεια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Όλες οι περιοχές της επιφάνειας έχουν ίση ενέργεια (δηλαδή ομοιογενή επιφάνεια προσρόφησης), η οποία είναι εξαρτώμενη από την κάλυψη της επιφάνειας.

Η σχέση που εκφράζει την εξίσωση Langmuir δίνεται στη σχέση που ακολουθεί:

$$q_{eq} = rac{K_L * C_{eq} * q_m}{1 + K_L * C_{eq}}$$
 (2.2)

Όπου, $C_{eq}(mg/l)$ είναι η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας, $q_{eq}(mg/g)$ η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεή φάση σε συνθήκες ισορροπίας, $K_L(l/mg)$ είναι η σταθερά προσρόφησης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού του δεσμού προσρόφησης και $q_m(mg/g)$ η σταθερά που αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή της προσρόφησης, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση (Chen, 2015).

Η εξίσωση Langmuir μπορεί να γραμμικοποιηθεί σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5. Μεταξύ αυτών των γραμμικών μορφών, ο πρώτος τύπος είναι αυτός που χρησιμοποιείται συχνότερα στη βιβλιογραφία, λόγω των ελαχίστων αποκλίσεων που έχει από την προσαρμοσμένη εξίσωση. Στην εξίσωση που ακολουθεί παρουσιάζεται η πιο συχνή γραμμική μορφή που χρησιμοποιείται (Chen, 2015):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_{eq}$$
 (2.3)

Μέσω αυτής της μορφής μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός των σταθερών K_L και q_m και το διάγραμμα $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} (g/l)$ συναρτήσει του $C_{eq} (mg/l)$, με κλίση $\frac{1}{q_m}$ και σημείο τομής με τον άξονα y, $\frac{1}{K_L * q_m}$.

Πίνακας 5. Γραμμικές μορφές ισόθερμων Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich

Μοντέλα Ισόθερμων	Γραμμική Μορφή
Langmuir	1) $\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{Ce}{q_m}$
	2) $\frac{1}{qe} = \left[\frac{1}{q_m K_L}\right] \frac{1}{Ce} + \frac{1}{q_m}$
	3) $q_e = q_m - [\frac{1}{K_L}] \frac{q_e}{C_e}$
	$4)\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$
Freundlich	$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n}lnC_e$

(Chen, 2015).

Επιπλέον, ένας αδιάστατος συντελεστής που χρησιμοποιείται συχνά, έτσι ώστε να προβλεφθεί αν η προσρόφηση είναι ευνοϊκή ή όχι στη ισόθερμη Langmuir, είναι ο συντελεστής *R*_L, ο οποίος υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Zamparas, 2015):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L*C_0}$$
 (2.4)

Όπου,

 C_{o} : είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, (mg/l)

 K_L : είναι η σταθερά προσρόφησης Langmuir,(l/mg)

Η τιμή που λαμβάνει ο αδιάστατος συντελεστής έχει της εξής σημασία:

 $R_L > 1$, η προσρόφηση δεν είναι ευνοϊκή,

 $R_L = 1$, η προσρόφηση είναι ευνοϊκή,

 $0 < R_L < 1$, η προσρόφηση είναι ευνοϊκή,

 $R_L=0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη

Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι η σύγκλιση των πειραματικών αποτελεσμάτων στην ισόθερμη προσρόφησης δεν αποτελεί απόδειξη ότι η προσρόφηση ικανοποιεί όλα τα φυσικοχημικά κριτήρια αυτού του πρότυπου προσρόφησης. Συνήθως, η προσρόφηση σε μια επιφάνεια ακολουθείται από πρόσθετες αλληλεπιδράσεις, με αποτέλεσμα πολλές φορές να μη μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μια ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir (Δεληγιαννάκης, 2011).

2.4.5 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη αυτή είναι η πρώτη που παρουσιάστηκε στη βιβλιογραφία της χημείας επιφανειών των στερεών από τον Maarten Van Bemmelen περισσότερο από 100 χρόνια πριν. Η εξίσωση αυτή μπορεί να παραχθεί ως γενίκευση της εξίσωσης (Langmuir), δηλαδή με ένα ολοκλήρωμα σε μια σειρά εξισώσεων Langmuir. Υπό αυτή την έννοια η ισόθερμη Freundlich μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα μιας λογαριθμικής κανονικής κατανομής των παραμέτρων Langmuir (Δεληγιαννάκης, 2011). Η ισόθερμη Freundlich είναι μια γνωστή σχέση που δημιουργείται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων, οι οποίες καλύπτουν μια ετερογενή επιφάνεια. Η εξίσωση έχει την εξής μορφή:

$$q_e = K_F * C e^{1/n}$$
 (2.5)

Όπου,

Τα $K_F(m^3/kg)^{1/n}$ και n είναι οι σταθερές που δείχνουν την ικανότητα προσρόφησης και την ένταση αυτής, αντίστοιχα. Το ποσό της ουσίας που προσροφάται στη στερεή φάση σε συνθήκες ισορροπίας συμβολίζεται με $q_e(mg/g)$ και με Ce(mg/l) η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας.

Πολύ συχνά η σχέση αυτή χρησιμοποιείται σε γραμμικοποιημένη μορφή, η οποία παρουσιάζεται παρακάτω:

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n}logC_e \quad (2.6)$$

Σχεδιάζοντας το διάγραμμα $logq_e$ έναντι $logC_e$, μπορεί να καθοριστεί η τιμή των K_F και n για τα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα (Chen, 2015).

Η εξίσωση αυτή δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για τα στερεά με ετερογενείς ιδιότητες επιφάνειας και γενικά για τις ετερογενείς στερεές επιφάνειες, όπως για παράδειγμα στο χώμα ή σε φυσική επιφάνεια σωματιδίων (Δεληγιαννάκης, 2011). Ωστόσο, η εξίσωση αυτή έχει το μειονέκτημα ότι δεν μπορεί να προβλέψει τη μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα του στερεού, καθώς η σταθερά *K_F* περιγράφει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε μια ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη αυτής (Chen, 2015).

2.4.6 Μοντέλα κινητικής

Μέσα από την κινητική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτουν χρήσιμες πληροφορίες για τη διαδικασία της ρόφησης, όπως ο προσδιορισμός του ρυθμού ρόφησης, ο οποίος καθορίζει τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης της ρόφησης. Επίσης, η κινητική ανάλυση (έπειτα από κατάλληλη ερμηνεία των αποτελεσμάτων) βοηθά στην εκτίμηση του πιθανού μηχανισμού που λαμβάνει χώρα κατά τη διεργασία της ρόφησης αλλά και των σταδίων μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα (Qiu *et al.*, 2009).

Τις τελευταίες δεκαετίες, διάφορα κινητικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του μηχανισμού ρόφησης μια διαλυτής ουσίας από ένας ροφηντή, έχοντας ως στόχο την εύρεση της κατάλληλης μαθηματικής έκφρασης της εξάρτησης του φαινομένου της ρόφησης από το χρόνο (Azizian, 2004).

2.4.7 Εξίσωση ψευδο- πρώτης τάξης (pseudo- first order)

Ο Lagergren το 1898 πρότεινε μια εξίσωση ψευδο- πρώτης τάξης για την περιγραφή της κινητικής διαδικασίας της ρόφησης οξαλικού και μηλονικού οξέος σε ξυλάνθρακα. Το μοντέλο είναι το πρώτο που σχετίζεται με το ρυθμό προσρόφησης, βασιζόμενο στην ικανότητα προσρόφησης. Η εξίσωση κινητικής ψευδο- πρώτης τάξης δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{p1}(q_e - q_t)$$
 (2.7)

Όπου, q_e και q_t (mg/g) συμβολίζουν την ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητικού σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t αντίστοιχα, με την k_{n1} 1(min^{-1}) να είναι η σταθερά ρόφησης πρώτης τάξης.

Ενσωματώνοντας στην εξίσωση τις ακόλουθες οριακές τιμές: $q_t = 0$ για t = 0 και $q_t = t$ t = t, προκύπτει η παρακάτω γραμμική εξίσωση:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{p1}t$$
 (2.8)

Όταν το σύστημα υπακούει σε εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, τότε το διάγραμμα $\ln(q_e-q_t)$ συναρτήσει του χρόνου δίνει μια ευθεία της μορφής y=ax+b όπου η σταθερά k_{p1} μπορεί να υπολογισθεί από την κλίση της ευθείας (Qiu *et al.*, 2009).

2.4.8 Εξίσωση ψευδο- δεύτερης τάξης (pseudo-second order)

Το ψεύδο- δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο χρησιμοποιείται για την προσομείωση της διεργασίας της προσρόφησης και απεικονίζεται με την παρακάτω σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$
 (2.9)

Ενσωματώνοντας στην παραπάνω εξίσωση τις ακόλουθες οριακές τιμές: $q_t = 0$ για t = 0 και $q_t = t$ για t = t προκύπτει η παρακάτω γραμμική εξίσωση:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
 (2.10)

Όπου, q_e και q_t (mg/g) συμβολίζουν την ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητικού σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t αντίστοιχα, k_2 (g/g min) είναι η σταθερά ρόφησης δεύτερης τάξης.

Όταν ένα σύστημα υπακούει σε εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, τότε το διάγραμμα $\frac{t}{q_t}$ συναρτήσει του χρόνου δίνει μια ευθεία της μορφής y = ax + b και η σταθερά k_2 μπορεί να υπολογισθεί με την κλίση της ευθείας (Qiu *et al.*, 2009).

2.4.9 Η εξίσωση Elovich

Η εξίσωση Elovich δημιουργήθηκε το 1934 από τον Zeldowitsch και χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της προσρόφησης ρύπων από ανθρακούχα διαλύματα και μη ανθρακούχα υλικά. Η μη γραμμική και η γραμμική μορφή της εξίσωσης εκφράζονται ως εξής:

$$q_t = \ln(\alpha_E \beta_E t)^{\beta_E} \quad (2.11)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln t \quad (2.12)$$

Όπου, $\alpha_E(g/gmin)$ είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος β (g/g)σχετίζεται με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας και της ενέργειας ενεργοποίησης για τη χημική ρόφηση (chemisorption). Όταν τα πειραματικά δεδομένα συγκλίνουν με την εξίσωση Elovich, τότε προκύπτει μια ευθεία γραμμή από την αποτύπωση του q_t συναρτήσει του lnt. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του

 $\frac{1}{\beta_E}$ και στη συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα προσρόφησης $\frac{1}{\beta_E} ln \alpha_E \beta_E$ (Qiu *et al.*, 2009).

2.5 Ζεόλιθος

2.5.1 Ιστορική ανασκόπηση

Η χρήση του Ζεόλιθου από τον άνθρωπο ξεκινάει περίπου πριν από 2800 χρόνια με την εφαρμογή του στην κατασκευή οικοδομημάτων, στην γλυπτική αλλά και την παραγωγή ποζολανικού τσιμέντου από τους Ρωμαίους (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Ωστόσο, ο όρος Ζεόλιθος εισήχθη στην επιστημονική βιβλιογραφία για πρώτη φορά το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Alex Fredrik Cronstedt, ο οποίος παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό που έχει απορροφηθεί από αυτό. Βάσει αυτής της παρατήρησης ονόμασε το ορυκτό ζεόλιθος, συνδυάζοντας τις ελληνικές λέξεις <<ζέων>> (βράζω) και <<λίθος>>.

Μετά την ανακάλυψη του Cronstedt και κατά τη διάρκεια των επόμενων διακοσίων ετών, το είδος αυτού του ορυκτού δεν ήταν ευρέως διαδεδομένο στο επιστημονικό χώρο και μόνο ορισμένα κέντρα ανά τον κόσμο ασχολούνταν με αυτό (Masters and Maschmeyer, 2011). Παρόλα αυτά, ως το τέλος του 19^{ου} αιώνα ταυτοποιήθηκαν περίπου 25 είδη φυσικού ζεόλιθου και άλλα 25 κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα, ενώ ταυτόχρονα έγιναν σημαντικές ανακαλύψεις σε σχέση με τις φυσικοχημικές δυνατότητες του. Πιο συγκεκριμένα, το 1857 ο Damour εκθέτοντας το ζεόλιθο σε κύκλους αφυδάτωσης και ενυδάτωσης, ανακάλυψε ότι το ορυκτό αυτό χαρακτηρίζεται από την ικανότητα να αποβάλλει και προσλαμβάνει νερό με αντιστρέψιμο τρόπο. Ένα χρόνο αργότερα ο Γερμανός χημικός Eichhorn ανακάλυψε την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου. Κατόπιν, ο Weigel και ο Steinhof απέδειξαν ότι ο ζεόλιθος δρα ως "επιλεκτικό κόσκινο". Μετά την απομάκρυνση του νερού από τους πόρους του Ζεόλιθου (συγκεκριμένα του είδους χαμπαζίτη-chabazite), οι κρύσταλλοι του αφυδατωμένου πλέον υλικού μπορούν να διαχωρίσουν μόρια ορισμένων αερίων βάσει του μοριακού μεγέθους. Λόγω της διεργασίας αυτής ο MacBain το 1932 χαρακτήρισε τους ζεόλιθους ως μοριακά κόσκινα μέσα από τη δημοσίευση του που έχει τίτλο "Η προσρόφηση αερίων και ατμών από στερεά". Αυτή ήταν η αφορμή να ασχοληθούν και άλλοι επιστήμονες στη συνέχεια με την ικανότητα προσρόφησης του ζεόλιθου, όπως ο Barrer (1938) στο Λονδίνο και ο Samashina (1929-1935) στο Τόκιο. Τέλος, ο πρώτος προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του φυσικού ζεόλιθου έγινε το 1930 από τον Taylor και η κατάταξη τους στα αργυλοπυριτικά υλικά έγινε από τον Hey τον ίδιο χρόνο (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Πίνακας 6. Χρονοδιάγραμμα ανακάλυψης μερικών σημαντικών τύπων Ζεόλιθου (Inglezakis

Ζεόλιθος	Χρόνος
Στιλβίτης	1756
Νατρολίτης	1758
Χαμπαζίτης	1772
Αναλκίτης	1784
Ευλονδίτης	1801
Μοντελνίτης	1864
Κλινοπτιλόλιθος	1890
Εριορίτης	1890

and Zorpas, 2012).

Όσον αφορά τους συνθετικούς ζεόλιθους, μέχρι σήμερα έχουν κατασκευαστεί περισσότεροι από 180 διαφορετικοί τύποι, η δομή των οποίων έχει επιβεβαιωθεί από τη Διεθνή Ένωση Ζεόλιθων (Ι.Ζ.Α.) Η ιστορία των συνθετικών ζεόλιθων ξεκινά από τις αρχές του 1940 όπου ο Barrer για πρώτη φορά δημιούργησε μια δομή ανάλογη με αυτή των φυσικών ζεόλιθων. Λίγα χρόνια αργότερα (1949), ο Breck και ο Milton της εταιρείας Union Garbide συνέθεσαν για το συνθετικό ζεόλιθο φωγιασίτη (FAU) και το συνθετικό ζεόλιθο Α, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν σε τεχνολογίες καθαρισμού αερίων και σε καταλυτικές διεργασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνθετικός ζεόλιθος Α είναι ο απλούστερος συνθετικός ζεόλιθος ως προς τη δομή, σε σύγκριση με τους ζεόλιθους που έχουν συντεθεί μέχρι σήμερα. Η δομή του αποτελείται από επαναλαμβανόμενα κελιά σοδαλίτη στα οποία είναι εγκλωβισμένα ιόντα νατρίου (Masters and Maschmeyer, 2011).

Από τη δεκαετία του '60 και έπειτα άρχισαν να εμφανίζονται σταδιακά νέοι τύποι ζεόλιθων με διαφορετική εμπορική αξία. Ωστόσο, κατά τη δεκαετία του '80 καταγράφηκαν για πρώτη φορά νέες συνθετικές δομές που εξυπηρετούσαν τη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου ως επιλεκτικοί καταλύτες και ιοντοενναλάκτες (Sherman, 1999). Από τότε έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα όσον αφορά τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό διαφόρων τύπων ζεόλιθων και είναι πολλές οι βιβλιογραφικές πηγές, στις οποίες αναλύεται η γνώση που έχει αποκομιστεί μέχρι σήμερα για τους ζεόλιθους.

Στις μέρες μας οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε εμπορικές εφαρμογές συχνότερα από τους φυσικούς ζεόλιθους. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι ο έλεγχος της διαδικασίας της σύνθεσης μπορεί να βελτιστοποιεί ένα συνθετικό υλικό για διαφορετικές εφαρμογές. Έτσι, μέσα από την διαδικασία της σύνθεσης μπορούν να δημιουργηθούν ζεόλιθοι με μεγάλη ποικιλία χημικών ιδιοτήτων, κατάλληλο μέγεθος πόρων και μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα (Petrov and Michalev, no date). Ωστόσο, θα πρέπει

να αναφερθεί ότι οι φυσικοί και οι συνθετικοί ζεόλιθοι σπανίως ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις ίδιες εφαρμογές. Σε περιπτώσεις που η καθαρότητα και η ομοιομορφία του ορυκτού παίζει σημαντικό ρόλο, τότε συνήθως προτιμάται η χρήση συνθετικού ζεόλιθου. Σε αντίθετες περιπτώσεις, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει την χρήση του (Sherman, 1999).

2.5.2 Δομή Ζεόλιθου

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά τα οποία χαρακτηρίζονται από μια πορώδη δομή και έχουν πολύτιμες φυσικοχημικές ιδιότητες. Η δομή των ζεόλιθων αποτελείται από τρία σχετικά ανεξάρτητα συστατικά: το αργιλοπυριτικό πλαίσιο, τα ανταλλάξιμα κατιόντα και το νερό. Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων παρουσιάζεται παρακάτω (Wang and Peng, 2010):

$$M_{\frac{x}{n}} \bullet \left[Al_x Si_y O_{2(x+y)}\right] \bullet pH_2 O_{2(x+y)}$$

όπου,

M= αλκάλιο ή αλκαλική γαία (Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr)

n=σθένος κατιόντος

y/x= 1-6 και p/x=1-4

Η βασική δομή των ζεόλιθων χαρακτηρίζεται από ένα αργιλοπυριτικό πλαίσιο, το οποίο απαρτίζεται από τετράεδρα TO₄ (T= Si, Al) που έχουν στο κέντρο τους άτομα πυριτίου ή αργιλίου και συνδέονται με τέσσερα άτομα οξυγόνου στις κορυφές κάθε τετράεδρου. Επιπρόσθετα, επειδή η δομή των ζεόλιθων είναι φορτισμένη αρνητικά, καθώς το άτομο του πυριτίου έχει φορτίο +4 ενώ του αργιλίου +3, μέσω της ιοντικής ανταλλαγής επέρχεται η ισορροπία, πιο συγκεκριμένα με την παρουσία ενός θετικού ανόργανου ή οργανικού ιόντος με φορτίο +1. Τέτοια κατιόντα είναι το νάτριο, το μαγνήσιο, το κάλιο και το ασβέστιο (Inglezakis and Zorpas, 2012).



Διάγραμμα 22. Τετράεδρο TO₄ (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Τα τετράεδρα έχουν την δυνατότητα να ενώνονται μεταξύ τους, οδηγώντας έτσι στην δημιουργία δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBUs: Secondary Building Units), οι οποίες αποτελούνται από μονούς, διπλούς και διακλαδισμένους δακτυλίους που μπορούν να έχουν ως και 16 τετράεδρα. Στο διάγραμμα 23, παρουσιάζονται οι κυριότερες

δευτεροταγείς δομικές μονάδες των ζεόλιθων. Ειδικότερα, στις γωνίες απεικονίζεται κάθε άτομο του τετραέδρου TO₄ (T= Si, Al), ενώ τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται πάνω στα ενδιάμεσα σημεία των γραμμών σύνδεσης.



Διάγραμμα 23. Οι κυριότερες δευτεροταγείς δομικές μονάδες των ζεόλιθων (Inglezakis and Zorpas,

2012)

Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες με τη σειρά τους μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας πολύεδρα διαφόρων ειδών, τα οποία όταν συνδυάζονται μεταξύ τους οδηγούν στη δημιουργία καναλιών και κοιλοτήτων (Inglezakis and Zorpas, 2012).

2.5.3 Ιδιότητες Ζεόλιθου

Μέχρι σήμερα πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ζεόλιθων, κυρίως λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους αλλά και του σχετικά χαμηλού τους κόστους (Arcoya, 1994). Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι πιο σημαντικές των οποίων είναι:

- Διαθέτουν υψηλή ικανότητα ενυδάτωσης και εύκολης αφυδάτωσης.
- Έχουν χαμηλή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενών όταν αφυδατώνονται.
- Μετά την αφυδάτωση τους η δομή του κρυσταλλικού τους πλαισίου παραμένει αμετάβλητη.

- Χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφους διαύλους μοριακού μεγέθους.
- Λειτουργούν ως καλοί καταλύτες.
- Έχουν μεγάλη ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα.

Γενικά, οι περισσότεροι ζεόλιθοι μπορούν να προσροφούν νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να το αποβάλλουν χωρίς καμία αλλαγή στην κρυσταλλική τους δομή, όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται από 150 έως 400 °C. Επίσης, όλοι οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης. Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται μόρια και ιόντα ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα ή το ηλεκτρικό τους φορτίο. Τέλος, η δυνατότητα ιντοεναλλαγής, προσρόφησης και οι καταλυτικές ιδιότητες των ζεόλιθων είναι αυτές που τους προσδίδουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον και τους καθιστούν χρήσιμους σε διάφορες εφαρμογές (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Η ιδιότητα της προσρόφησης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, των καναλιών και των κοιλοτήτων που βρίσκονται στην εσωτερική τους δομή. Με την σειρά τους, το μέγεθος των καναλιών και των κοιλοτήτων καθορίζεται από το μέγεθος των δακτυλίων, οι οποίοι μπορεί να περιέχουν 6,8,10 και 12 άτομα οξυγόνου.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την ενυδάτωση τους οι κοιλότητες και τα κανάλια πληρούνται με τα μόρια του νερού, τα οποία σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα ιόντα που βρίσκονται στο δομικό πλαίσιο των ζεόλιθων. Όταν το νερό απομακρυνθεί και επέλθει η αφυδάτωση τους, τα μόρια που έχουν μικρή διάμετρο προσροφώνται στους κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) που φέρουν στη δομή τους οι ζεόλιθοι. Αντίθετα, τα μόρια που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από αυτή των επιφανειακών πόρων δεν διαπερνούν στην εσωτερική τους δομή. Για το λόγο αυτό, οι ζεόλιθοι έχουν χαρακτηριστεί και ως "μοριακά κόσκινα" (Kogel, 2006).

Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στην ύπαρξη εσωτερικών κοιλοτήτων, στο μέγεθος των επιφανειακών τους πόρων αλλά και στο αργιλοπυριτικό τους πλαίσιο. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια που εισέρχονται στις εσωτερικές κοιλότητες του ζεόλιθου και υφίστανται κατάλυση, καθώς και τα προϊόντα των καταλυτικών αντιδράσεων που εξέρχονται από αυτό, καθορίζονται από το μέγεθος των επιφανειακών.

Επιπροσθέτως, η ανταλλαγή $Si \rightarrow Al + H^+$ εφαρμόζεται ευρέως στην κατάλυση, διότι τα τετράεδρα αργιλίου λειτουργούν ως δότες και δέκτες πρωτονίων. Η αρνητικά φορτισμένη δομή των ζεόλιθων εξισορροπείται από πρωτόνια, τα οποία δεν είναι ισχυρά συνδεδεμένα

στο πλαίσιο αυτών, αλλά μπορούν να κινούνται στο εσωτερικό τους και να αντιδρούν με τα μόρια που έχουν εγκλωβιστεί σε αυτό (Inglezakis and Zorpas, 2012)

Όπως προαναφέρθηκε, η ικανότητα ιοντοεναλλαγής των ζεόλιθων οφείλεται άμεσα στη δομή αυτών (ύπαρξη κοιλοτήτων και καναλιών) αλλά και στα ανταλλάξιμα κατιόντα που συνδέονται με το πλέγμα τους. Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν ικανότητα ιοντοεναλλαγής από 200 έως 400 meq/100 g υλικού, ικανότητα μεγαλύτερη σε σύγκριση με άλλους ανόργανους ιοντοεναλλάκτες.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα όπως το Na⁺ και το K⁺ που βρίσκονται στην δομή του ζεόλιθου, παίζουν ρόλο στην εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου, το οποίο δημιουργείται από τα τρισθενή κατιόντα αργιλίου τα οποία συνδέονται τετραδικά με άτομα οξυγόνου. Για παράδειγμα, τοποθετώντας έναν ζεόλιθο πλούσιο σε νάτριο σε ένα διάλυμα που περιέχει άλλα κατιόντα (όπως NH₄⁺, Cs⁺), τα ιόντα του νατρίου μπορούν να εναλλαχτούν ή απομακρυνθούν από το υλικό, σύμφωνα με την αντίδραση που δίνεται στο διάγραμμα 24 (Inglezakis and Zorpas, 2012).



Διάγραμμα 24. Ανταλλαγή ιόντων σε ζεόλιθο (Inglezakis and Zorpas, 2012)

2.5.4 Χρήσεις Ζεόλιθου

<u>Στη γεωργία</u>

Η ευρεία εφαρμογή τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών ζεόλιθων σε τομείς που σχετίζονται με τη γεωργία οφείλεται σε τρείς βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους: στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, στην ικανότητα συγκράτησης νερού στους κενούς χώρους (κανάλια και κοιλότητες) και στη μεγάλη ικανότητα προσρόφησης (De Campos Bernardi *et al.*, 2013). Οι ζεόλιθοι στη γεωργία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή λιπασμάτων, μυκητοκτόνων, ζιζανιοκτόνων αλλά και φυτοφαρμάκων (Szerement *et al.*, 2014). Η χρήση τους στοχεύει στη βελτίωση της γονιμότητας και της βιολογικής δραστηριότητας του εδάφους, στην αύξηση της παραγωγικής ικανότητας καταστραμμένων και όξινων εδαφών, αλλά και στη ρύθμιση της ισορροπίας του αζώτου σε αμμώδη εδάφη (Reháková *et al.*, 2004).

Ο ζεόλιθος, ως πρόσθετο συστατικό στα λιπάσματα, επιδρά θετικά στη διατήρηση των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος. Θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο, το κάλιο, το

ασβέστιο και το μαγνήσιο που είναι απαραίτητα για στην ανάπτυξη των καλλιεργειών, με τη βοήθεια του ζεόλιθου απελευθερώνονται στο έδαφος σταδιακά, όχι μόνο κατά τη διάρκεια του πρώτου έτους βλάστησης αλλά και των επόμενων ετών. Επιπλέον, δεν επηρεάζει θετικά μόνο την αύξηση της παραγωγής αλλά και την ποιότητα της, καθώς έχει την ικανότητα να διατηρεί τις θρεπτικές ουσίες στο επιφανειακό έδαφος και σταδιακά να τις αποδεσμεύει στο υπέδαφος. Απόρροια αυτού είναι η μείωση της ετήσιας απαιτούμενης ποσότητας λιπάσματος άρα και του κόστους παραγωγής των καλλιεργειών. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι στην Ιαπωνία όπου αξιοποιήθηκε η επιλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου σε κατιόντα όπως η NH_4^+ και το K^+ αυξήθηκε η απόδοση της παραγωγής του σιταριού κατά 13-15%, της μελιτζάνας κατά 19-55%, των μήλων κατά 13-38% και κατά 63% των καρότων (Mumpton, 1999).

Άλλο ένα θετικό αντίκτυπο της χρήσης του ζεόλιθου στη γεωργία που οφείλεται στις ιδιότητες του είναι η ικανότητα του να ενυδατώνεται και να αφυδατώνεται, καθώς βοηθά στη ρύθμιση του υδατικού ισοζυγίου στο έδαφος, κυρίως στην καλλιέργεια ευαίσθητων λαχανικών και οπωροφόρων δέντρων (Reháková *et al.*, 2004). Επίσης, όντας πορώδες υλικό, ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα συγκράτησης μεγάλων ποσοτήτων νερού, ιδιότητα ιδιαιτέρως σημαντική κατά τη διάρκεια λειψυδρίας. Επιπλέον, βοηθά στην εξισορρόπηση του pH, μειώνει το φαινόμενο την αλκαλικότητας και βελτιώνει τον αερισμό του φυτού (Szerement *et al.*, 2014).

<u>Στην κτηνοτροφία</u>

Στο τομέα της κτηνοτροφίας, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο συμπλήρωμα στις ζωοτροφές, για τη βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης των ζώων αλλά και στην επεξεργασία των ζωικών αποβλήτων. Οι δύο κυριότερες χαρακτηριστικές ιδιότητες που σχετίζονται με την αποτελεσματικότητα του ζεόλιθου στη διατροφή των ζώων είναι η ιδιότητα της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Οι πρώτες έρευνες σχετικά με την εφαρμογή των ζεόλιθων στις ζωοτροφές ξεκίνησαν στα μέσα της δεκαετίας του '60 στην Ιαπωνία. Πιο συγκεκριμένα, ο Onogi το 1966 πρόσθεσε κλινοπτιλόλιθο στην τροφή πουλερικών και παρατήρησε ότι το βάρος τους αυξάνονταν κανονικά, ενώ οι απαιτήσεις τους σε τροφή και νερό ήταν μικρότερες σε σύγκριση με αυτά που τροφοδοτούνταν με συμβατικές τροφές. Ταυτόχρονα, δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική διαφορά σχετικά με τη θνησιμότητα των πουλερικών. Έτσι, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο ζεόλιθος θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στις ζωοτροφές, καθώς με τον τρόπο αυτό μειώνεται η απαιτούμενη ποσότητα αλλά και η περιεκτικότητα των κοπράνων σε υγρασία (Fendri *et al.*, 2012).

Κατά τη διάρκεια του 1980 δημοσιεύτηκαν πάνω από 60 άρθρα, τα οποία παρουσίαζαν εφαρμογές διαφόρων τύπων ζεόλιθου στον τομέα της κτηνοτροφίας (Inglezakis and Zorpas, 2012). Σήμερα υπάρχει μια μεγάλη βάση επιστημονικών δεδομένων που επιβεβαιώνουν ότι η χρήση του ζεόλιθου στη διατροφή των ζώων συμβάλλει στη βελτίωση της υγείας τους, στην ποιότητα του παραγόμενου κρέατος αλλά και των γαλακτοκομικών προϊόντων (Papaioannou *et al.*, 2005).

Συνοπτικά, τα οφέλη που προσφέρει η χρήση του ζεόλιθου στην κτηνοτροφία συνοψίζονται παρακάτω:

- Βελτιώνει τη μέση ημερήσια ανάπτυξη των χοίρων, των πουλερικών και των βοοειδών.
- Ενισχύει την παραγωγική απόδοση των χοίρων και αυξάνει τη μέση
 γαλακτοπαραγωγική απόδοση των αγελάδων (Papaioannou *et al.*, 2005).
- Στα πουλερικά βελτιώνει την ποιότητα των αυγών (παχύτερο και ανθεκτικότερο κέλυφος) και μειώνει τη συχνότητα του σπασίματος των αυγών κατά τη διαδικασία της παραγωγής.
- Επηρεάζει θετικά την παραγωγή ωμέγα 3 πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, τα οποία
 δεν συντίθενται από το σώμα, αλλά λαμβάνονται μέσω της τροφής και συντελούν
 στην αποφυγή χρόνιων ασθενειών.
- Προστατεύει τα ζώα από εντερικές παθήσεις. Πιο συγκεκριμένα μειώνει την συχνότητα εμφάνισης των διαρροιών σε βοοειδή, χοίρους και πτηνά, καθώς επιβραδύνει το ρυθμό που η τροφή περνάει στο έντερο βελτιώνοντας την εντερική χλωρίδα. Σημαντικό ρόλο σε αυτό παίζει η ιδιότητα του ζεόλιθου να προσροφά νερό, οδηγώντας έτσι σε εκκρίσεις πιο συμπαγείς και με λιγότερη υγρασία.
- Βελτιώνει την πέψη και την προσρόφηση των θρεπτικών ουσιών που βρίσκονται
 στις ζωοτροφές (Fendri *et al.*, 2012).
- Προσροφά τοξίνες που μπορεί να δημιουργηθούν στην τροφή από παράσιτα και είναι επικίνδυνες για τα ζώα (Inglezakis and Zorpas, 2012).
- Απομακρύνει την τοξική ουσία αφλατοξίνη, η οποία έχει σημαντικές αρνητικές επιδράσεις στην υγεία των ζώων, μειώνοντας έτσι τα επίπεδα θνησιμότητας και τη χρήση αντιβιοτικών. Συγκεκριμένα, λόγω του μοριακού μεγέθους των αφλατοξινών (5,18 A(B1 και B2) έως 6,5 A (G1και G2)),οι ζεόλιθοι επιτρέπουν την εισχώρηση των μορίων της αφλατοξίνης στην κρυσταλλική τους δομή, με αποτέλεσμα να την απομονώνουν και να την απομακρύνουν μέσω της πεπτικής οδού.

- Λόγω της ιοντοανταλλακτικής τους ιδιότητας, οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να δεσμέυουν και να απομακρύνουν από το σώμα των ζώων βαρέα μέταλλα (όπως Pb και Cd) αλλά και ραδιενεργά στοιχεία που προσλαμβάνονται μέσω της τροφής.
- Συμβάλει στον έλεγχο των αέριων ρύπων, κυρίως αμμωνίας και υδρόθειου σε εγκαταστάσεις κτηνοτροφικής παραγωγής. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης μιγμάτων ιλύος χοίρων και βοοειδών, παρατηρήθηκε μείωση της εκπομπής αμμωνίας έπειτα από την προσθήκη κλινοπτιλόλιθου. Επίσης, η χρήση του κλινοπτιλόλιθου ως συμπλήρωμα στις ζωοτροφές με ποσοστό 2%, παρουσιάζει μείωση στα επίπεδα της αμμωνίας στα περιττώματα των ζώων ως και 27,1%.
- Τέλος, έχει την ικανότητα να δεσμεύει την αμμωνία που παράγεται κατά την πέψη της τροφής, ενώ παράλληλα απελευθερώνει κάλλιο και νάτριο τα οποία συμβάλλουν στη ρύθμιση της οξύτητας του στομάχου. Αποτέλεσμα αυτού να διευκολύνεται η απορρόφηση θρεπτικών στοιχείων και μετάλλων (Papaioannou *et al.*, 2005).

<u>Στην ιατρική</u>

Τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί σημαντικά οι εφαρμογές τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών ζεόλιθων στον τομέα της ιατρικής. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως φορείς για την βραδεία απελευθέρωση διαφόρων φαρμάκων, όπως αντισωμάτων, ως συμπληρώματα διατροφής, ως ρυθμιστικοί παράγοντες για την μείωση της οξύτητας και τη θεραπεία του στομαχικού έλκους, αλλά και στην παρασκευή αντιδιαρροϊκών σκευασμάτων. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται στην τομέα της δερματολογίας και της αισθητικής ιατρικής με την μορφή σκόνης, καθώς είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην επούλωση πληγών και χειρουργικών τομών. Επίσης, ενισχύει το σχηματισμό και τη δομή των οστών, με το συνθετικό ζεόλιθο Α να έχει θεραπευτική χρησιμότητα σε άτομα που πάσχουν από οστεοπόρωση.

Ακόμη μια σπουδαία εφαρμογή του ζεόλιθου στην ιατρική είναι η χρήση του στην αιμοκάθαρση για τη δέσμευση των ιόντων αμμωνίου από τις συσκευές αιμοκάθαρσης. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι έχει θετικές επιδράσεις στον σακχαρώδη διαβήτη. Συγκεκριμένα ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος μπορεί να εμποδίσει ή να μειώσει κάποιες επιπλοκές του διαβήτη όπως τις πολυνευροπάθειες. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί, ότι πρόσφατες έρευνες αναφέρουν ότι ο κλινοπτιλολιθος μπορεί να χρησιμεύσει ως πρόσθετο στην αντικαρκινική θεραπεία. Έπειτα από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε σκύλους και ποντίκια, τα όποια έπασχαν από διαφόρων τύπων καρκινικών όγκων, η αγωγή με τον

ζεόλιθο παρέτεινε τη διάρκεια ζωής τους, μείωσε το μέγεθος των όγκων και είχε θετική επίδραση στη βελτίωση της κατάστασης της υγείας τους (Pavelić and Hadžija, 2003).

<u>Στο περιβάλλον</u>

Εξαιτίας της μεγάλης εκλεκτικότητας στην προσρόφηση διαφόρων μορίων, την υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων αλλά και της αφθονίας αυτών στη φύση, οι ζεόλιθοι αποτελούν ιδιαίτερα ελκυστικά εργαλεία για την αντιμετώπιση και την επίλυση πολλών περιβαλλοντικών προβλημάτων (Colella, 2007). Ο καθαρισμός του νερού και η επεξεργασία των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων αποτελούν πεδία εφαρμογής των φυσικών ζεόλιθων. Οι περισσότερες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί τις προηγούμενες δεκαετίες έχουν επικεντρωθεί στην απομάκρυνση της αμμωνίας από τα αστικά λύματα και των βαρέων μετάλλων από τα βιομηχανικά (Misaelides, 2011). Ήδη από τις αρχές του '80 πολλές εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας σε πόλεις της Καλιφόρνιας, της Βιρτζίνιας και του Κολοράντο χρησιμοποιούν φυσικό ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο) για την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων και την ανάκτηση τους ως λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης (Colella, 1999). Επίσης, στον καθαρισμό του πόσιμου νερού έχει χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων αλλά και ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Αξίζει να αναφερθεί ότι η πρώτη φορά που ο ζεόλιθος εφαρμόστηκε στο εμπόριο ήταν στη Γερμανία όταν ο Robert Gans τον χρησιμοποίησε για την αποσκλήρυνση του νερού (Masters and Maschmeyer, 2011).

Ακόμη οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε διάφορες εφαρμογές, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα στα απορρυπαντικά πλυντηρίου, όπου έχουν αντικαταστήσει το φωσφορικό νάτριο, το οποίο επηρεάζει αρνητικά την ισορροπία των οικοσυστημάτων, προκαλώντας προβλήματα όπως ο ευτροφισμός. Επιπλέον, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητές και καταλύτες στη βιομηχανία επεξεργασίας υδρογονανθράκων. Πιο αναλυτικά, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για την παραγωγή υγρών καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια αλλά και στη διύλιση πετρελαίου αλλά και ως απορρυπαντικά για τον καθαρισμό των πετροχημικών αγωγών. Τέλος, χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή του φυσικού αερίου και την απομάκρυνση ατμών υδρογόνου από αυτό (Yilmaz and Muller, 2009).

2.5.5 Κλινοπτιλόλιθος

Ως σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί πάνω από 57 είδη φυσικού ζεόλιθου στον πλανήτη και έχουν παρασκευαστεί εργαστηριακά πάνω από 100 συνθετικοί. Ωστόσο, όσον αφορά τους φυσικούς, λίγα είδη είναι αυτά που απαντώνται σε αφθονία στη φύση. Τα πιο κοινά είδη

ζεόλιθου που έχουν ταυτόχρονα μεγάλη οικονομική σημασία είναι ο κλινοπτιλόλιθος, ο μοντερνίτης, ο χαμπαζίτης, το ανάλκιμο, ο εριονίτης και ο φιλλιψίτης (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ο πιο διαδεδομένος φυσικός ζεόλιθος και ανήκει στην οικογένεια του ευλανδίτη (heulandite). Τα δύο αυτά ορυκτά έχουν την ίδια δομή, αλλά διαφέρουν ως προς τη χημική σύνθεση, τη θερμική σταθερότητα, το λόγο Si/Al και τα ανταλλάξιμα κατιόντα που περιέχουν (Ward and McKague, 1994). Πιο αναλυτικά, ο κλινοπτιλόλιθος έχει χημικό τύπο (Na,K,Ca)₆[Al₆Si₃₀O₇₂]·24H₂O και είναι ιδιαίτερα σταθερός κατά την αφυδάτωση του ακόμη και σε θερμοκρασίες που προσεγγίζουν τους 700°C, παρουσιάζει δηλαδή σημαντικά μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με άλλους φυσικούς ζεόλιθους που έχουν παρόμοια δομή. Επιπλέον, ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτες διακυμάνσεις στην αναλογία Si/Al από 4 έως 5,5, καθώς και ως προς το περιεχόμενο των ανταλλάξιμων κατιόντων. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτά που ο λόγος Si/Al είναι μικρός επικρατεί το ασβέστιο, ενώ όταν ο λόγος είναι μεγάλος το κάλιο, το νάτριο και το μαγνήσιο είναι τα επικρατέστερα ανταλλάξιμα κατιόντα. Χαμηλότερος λόγος Si/Al σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότερα ιοντοεναλλάξιμα ιόντα (Müjgan and Yağiz, 2004).

Ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιείται σε αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές. Η ευρεία αφθονία του στη φύση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του έχουν οδηγήσει στην εκτεταμένη χρήση του ορυκτού αυτού σε τομείς όπως η οικοδομική, η γεωργία, η κτηνοτροφία και το περιβάλλον. Πιο αναλυτικά χρησιμοποιείται ως πρόσθετο υλικό στην παραγωγή τσιμέντου, ως συμπλήρωμα διατροφής σε χοίρους και πουλερικά, ως εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα στις καλλιέργειες, στην αποκατάσταση του εδάφους από ραδιενεργά νουκλίδια και βαρέα μέταλλα. Ακόμη, χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του νερού και των λυμάτων. Οι περισσότερες εφαρμογές στον τομέα αυτό βασίζονται στην ιδιότητα κατιοντοανταλλαγής του κλινοπτιλόλιθου, μέσω του οποίου τα κατιόντα που υπάρχουν στο νερό αφαιρούνται από αυτό καθώς ανταλλάσσονται με τα κατιόντα που φέρει ο ζεόλιθος. Τέλος, ο κλινοπτιλόλιθος στην επεξεργασία του νερού και των λυμάτων (Renman *et al.*, 2006).

Κεφάλαιο 3°: Πειραματικό πρωτόκολλο

3.1 Συνοπτική περιγραφή

Το πειραματικό μέρος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας διεξήχθη στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων, οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν, καθώς και τα όργανα- σκεύη τα που χρησιμοποιήθηκαν. Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται συνοπτικά οι παράμετροι που εξετάστηκαν σε κάθε πειραματικό κύκλο.

Συνολικά διεξήχθησαν 10 πειραματικοί κύκλοι, στους οποίους διερευνήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων του τροποποιημένου με σίδηρο ζεόλιθου από υδατικά διαλύματα και στραγγίδια αφυδάτωσης, σε διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Επιπλέον, εξετάστηκε η δυνατότητα αναγέννησης του τροποποιημένου ορυκτού μέσα από επαναλαμβανόμενους κύκλους προσρόφησης/ εκρόφηση των φωσφορικών ιόντων.

ΠΕΙΡΑΜΑ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	ΥΓΡΟ ΜΕΣΟ	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ	ΣΥΓΚΕΝΤΩΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣ Η Fe ΣΤΟ ΖΕΟΛΙΘΟ	EEETAZOMEN OI NAPAMETPOI
1	Σταθερή συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, διαφορετικά pH(3,5,6,7,8,10,12) ρυθμισμένα μετά την προσθήκη του ζεόλιθου	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	10 mg/l	5 g/l	4000 mg/l	pH, προσροφητική ικανότητα
2	Σταθερή συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, διαφορετικά pH(3,5,6,7,8,10,12)ρυθμι σμένα μετά την προσθήκη του ζεόλιθου	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	5 g/l	2000 mg/l	pH, προσροφητική ικανότητα
3	Δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις τροποποιημένου ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών,σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7, διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριόντων (0,300,700,1000 mg/lt)	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	5 & 10 g/l	2000 mg/l	Συγκέντρωση χλωριόντων, προσροφητική ικανότητα

Πίνακας 7. Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων

4	Δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις τροποποιημένου ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7, διαφορετικές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων (0,50,100,200,500 mg/l)	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	5 & 10 g/l	2000 mg/l	Συγκέντρωση θειικών, προσροφητική ικανότητα
5	Δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις τροποποιημένου ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7, διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικών (0,10,50,100 mg/l)	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	5 & 10 g/l	2000 mg/l	Συγκέντρωση νιτρικών, προσροφητική ικανότητα
6	Διαφορετικές συγκεντρώσεις ζεόλιθου ο οποίος τροποποιήθηκε με τριχλωριούχο σίδηρο συγκέντρωσης 500 mgFe/lt και 2000 mg/l , σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	0,2 0,5 1 5 10 g/l	500 & 2000 mg/l	Προσροφητικ ή ικανότητα
7	Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθου, σταθερή συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου	Διάλυμα ΝΑΟΗ 1Μ	230 mg/l	5 g/100 ml	2000 mg/l	Συγκέντρωση φωσφορικών
8	Προσρόφηση φωσφορικών από αναγεννημένο ζεόλιθο, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	10 g/l	2000 mg/l	Προσροφητικ ή ικανότητα

9	Αναγέννηση ζεόλιθου 1 ^η Προσρόφηση Σταθερή συγκέντρωση ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	10 g/l	2000 mg/l	Προσροφητικ ή ικανότητα
	Εκρόφηση Σταθερή συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου, διαλύματα καυστικού νατρίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και διάλυμα χλωριούχου νατρίου	NaOH 1M NaOH 0,1M NaOH 0,2M NaCl 40 g / It	197 mg/l	5 g/ 100 ml	2000 mg/l	Συγκέντρωση φωσφορικών
	2 ^η Προσρόφηση Σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7	Υδατικό διάλυμα φωσφορικ ών	50 mg/l	10 g/l	2000 mg/l	Προσροφητικ ή ικανότητα
10	Σταθερή συγκέντρωση τροποποιημένου ζεόλιθου, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών, σταθερό pH ρυθμισμένο μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στην τιμή 7	Στραγγίδια αφυδάτωσ ης	25,6 mg/l	10g /I	2000 mg/l	pH, προσροφητική ικανότητα

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ελληνικός φυσικός ζεόλιθος, συγκεκριμένα κλινοπτιλόλιθος, προερχόμενος από τον νομό Θράκης. Τέλος, τα στραγγίδια αφυδάτωσης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του τελευταίου πειράματος προέρχονταν από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας.

3.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και σκεύη:

• Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) όγκου 600 ml (διάγραμμα 28)

- Διάφορα εργαστηριακά σκεύη και συσκευές: ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικοί κύλινδροι, συσκευή διήθησης, φυγόκεντρος, ξηραντήρας, κλίβανος, πιπέτες, γουδί, κόσκινο, κλίβανος Memmet των 103°C, φούρνος των 500°C
- Όργανα μέτρησης: ζυγός ακριβείας KERN ABS 120-4N, αισθητήρας μέτρησης pH και θερμοκρασίας pHmeter WTWPH315i, αγωγιμόμετρο, φασματοφωτόμετρο HACH DR2800



Διάγραμμα 28. Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, (Προσωπικό αρχείο)

3.3 Τροποποίηση ζεόλιθου

Αρχικά ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας ποσότητα φυσικού ζεόλιθου ίση με 10 g, κοκκομετρίας 1,4 mm και στην συνέχεια τοποθετείται στον φούρνο των 103 °C για τουλάχιστον 1 ώρα, ώστε να ξηρανθεί. Μετά το πέρας της μιας ώρας, ο ζεόλιθος τοποθετείται στον ξηραντήρα για περίπου 30 min προκειμένου να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς όμως να απορροφήσει υγρασία.

Για τροποποίηση του φυσικού ζεόλιθου με σίδηρο, χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα τρισθενούς χλωριούχου σιδήρου FeCl₃, το οποίο φέρει την επωνυμία FERRISOL 140 και η περιεκτικότητα του σε Fe(III) είναι 14% w/w και πυκνότητας $\rho = 1.4 \frac{g}{cm^3}$.

Σύμφωνα με την εταιρεία παρασκευής του, το FERRISOL 140 είναι ένα πολύ δραστικό ανόργανο κροκιδωτικό σε μορφή διαλύματος, το οποίο είναι κατάλληλο για τη χρήση στην κατεργασία αστικών λυμάτων, υγρών βιομηχανικών απόνερων και βιομηχανικού νερού.

Έχει σκούρο καφέ χρώμα και είναι δραστικό σε ένα ευρύ φάσμα pH. (<u>http://www.feri-</u> <u>tri.gr/</u>)

Γνωρίζοντας την κατά βάρος περιεκτικότητα του FERRISOL σε Fe(III), υπολογίζεται η ποσότητα FeCl₃ που απαιτείται, έτσι ώστε να παρασκευαστεί διάλυμα επιθυμητής συγκέντρωσης 2000 mg Fe(III)/t.

100*g FeCl*₃ ισοδυναμούν με 14 *g Fe*(*III*)

Επομένως, για τη δημιουργία 2 g Fe(III)/l απαιτούνται:

$$x = \frac{100 \ G * 2 \ g \ Fe(III)/l}{14 \ g} = 14.28 \ g/l$$

Από την πυκνότητα του διαλύματος υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος ως εξής:

$$\rho = \frac{m}{V} \to V = \frac{m}{\rho} = \frac{14,28 \ g/l}{1.4 \ g/cm^3} = 10.2 \frac{cm^3}{lt} = 10.2 \frac{ml}{l}$$

Έτσι, σε μια ογκομετρική φιάλη όγκου 500 ml προστίθενται 5.1 ml $FeCl_3$ και απιονισμένο νερό έως την χαραγή.

Στη συνέχεια, το διάλυμα αυτό τοποθετείται στο ψυγείο (4°C), ενώ κρατείται δείγμα 5 ml, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί μετέπειτα ανάλυση της συγκέντρωσης του σιδήρου Fe(III). Το διάλυμα του σιδήρου μεταφέρεται από την ογκομετρική φιάλη σε έναν περιέκτη όγκου ίσου με 500 ml, όπου προστίθενται τα 10g ξηραμένου ζεόλιθου. Έπειτα, το διάλυμα αναδεύεται για 24 ώρες σε συνθήκες πλήρους μίξης, με τη βοήθεια μαγνητικής ανάδευσης, έτσι ώστε τα κατιόντα σιδήρου (Fe⁺³) να εναλλαχθούν με τα κατιόντα που φέρει ο ζεόλιθος στη δομή του (Ca⁺²,Na⁺.K⁺).

Μετά τις 24 ώρες, ακολουθεί η φυγοκέντρηση του διαλύματος, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση. Η φυγοκέντρηση έγινε σε ειδική συσκευή (FISCHER-centrific), η οποία διαθέτει τέσσερις θέσεις για cornings, όγκου ίσου με 50 *ml*.

Το διάλυμα τοποθετείται τμηματικά στα φιαλίδια (cornings) και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 10min. Αφού η φυγοκέντρηση τελειώσει, παρατηρούμε ξεκάθαρα τις δυο φάσεις (υγρού- στερεού) σε κάθε corning με τον τροποποιημένο ζεόλιθο να βρίσκεται στον πυθμένα, έχοντας την μορφή ιζήματος. Από το υπερκείμενο υγρό συλλέγονται 5 ml, τα οποία θα αναλυθούν ως προς την συγκέντρωση τους σε Fe(III), έτσι ώστε να αξιολογηθεί η ικανότητα συγκράτησης του από τον φυσικό ζεόλιθο.


Διάγραμμα 29. Δείγμα χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου μετά από τη φυγοκέντρηση, (Προσωπικό αρχείο)

Ωστόσο, στο υπερκείμενο υγρό τις περισσότερες φορές περιέχεται μια μικρή ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου. Για το λόγο αυτό, μετά τη φυγοκέντρηση το υπερκείμενο υγρό διέρχεται από συσκευή διήθησης, στην οποία τοποθετούνται μεμβράνες μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,45 μm. Στην συνέχεια, με τη χρήση μικρής σπάτουλας συλλέγεται το στερεό που έχει συγκρατηθεί στη μεμβράνη και από το διήθημα κρατούνται 5 ml, τα οποία θα αναλυθούν ως προς την συγκέντρωση τους σε Fe(III).

Έπειτα, τα στερεά που έχουν συγκρατηθεί στην επιφάνεια της μεμβράνης και αυτά που συλλέχθηκαν από τον πυθμένα των φιαλιδίων, τοποθετούνται σε καθαρό ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθενται 500 ml απιονισμένου νερού. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε κατάλληλη πλάκα ανάδευσης για περίπου 30 min, ώστε να επιτευχθεί έκπλυση του ζεόλιθου.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δυο φορές και κάθε φορά ακολουθείται από φυγοκέντρηση και διήθηση. Αφού ολοκληρωθούν οι δύο εκπλύσεις, ο τροποποιημένος ζεόλιθος συλλέγεται και τοποθετείται στον φούρνο στους 103 °C για ξήρανση, όπου παραμένει για τουλάχιστον 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, ο τροποποιημένος ζεόλιθος τοποθετείται στον ξηραντήρα για περίπου 20 min, ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συνέχεια, με τη βοήθεια γουδιού, θρυμματίζεται ώστε να πάρει τη μορφή πούδρας και κοσκινίζεται με τη βοήθεια κόσκινου, κοκκομετρίας 500 μm. Ιδανικά η πούδρα αυτή θα πρέπει να έχει ίσο βάρος με την ποσότητα του φυσικού ζεόλιθου που προστέθηκε στην αρχή , 10 g. Τέλος, ο τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος είναι έτοιμος προς χρήση.



Διάγραμμα 30. Τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος, (Προσωπικό αρχείο)

3.4 Πειραματικοί κύκλοι

3.4.1 Παρασκευή διαλύματος φωσφορικών

Για την διεξαγωγή όλων των πειραμάτων ήταν απαραίτητη η δημιουργία ενός διαλύματος φωσφορικών κατάλληλης συγκέντρωσης, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή όλων των υδατικών διαλυμάτων φωσφόρου έπειτα από αντίστοιχες αραιώσεις. Παρασκευάστηκε διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1 $g PO_4 - P/l$ σε ογκομετρική φιάλη 500 ml, χρησιμοποιώντας δισόξινο φωσφορικό κάλιο σε μορφή σκόνης KH_2PO_4 , με μοριακό βάρος ίσο με 136.09 g/mol. Ο υπολογισμός της ποσότητας KH_2PO_4 που απαιτείται για τη δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών:

31 g P/mol ισοδυναμούν με 136.09 gKH₂PO₄/mol

Επομένως, για τη δημιουργία 1 $g PO_4 - P/l$ απαιτούνται:

$$x = \frac{136.09 \ g/mol * 1 \ g/l}{31 \ g/mol} = 4.39 \ gKH_2PO_4/l$$

Άρα, για όγκο ίσο με 500 ml απαιτούνται 2,20 gKH_2PO_4 .

3.4.2 Περιγραφή πειραματικών κύκλων

Στην υποενότητα αυτή ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εξετάστηκε η ικανότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων με τη χρήση τροποποιημένου ζεόλιθου (Fe-Z) από υδατικά διαλύματα αλλά και από στραγγίδια αφυδάτωσης, υπό την παρουσία διαφορετικών παραμέτρων, καθώς και η δυνατότητα αναγέννησης του τροποποιημένου ορυκτού, μέσα από επαναλαμβανόμενους κύκλους προσρόφησης/ εκρόφησης φωσφορικών.

 Σταθερή συγκέντρωση Fe-Z, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (10 mgP/l) για διαφορετικά pH Στο πείραμα αυτό εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών με τη χρήση ζεόλιθου τροποποιημένου με σίδηρο (Fe-Z) σταθερής συγκέντρωσης 5 *g/l*, από διαλύματα σταθερής συγκέντρωσης φωσφόρου ίσης με 10 *mg/l*, συναρτήσει 7 διαφορετικών τιμών pH.

Η συγκεκριμένη συγκέντρωση φωσφόρου στα υδατικά διαλύματα επιλέχθηκε με σκοπό να αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου που συνήθως έχουν τα αστικά λύματα. Οι τιμές του pH που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ήταν 3,5,6,7,8,10 και 12 και η επίτευξη αυτών έγινε με την προσθήκη καυστικού νατρίου (*NaOH*) συγκέντρωσης 6 και 1 N και θεϊκού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 5 και 1 N. Το pH σε όλα τα διαλύματα ρυθμίστηκε αφού προστέθηκε ο ζεόλιθος στα υδατικά διαλύματα φωσφόρου.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν επτά υδατικά διαλύματα φωσφόρου ίσου όγκου (300 ml) και ίσης συγκέντρωσης (10 mgP/l). Για τη δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκε το αρχικό διάλυμα φωσφόρου συγκέντρωσης 1000 mgP/l. Ο όγκος που απαιτείται από το αρχικό διάλυμα για την επίτευξη των τελικών διαλυμάτων, υπολογίζεται σύμφωνα με τον νόμο της αραίωσης:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow$$
$$V_1 = \frac{10 \, mg/l * 300 \, ml}{1000 \, mg/l} = 3 \, ml$$

Όπου,

 C_1 = η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος

C₂= η επιθυμητή συγκέντρωση του τελικού διαλύματος

 V_2 = ο όγκος του τελικού διαλύματος

 V_1 = ο ζητούμενος όγκος, έτσι ώστε να προκύψει το τελικό διάλυμα με συγκέντρωση ίση με C_2 .

Η ποσότητα του ζεόλιθου Fe-Z που προστέθηκε σε κάθε διάλυμα ήταν ίση με 1,5 g, ώστε η τελική συγκέντρωσή του στα διαλύματα να αντιστοιχούν σε 5 g/l.

Τα διαλύματα αφέθηκαν σε συνθήκες πλήρους ανάδευσης για διάστημα εφτά ημερών. Στο διάστημα αυτό πάρθηκαν δείγματα που αντιστοιχούσαν στις χρονικές στιγμές: 0.5h, 1h,2h, 4h, 2d, 5d, και 7 d.Τα δείγματα αυτά πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φώσφορο στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο με κατάλληλη αραίωση. Η ικανότητα προσρόφησης του ζεόλιθου $Q_e(\frac{mg}{g})$ σε κάθε χρονική στιγμή υπολογίστηκε από τη διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης φωσφόρου στο υγρό (C_0) και της τελικής συγκέντρωσης φωσφορικών στο διάλυμα (C_e) , προς την μάζα του προσροφητή (m).

Σταθερή συγκέντρωση Fe-Z, σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (50 mgP/l) για διαφορετικά pH

Σε αυτόν τον κύκλο μελετήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 50 mgP/l με την χρήση τροποποιημένου ζεόλιθου συγκέντρωσης ίσης με 5g/l, για εφτά διαφορετικών pH. Η διαφορά με τον πρώτο πειραματικό κύκλο έγκειται στο ότι η συγκέντρωση των φωσφορικών που επιλέχθηκε να διερευνηθεί (50 mgP/l), αντιστοιχεί στην συγκέντρωση φωσφόρου που έχουν συνήθως τα στραγγίδια αφυδάτωσης, αφού έχει προηγηθεί το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Οι τιμές του pH που επιλεχθήκαν να εξεταστούν είναι οι ίδιες με πριν (3,5,6,7,8,10,12), καθώς και η συγκέντρωση του τροποποιημένου ζεόλιθου που προστέθηκε σε κάθε δοχείο (5g/lt). Για την επίτευξη συγκέντρωσης 50 mgP/l σε κάθε υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση αρχικό διάλυμα φωσφόρου συγκέντρωσης:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow$$
$$V_1 = \frac{50 \ mg/l * 300 \ ml}{1000 \ mg/l} = 15 \ ml$$

Όπου,

 C_1 = η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος

C2= η επιθυμητή συγκέντρωση του τελικού διαλύματος

 V_2 = ο όγκος του τελικού διαλύματος

 V_1 = ο ζητούμενος όγκος, έτσι ώστε να προκύψει τελικό διάλυμα με συγκέντρωση ίση με C_2 Σε αυτό το πείραμα τα υδατικά διαλύματα φωσφορικών αφέθηκαν σε συνθήκες ανάδευσης για οκτώ ημέρες. Πιο αναλυτικά, τα δείγματα που πάρθηκαν, αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0.5h, 1h,2h, 4h, 2d, 5d,7d και 8d. Τα δείγματα αυτά πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φώσφορο στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) καθώς και το Q_e (mg/g).

3) Σταθερή συγκέντρωση Fe-Z (5 & 10g/l) και σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων (Cl⁻)

Σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 και $10g \ Fe - Z/l$), υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ιόντων, συγκεκριμένα χλωριόντων (Cl^{-}) και σταθερής αρχικής συγκέντρωσης

φωσφορικών 50 mgP/l. Οι συγκεντρώσεις χλωριόντων που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ήταν 0, 300, 700 και 1000 ($mgCl^{-}/l$).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις επιλέχθηκαν μετά από τη μέτρηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε δείγματα που αντιστοιχούσαν τόσο στα στραγγίδια αφυδάτωσης, όσο και στη δευτεροβάθμια επεξεργασμένη εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα δείγματα αυτά αντιστοιχούσαν σε 707 $(mgCl^-/l)$ για τα στραγγίδια αφυδάτωσης και 427 $mgCl^-/l)$ για την δευτεροβάθμια επεξεργασμένη

Για την παρασκευή των 8 διαλυμάτων ίσης συγκέντρωσης φωσφόρου, αλλά διαφορετικής συγκέντρωσης χλωριόντων χρησιμοποιήθηκε το αρχικό διάλυμα φωσφόρου συγκέντρωσης 1000 mgP/l και παρασκευάστηκε διάλυμα χλωριούχου νατρίου NaCl συγκέντρωσης 1g Cl⁻/l και όγκου ίσου με 500 ml. Η παρασκευή του διαλύματος αυτού έγινε με την χρήση χλωριούχου νατρίου, με μοριακό βάρος ίσο με 58,5 g/mol. Ο υπολογισμός της ποσότητας που απαιτείται για την επίτευξη της συγκέντρωσης έγινε με απλή μέθοδο των τριών:

35,5 g Cl/mol ισοδυναμούν με 58.5 g NaCl/mol

Επομένως, για τη δημιουργία 1 g Cl/l απαιτούνται:

$$x = \frac{35.5 \ g/mol * 1 \ g/l}{58.5 \ g/mol} = 1.65 \ g \ NaCl/l$$

Άρα, για όγκο ίσο με 500 ml απαιτούνται 0.825 g NaCl.

Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων 50 mgP/l και των χλωριόντων (0, 300, 700 και 1000 $mgCl^-/l$) στα διαλύματα επετεύχθη έπειτα από κατάλληλες αραιώσεις από τα αρχικά διαλύματα. Πιο αναλυτικά, ο όγκος που απαιτείται από το αρχικό διάλυμα φωσφορικών (1000 mgP/l) για τη δημιουργία των τελικών διαλυμάτων (ίσου όγκου=300 ml), υπολογίζεται σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την επίτευξη των αυξανόμενων συγκεντρώσεων των χλωριόντων.

Έτσι, για παράδειγμα, για την επίτευξη διαλύματος συγκέντρωσης φωσφορικών και χλωριόντων ίση με 50 mgP/l και 300 mgCl⁻/l), αντίστοιχα, απαιτούνται οι εξής ποσότητες από τα αρχικά διαλύματα:

Για τη συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mgP/l:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow V_1 = \frac{50 \ mg/l * 300 \ ml}{1000 \ mg/l} = 15 \ ml$$

Για συγκέντρωση χλωριόντων ίση με 300 $mgCl^-/l_r$:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow$$
$$V_1 = \frac{300 \ mg/l * 300 \ ml}{1000 \ mg/l} = 90 \ ml \ NaCl$$

Επομένως, στα 300 ml διαλύματος, τα 15 ml προέρχονταν από το διάλυμα του φωσφορικών, τα 90 ml από το διάλυμα χλωριούχου νατρίου και το υπόλοιπα 195 ml ήταν απιονισμένο νερό.

Η ποσότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου Fe-Z που προστέθηκε στα πρώτα τέσσερα διαλύματα ήταν ίση με 1,5 g και 3 g για τα υπόλοιπα τέσσερα διαλύματα, έτσι ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις του τροποποιημένου ζεόλιθου στα διαλύματα να αντιστοιχούν σε 5 g/l και 10 g/l. Μετά την προσθήκη του Fe-Z στα διαλύματα έγινε η ρύθμιση του pH στην τιμή 7.

Στην συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν σε συνθήκες πλήρης ανάδευσης για διάστημα οχτώ ημερών. Στο διάστημα αυτό πάρθηκαν δείγματα που αντιστοιχούσαν στις χρονικές στιγμές: 0.5h, 1h,2h, 4h, 1d, 5d, 7 d και 8 d. Τα δείγματα αυτά πρώτα διηθήθηκαν και στη συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν κάθε μέρα στην τιμή 7 και ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν μετρήσεις της συγκέντρωσης των χλωριόντων στα διαλύματα.

Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε δυο φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την τροποποίηση του ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν πείραμα, η έκπλυση του ζεόλιθου με απιονισμένο νερό έγινε έως ότου δεν ανιχνεύονται χλωριόντα στο διήθημα. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%),το $Q_e(mg/g)$ και η αγωγιμότητα (mS/cm).

4) Σταθερή συγκέντρωση Fe-Z (5 & 10g/l) και σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (50 mg P/l) υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών (SO₄⁻²)

Κατά τον τέταρτο πειραματικό κύκλο εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 και $10g \ Fe - Z/l$), υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών ιόντων (SO_4^{-2}) και σταθερής συγκέντρωσης φωσφορικών ίση με $50 \ mgP/l$. Οι συγκεντρώσεις θειικών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ήταν 0, 50, 100, 200 και 500 ($mgSO_4^{-2}/l$).

Και σε αυτή την περίπτωση οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων επιλέχθηκαν μετά από την μέτρηση της συγκέντρωσης των θειικών σε δείγματα που αντιστοιχούσαν τόσο στα στραγγίδια αφυδάτωσης όσο και στην δευτεροβάθμια επεξεργασμένη εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα δείγματα αυτά αντιστοιχούσαν σε $133 mgSO_4^{-2}/l$ για τα στραγγίδια αφυδάτωσης και 81 $mgSO_4^{-2}/l$ για την δευτεροβάθμια επεξεργασμένη εκροή και

Για την παρασκευή των 10 διαλυμάτων ίσης συγκέντρωσης φωσφόρου αλλά διαφορετικής συγκέντρωσης θειικών, χρησιμοποιήθηκε το αρχικό διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1000 mgP/l και παρασκευάστηκε διάλυμα θειικού νατρίου Na₂SO₄ συγκέντρωσης $1g SO_4^{-2}/l$ και όγκου ίσου με 500 ml.

Η παρασκευή του διαλύματος αυτού έγινε με την χρήση θειικού νατρίου σε μορφή σκόνης, με μοριακό βάρος ίσο με 142,04 *g/mol*. Ο υπολογισμός της ποσότητας που απαιτείται για την επίτευξη της συγκέντρωσης έγινε ως εξής:

96 $g SO_4^{-2}/mol$ ισοδυναμούν με 142,04 $g Na_2SO_4/mol$ Επομένως, για τη δημιουργία 1 $g SO_4^{-2}/lt$ απαιτούνται:

$$x = \frac{142.04 \ g/mol * 1 \ g/l}{96 \ g/mol} = 1.479 \ g \ \mathrm{Na_2SO_4}/l$$

Άρα, για όγκο ίσο με 500 ml απαιτούνται 0.739 g N a_2 SO $_4$.

Η παρασκευή των τελικών διαλυμάτων έγινε μετά από τις κατάλληλες αραιώσεις των αρχικών διαλυμάτων φωσφόρου και θειικών. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή που αναλύθηκε στο προηγούμενο πείραμα. Στη συνέχεια, παρατίθεται ένα παράδειγμα υπολογισμού του αρχικού όγκου που απαιτείται για την επίτευξη τελικών συγκεντρώσεων φωσφορικών και θειικών ίσων με 50 mg/l. Ο όγκος όλων των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν στο παρόν πείραμα ισούταν με 500 ml, επομένως,

για συγκέντρωση φωσφορικών ίση με $50 \, mgP/lt$:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow$$
$$V_1 = \frac{50 \ mg/l * 500 \ ml}{1000 \ mg/l} = 25 \ ml$$

για συγκέντρωση θειικών ίση με $50 mg Na_2 SO_4/l$, :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow$$
$$V_1 = \frac{50 \ mg/l * 500 \ ml}{1000 \ mg/l} = 25 \text{N}a_2 \text{SO}_4 \ ml$$

Άρα, στα 500 ml διαλύματος, τα 25 ml προέρχονταν από το διάλυμα των φωσφορικών, τα 25 ml από το διάλυμα θειικού νατρίου και τα υπόλοιπα 450 ml ήταν απιονισμένο νερό.

Η ποσότητα του ζεόλιθου Fe-Z που προστέθηκε στα πρώτα πέντε διαλύματα ήταν ίση με 2,5 g και 5 g για τα υπόλοιπα τέσσερα διαλύματα, έτσι ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις του ζεόλιθου στα διαλύματα να αντιστοιχούν σε 5g/l και 10g/l. Μετά την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου στα διαλύματα έι διαλύματα έγινε η ρύθμιση του pH στην τιμή 7.

Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν σε συνθήκες πλήρης ανάδευσης για διάστημα δέκα ημερών. Στο διάστημα αυτό πάρθηκαν δείγματα που αντιστοιχούσαν στις χρονικές στιγμές: 0.5h, 1h,2h, 4h, 1d, 5d, 7 d, 8 d, 9d και 10d. Τα δείγματα αυτά πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν κάθε μέρα στην τιμή 7 και ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν μετρήσεις της συγκέντρωσης των θειικών στα διαλύματα. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) και το Q_e (mg/g).

5) Σταθερή συγκέντρωση Fe-Z (5 & 10g/l) και σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών (NO_3^-)

Σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 και $10g \ Fe - Z/l$), υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και σταθερής συγκέντρωσης φωσφόρου ίση με $50 \ mgP/l$. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι ακόλουθες συγκεντρώσεις νιτρικών: 0, 10, 50, 100 $(mgNO_3^-/l)$.

Και σε αυτή την περίπτωση, οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων επιλέχθηκαν έτσι ώστε να αντιστοιχούν στις συνήθεις συγκεντρώσεις νιτρικών που έχουν τόσο τα στραγγίδια αφυδάτωσης όσο και οι δευτεροβάθμια επεξεργασμένες εκροές των ΕΕΛ.

Παρασκευάστηκαν 8 διαλύματα ίσης συγκέντρωσης φωσφορικών, αλλά διαφορετικής συγκέντρωσης νιτρικών χρησιμοποιώντας το αρχικό διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1000 mgP/l και παρασκευάζοντας διάλυμα νιτρικού νατρίου NaNO₃ συγκέντρωσης 1g NO₃⁻/l και όγκου ίσου με 500 ml. Η παρασκευή του διαλύματος αυτού έγινε με την χρήση νιτρικού νατρίου σε μορφή σκόνης, με μοριακό βάρος ίσο με 85 g/mol.

Στη συνέχεια, τα αρχικά διαλύματα φωσφορικών και νιτρικών αραιώθηκαν κατάλληλα έτσι ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις σε κάθε διάλυμα όγκου ίσου με 500 ml.

Η ποσότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου Fe-Z που προστέθηκε στα πρώτα πέντε διαλύματα ήταν ίση με 2,5 g και 5 g για τα υπόλοιπα τέσσερα διαλύματα, έτσι ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις του ζεόλιθου στα διαλύματα να αντιστοιχούν σε 5 g/l και 10 g/l. Μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στα διαλύματα έγινε η ρύθμιση του pH στην τιμή 7. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν σε συνθήκες πλήρης ανάδευσης για διάστημα οχτώ ημερών. Στο διάστημα αυτό πάρθηκαν δείγματα που αντιστοιχούσαν στις χρονικές στιγμές: 0.5h, 1h,2h, 4h, 1d, 5d, 7d και 8d. Τα δείγματα αυτά πρώτα διηθήθηκαν και στη συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν κάθε μέρα στην τιμή 7 και ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν μετρήσεις της συγκέντρωσης των νιτρικών στα διαλύματα. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) και το $Q_e(mg/g)$.

6) Σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων Fe-Z, για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις σιδήρου 2000 mgFe/l και 500 mgFe/l

Κατά τον πέμπτο πειραματικό κύκλο εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφόρου από τροποποιημένο ζεόλιθο Fe-Z σε διαφορετικές αυξανόμενες ποσότητες, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mgP/l και σταθερού pH=7. Οι συγκεντρώσεις του τροποποιημένο ζεόλιθου που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ήταν 0,2, 0,5, 1, 5 και 10 g Fe - Z/l.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στα πρώτα 5 δείγματα, τροποποιήθηκε με τριχλωριούχο σίδηρο συγκέντρωσης 2000 mgFe/l, ενώ στα υπόλοιπα 5 δείγματα ο ζεόλιθος τροποποιήθηκε με τριχλωριούχο σίδηρο συγκέντρωσης 500 mgFe/l. Και στις δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση του φωσφόρου και του τροποποιημένου ζεόλιθου στα δείγματα ήταν ίδια, δηλαδή 50 mgP/l και 0,2,0,5,1,5 και 10 g Fe – Z/l αντίστοιχα.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν 10 υδατικά διαλύματα φωσφόρου ίσου όγκου (500 ml) και ίσης συγκέντρωσης (50 mgP/l). Για τη δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκε το αρχικό διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1000 mgP/l. Ο όγκος που απαιτείται από το αρχικό διάλυμα για την επίτευξη των τελικών διαλυμάτων υπολογίζεται σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης:

$$V_{1} = \frac{C_{1} * V_{1} = C_{2} * V_{2}}{50 mg/l * 500 ml} = 25 ml$$

Μετά την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου στα δείγματα, έγινε η ρύθμιση του pH στην τιμή 7. Στη συνέχεια, τα δείγματα αφέθηκαν υπό συνθήκες ανάδευσης για 6 ημέρες. Πιο αναλυτικά, τα δείγματα που πάρθηκαν αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0,5h, 1h,2h, 4h, 2d, 4d, 5d και 6d. Η διαδικασία που ακολούθησε για την μέτρηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στα δείγματα ήταν η ίδια με πριν. Τα δείγματα πρώτα διηθήθηκαν και στη συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο. Τέλος, καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) καθώς και το Q_e (mg/g).

7) Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο Fe-Z (2000 mgFe/l) με την χρήση καυστικού νατρίου NaOH 1M.

Με την ολοκλήρωση του προηγούμενου πειράματος, επιχειρήθηκε η εκρόφηση των φωσφορικών ιόντων από το δείγμα στο οποίο είχαν προστεθεί 10 g Fe - Z/l (ο ζεόλιθος είχε τροποποιηθεί με τριχλωριουχο σίδηρο συγκέντρωσης 2000 mgFe/l) με την χρήση διαλύματος καυστικού νατρίου NaOH 1M.

Είναι προφανές ότι για την έναρξη του πειράματος της εκρόφησης, θα πρέπει πρώτα ο τροποποιημένος ζεόλιθος να συλλεχθεί από τον αντιδραστήρα προσρόφησης. Όταν το πείραμα της προσρόφησης λάβει τέλος, το δείγμα των 10 g Fe - Z/l φυγοκεντρείται για 10 min, ώστε να διαχωριστεί ο ζεόλιθος από το υπόλοιπο διάλυμα και να μπορεί να συλλεχθεί από τον πυθμένα του φιαλιδίου. Ωστόσο, όπως συνέβη και κατά την τροποποίηση του ζεόλιθου, στο υπερκείμενο υγρό τις περισσότερες φορές περιέχεται μια μικρή ποσότητα ζεόλιθου, για το λόγο αυτό μετά την φυγοκέντρηση το υπερκείμενο υγρό διέρχεται από συσκευή διήθησης, στην οποία τοποθετούνται μεμβράνες μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,45 μm, με στόχο να συλλεχθεί και αυτή η ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου.

Στη συνέχεια, με τη χρήση μικρής σπάτουλας συλλέγεται το στερεό που έχει συγκρατηθεί στη μεμβράνη και μαζί με το ίζημα από τον πυθμένα των φιαλιδίων τοποθετείται στον φούρνο στους 103 °C για ξήρανση, όπου και παραμένει για τουλάχιστον 24 ώρες.

Η παρασκευή του διαλύματος του καυστικού νατρίου NaOH 1M έγινε σύμφωνα με τον πίνακα B (Table B. Preparation of Uniform Sodium Hydroxide Solutions) του Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition 2012. Για την παρασκευή διαλύματος NaOH 1M, όγκου 1000 ml απαιτούνται 40 g στερεού καυστικού νατρίου σε μορφή σφαιριδίων (pellets).

Γνωρίζοντας την ικανότητα προσρόφησης του ζεόλιθου $Q_e(mg/g)$ πριν τη λήξη του πειράματος της προσρόφησης, καθώς και την μάζα του προσροφητή, υπολογίζεται η μέγιστη συγκέντρωση φωσφόρου που μπορεί να εκροφηθεί από το υλικό.

Στο διάλυμα NaOH 1M, όγκου 100 ml προστίθενται 5 gFe - Z και αφήνονται υπό συνθήκες ανάδευσης για 6 ημέρες. Στο διάστημα αυτό τα δείγματα που πάρθηκαν, αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0,5h, 1h,2h, 4h,1d, 2d, 4d, 5d και 6d.

Η διαδικασία που ακολούθησε για την μέτρηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στα δείγματα ήταν η ίδια με πριν. Τα δείγματα πρώτα διηθήθηκαν και στη συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φώσφορο στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο.

Μετά το πέρας των έξι ημερών, το διάλυμα τοποθετείται στη φυγόκεντρο και στη συνέχεια το υπερκείμενο υγρό διέρχεται από τη συσκευή διήθησης, με σκοπό τη συλλογή του ζεόλιθου. Έπειτα, ο ζεόλιθος που έχει συλλεχθεί, τοποθετείται σε καθαρό ποτήρι ζέσεως, το οποίο πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 500 *ml* και αναδεύεται για περίπου 30 min σε κατάλληλη πλάκα ανάδευσης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δυο φορές και στη συνέχεια ο ζεόλιθος τοποθετείται στο φούρνο στους 103 °C για ξήρανση όπου και παραμένει για τουλάχιστον 24 ώρες. Τέλος, ο ζεόλιθος αυτός αφού έχει εκπλυθεί, είναι πλέον έτοιμος για επαναχρησιμοποίηση.

8) Επαναχρησιμοποίηση του Fe-Z

Σε αυτό το πείραμα εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από επαναχρησιμοποιημένο Fe-Z, υπό την παρουσία σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mgP/l και σταθερού pH=7.

Αρχικά, παρασκευάστηκε το υδατικό διάλυμα φωσφορικών όγκου ίσου με 500 ml και συγκέντρωσης 50 mgP/l. Για τη δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκε το αρχικό διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1000 mgP/l. Ο όγκος που απαιτείται από το αρχικό διάλυμα για την επίτευξη των τελικών διαλυμάτων, υπολογίζεται σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow$$
$$V_1 = \frac{50 \, mg/l * 500 \, ml}{1000 \, mg/l} = 25 \, ml$$

Μετά την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου στο δείγματα, έγινε η ρύθμιση του pH στην τιμή 7. Στην συνέχεια, το δείγματα αφέθηκε υπό συνθήκες ανάδευσης για 11 ημέρες. Πιο αναλυτικά, τα δείγματα που πάρθηκαν, αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0,5h, 1h,2h, 4h, 1d, 2d, 3d, 5d, 6d, 8d και 11d. Η διαδικασία που ακολούθησε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στα δείγματα ήταν η ίδια με πριν. Τα δείγματα πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο. Τέλος, καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) καθώς και το Q_e (mg/g).

Αναγέννηση τροποποιημένου με σίδηρο ζεόλιθο Fe-Z (διαδοχικός κύκλος προσρόφησης/εκρόφησης φωσφορικών)

<u>Προσρόφηση</u>

Αρχικά, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο Fe-Z, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mgP/l και σταθερού pH=7. Παρασκευάστηκαν δέκα υδατικά διαλύματα φωσφορικών όγκου ίσου με 500 ml, εκ των οποίων τα 25 ml προέρχονταν από το αρχικό διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1000 mgP/l, ώστε η τελική συγκέντρωση φωσφόρου σε κάθε διάλυμα να ισούται με 50 mgP/l. Στα δείγματα αυτά προστέθηκε σταθερή ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου 5g, ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις του ζεόλιθου στα διαλύματα να ισούται με 10 g/l.

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, μετρήθηκε η συγκέντρωση των φωσφορικών σε όλα τα υδατικά διαλύματα πριν την έναρξη του πειράματος, έτσι ώστε να επαληθευτεί ότι η συγκέντρωση τους είναι ίση με 50 *mgP/l*.

Τα δείγματα αφέθηκαν υπό συνθήκες πλήρους ανάδευσης για διάστημα 8 ημερών. Στο διάστημα αυτό δεν πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις παρά μόνο στην έναρξη και στο τέλος του πειράματος, καθώς σκοπός του πειράματος ήταν η καταγραφή της ικανότητας προσρόφησης του υλικού $Q_e(mg/g)$ και η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%).

Μετά το πέρας των 8 ημερών, όλα τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν και διηθήθηκαν έτσι ώστε να συλλεχθεί ο τροποποιημένος ζεόλιθος. Κάτω από ιδανικές συνθήκες, η ποσότητα του ζεόλιθου που συλλέγεται, θα πρέπει να είναι ίση με την ποσότητα που προστέθηκε αρχικά στα δείγματα. Τέλος, ο Fe-Z τοποθετείται στον φούρνο στους 103 °C για ξήρανση, όπου και παραμένει για τουλάχιστον 24 ώρες.

<u>Εκρόφηση</u>

Στο πείραμα αυτό εξετάζεται η απόδοση διαφορετικών διαλυμάτων αναγέννησης. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν NaCl συγκέντρωσης 40 g/l και NaOH συγκέντρωσης 0,1,0,5 και 1 *M*. Η παρασκευή των διαλυμάτων καυστικού νατρίου έγινε σύμφωνα με τον πίνακα B (Table B. Preparation of Uniform Sodium Hydroxide Solutions) του Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22^{nd} Edition, (2012). Για την παρασκευή διαλύματος NaOH 1M, όγκου 1000 ml απαιτούνται 40 g στερεού καυστικού

νατρίου σε μορφή σφαιριδίων (pellets). Η συγκέντρωση του ορυκτού σε όλα τα δείγματα ήταν σταθερή και ίση με 5 *g*/100 *ml*.

Μετά την προσθήκη του ζεόλιθου στα διαλύματα αναγέννησης, τα δείγματα αφέθηκαν υπό συνθήκες ανάδευσης για διάστημα 10 ημερών. Στο διάστημα αυτό τα δείγματα που πάρθηκαν, αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0,5h, 1h,2h, 4h, 2d, 3d, 4d, 6d, 7d, 8d και 10d.

Η διαδικασία που ακολούθησε για την μέτρηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στα δείγματα ήταν η ίδια με πριν. Τα δείγματα πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο.

Όταν η εκρόφηση του φωσφόρου από το ζεόλιθο προσεγγίσει την ισορροπία, ακολουθεί η τελική φυγοκέντρηση και η διήθηση των δειγμάτων. Στην συνέχεια, το ορυκτό ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί το διάλυμα εκρόφησης από την επιφάνεια του. Η διαδικασία της έκπλυσης επαναλαμβάνεται δύο φορές και πάντα ακολουθείται από φυγοκέντρηση και διήθηση των διαλύματων. Τέλος, ο ζεόλιθος συλλέγεται και τοποθετείται στον φούρνο στους 103 °C για ξήρανση, όπου παραμένει για τουλάχιστον 24 ώρες.

<u>Επαναχρησιμοποίηση</u>

Τα πειράματα αναγέννησης περιλαμβάνουν διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/ εκρόφησης φωσφορικών. Επομένως, μετά την αναγέννηση του ζεόλιθου εξετάστηκε η ικανότητα του ως προς την προσρόφηση φωσφορικών, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mgP/l και σταθερού pH=7.

Παρασκευάστηκαν δυο υδατικά διαλύματα φωσφορικών όγκου ίσου με 300 ml, εκ των οποίων τα 15 ml προέρχονταν από το αρχικό διάλυμα φωσφόρου συγκέντρωσης 1000 mgP/l, ώστε η τελική συγκέντρωση φωσφόρου σε κάθε διάλυμα να ισούται με 50 mgP/l. Στα δείγματα αυτά προστέθηκε σταθερή ποσότητα αναγεννημένου ζεόλιθου 3g, ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις του ζεόλιθου στα διαλύματα να ισούται με 10 g/l.

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, μετρήθηκε η συγκέντρωση των φωσφορικών σε όλα τα υδατικά διαλύματα πριν την έναρξη του πειράματος, έτσι ώστε να επαληθευτεί ότι η συγκέντρωση τους είναι ίση με 50 mgP/l.

Τα δείγματα αφέθηκαν υπό συνθήκες πλήρους ανάδευσης για διάστημα 7 ημερών. Στο διάστημα αυτό τα δείγματα που πάρθηκαν, αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0,5h, 1h,2h, 4h, 2d, 4d, 5d, 6d, και 7d. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στα δείγματα ήταν η ίδια με πριν. Τα δείγματα πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο. Τέλος, καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) καθώς και το Q_e (mg/g).

10) Σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφόρου, σταθερή συγκέντρωση Fe-Z σε συνθήκες σταθερού αρχικού και ρυθμισμένου pH στην τιμή 7 σε διάλυμα στραγγιδίων αφυδάτωσης

Κατά το δέκατο πειραματικό κύκλο εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο από στραγγίδια αφυδάτωσης, τα οποία προέρχονταν από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας.

Πριν την έναρξη του πειράματος πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των στραγγιδίων. Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκε η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), του διαλυτού COD, της αμμωνίας (NH₃-N), του ολικού φωσφόρου (TP), του ολικού διαλυτού φωσφόρου (TDP), των ορθοφωσφορικών (PO₄-P), η τιμή του pH και η τιμή της αγωγιμότητας. Στο τέλος του παρόντος κεφαλαίου, παρατίθενται οι αναλυτικές μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό της κάθε προαναφερθείσας παραμέτρου.

Έπειτα, 700 ml στραγγιδίων αφυδάτωσης φυγοκεντρούνται για περίπου 10 min. Μετά την φυγοκέντρηση τους, τα στραγγίδια διέρχονται από συσκευή διήθησης, στην οποία τοποθετούνται μεμβράνες μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,45 μm και φίλτρο, έτσι ώστε στο διήθημα να βρίσκονται μόνο οι διαλυτές μορφές φωσφόρου. Τέλος, τοποθετούνται ισόποσα σε δύο δοχεία.

Η ποσότητα του ζεόλιθου Fe-Z που προστέθηκε στα δυο δείγματα ήταν ίση με 3,5 g, έτσι ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις του ζεόλιθου στα διαλύματα να αντιστοιχούν με 10 g/l. Μετά την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου στα διαλύματα η ρύθμιση του pH στην τιμή 7 έγινε μόνο στο ένα από τα δύο δείγματα, ενώ στο δεύτερο η τιμή παρέμεινε χωρίς ρύθμιση στην τιμή 8,7 (μετά την προσθήκη ζεόλιθου).

Τα δείγματα αφέθηκαν υπό συνθήκες πλήρους ανάδευσης για διάστημα 2 ημερών. Στο διάστημα αυτό τα δείγματα που πάρθηκαν αντιστοιχούσαν στις εξής χρονικές στιγμές: 0,5h, 1h,2h, 4h, 1d, και 2d. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το pH του ενός διαλύματος ρυθμιζόταν κάθε μέρα στην τιμή 7.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στα δείγματα ήταν η ίδια με πριν. Τα δείγματα πρώτα διηθήθηκαν και στην συνέχεια

αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση τους σε φωσφορικά στο εύρος συγκέντρωσης που ανιχνεύει το φασματοφωτόμετρο.

Τέλος, καταγράφηκε η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα (mgP/l), η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου (%) καθώς και το $Q_e(mg/g)$.

3.5 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού παραμέτρων

3.5.1 Προσδιορισμός pH

Οι μετρήσεις των τιμών του pH των υδατικών διαλυμάτων και των στραγγιδίων αφυδάτωσης έγινε με τη βοήθεια αισθητήρα μέτρησης pH και θερμοκρασίας pHmeter WTWPH315i. Για τη μέτρηση του, το δείγμα θα πρέπει να βρίσκεται υπό συνθήκες ανάδευσης με την βοήθεια ενός αναδευτήρα. Μετά τη μέτρηση του το πεχάμετρο αφαιρείται από το δείγμα, ξεπλένεται προσεκτικά με απιονισμένο νερό, στεγνώνεται με χαρτί και τοποθετείται σε διάλυμα χλωριούχου καλίου.

Σε όλα τα πειράματα η ρύθμιση των τιμών του pH έγινε με την προσθήκη καυστικού νατρίου NaOH (συγκέντρωσης 6 και 1 N), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως βάση και θειικού οξέος H₂SO₄ (συγκέντρωσης 5 και 1 N), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως οξύ.

3.5.2 Προσδιορισμός αγωγιμότητας

Για τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε αγωγιμόμετρο της εταιρείας Hack Lange. Πριν και μετά τη χρήση του, το αγωγιμόμετρο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και στεγνώνεται με χαρτί. Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε έχει τρεις κλίμακες μέτρησης: η πρώτη είναι στα 200 μS/cm, η δεύτερη τα 2mS/cm και η τρίτη τα 200 mS/cm. Ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας στα πειράματα που διεξήχθησαν, έγινε με τη βοήθεια της μεγαλύτερης κλίμακας.

3.5.3 Προσδιορισμός Ολικών (TSS) και πτητικών (VSS) αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS & VSS) πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο 2540 D του Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition 2012.

Για τη μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών, με τη χρήση λαβίδας τοποθετείται φίλτρο GF/C σε ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο και μεταφέρεται στο φούρνο των 103°C, όπου παραμένει για διάστημα 60 min. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού τοποθετείται σε ξηραντήρα για περίπου 10 min, ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να χρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση της μέτρησης των πτητικών στερεών, επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι το καθαρό φίλτρο τοποθετείται σε κλίβανο των 550°C για 10 λεπτά, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν πτητικές ενώσεις που μπορεί να περιέχει και στη συνέχεια στον αφυγραντήρα για 10 min. Και στις δύο περιπτώσεις το φίλτρο ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας έτσι ώστε να βρεθεί η μάζα του καθαρού φίλτρου.

Έπειτα, το προζυγισμένο φίλτρο τοποθετείται με τη χρήση λαβίδας στη μονάδα διήθησης. Ο όγκος του δείγματος προς διήθηση επιλέγεται έτσι ώστε το ξηρό προϊόν να κυμαίνεται μεταξύ 2,5-200 mg. Εάν ο όγκος που έχει επιλεχθεί, δεν δίνει το ελάχιστο του ξηρού προϊόντος, τότε αυξάνεται ο όγκος του δείγματος.

Μετά τη διήθηση το φίλτρο ξηραίνεται στο φούρνο για τουλάχιστον 60 min στους 103 και στη συνέχεια τοποθετείται για 20 min σε αφυγραντή, ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζεται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των TSS γίνεται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$TSS(\frac{mg}{l}) = \frac{M_B - M_A}{V} * 10^{-6}$$

Όπου, ΜΑ: μάζα καθαρού φίλτρου (g), ΜΒ: μάζα φίλτρου μετά την ξήρανση(g), V: ο όγκος δείγματος (ml)

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών, το ίδιο φίλτρο τοποθετείται μετά την ξήρανση στον φούρνο των 550°C για 20 min, στην συνέχεια στον ξηραντή για 20min και μετά ζυγίζεται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των VSS γίνεται με βάση την εξής σχέση:

$$VSS(\frac{mg}{l}) = \frac{M_B - M_{\Gamma}}{V} * 10^{-6}$$

Όπου, με Μ_Γ συμβολίζεται η μάζα του φίλτρου μετά τους 550 °C.

3.5.4 Προσδιορισμός COD

Οι μετρήσεις του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) πραγματοποιούνται σύμφωνα με τη μέθοδο 5220 D "Closed Reflux Colorimetric Method" του Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition 2012, με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας LANGE με κωδικούς LCK314και LCK114.

Η ανάλυση αυτή στηρίζεται στην κλασσική μέθοδο οξείδωσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων παρουσίας διχρωμικού καλίου. Πιο αναλυτικά, συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος (2ml) εισάγεται στο φιαλίδιο του COD (το οποίο περιέχει τα απαραίτητα αντιδραστήρια) με τη χρήση αυτόματης πιπέτας. Για τη μέτρηση του διαλυτού COD ακολουθείται η ίδια διαδικασία, αφού πρώτα προβούμε σε διήθηση του δείγματος. Αν απαιτείται, πρώτα κάνουμε αραίωση του δείγματος σε ογκομετρική φιάλη.

Στην συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινείται και τοποθετείται σε συσκευή χώνευσης στους 150±2 °C για 120 min. Κατά τη διάρκεια της χώνευσης, η οργανική ύλη που περιέχεται στο αναλυόμενο δείγμα οξειδώνεται, υπό την παρουσία ισχυρού οξειδωτικού μέσου που

περιέχεται στα φιαλίδια COD LANGE, το οποίο είναι το διχρωμικό κάλιο. Αποτέλεσμα της οξείδωσης της οργανικής ύλης είναι η αναγωγή των διχρωμικών ανιόντων σε τρισθενή ανιόντα χλωρίου.

Μετά τη χώνευση το φιαλίδιο αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACK για μέτρηση. Μετά από λίγα δευτερόλεπτα το φασματοφωτόμετρο μας δίνει την τιμή της συγκέντρωσης. Σε περίπτωση που το δείγμα έχει αραιωθεί, η τιμή της συγκέντρωσης πολλαπλασιάζεται με την εκάστοτε αραίωση, ώστε να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση του δείγματος.

3.5.5 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στα δείγματα στραγγιδίων αφυδάτωσης έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο της απόσταξης.

Αρχικά το δείγμα διέρχεται από τη συσκευή διήθησης, απ' όπου συγκρατείται το διήθημα. Στην συνέχεια, προστίθεται με τη βοήθεια πιπέτας (ή ογκομετρικό κυλίνδρου) ποσότητα από 5,00-50,0 ml (V_{δείγματος}) σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία και στηρίζεται σε ειδικό stand. Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου. Παράλληλα, με την ανάλυση του δείγματος, παρασκευάζεται ένα τυφλό δείγμα (blank-H₂O) που περιέχει 50 ml απιονισμένο νερό και οδηγείται προς απόσταξη.

Στη συνέχεια, προστίθενται 2-3 σταγόνες καυστικού νάτριου 6Ν, τόσο στο δείγμα, όσο και στο blank . Αφού πρώτα έχει καθαριστεί προσεκτικά η συσκευή απόσταξης (ένα γύρο απόσταξης στην αρχή για καθαρισμό), τοποθετείται η φιάλη και η κωνική φιάλη με 10 ml βορικό οξύ στην έξοδο του αποστάγματος. Έπειτα, ανοίγεται η βαλβίδα διοχέτευσης υδρατμών και ξεκινά η απόσταξη. Αφού συλλεχθούν περίπου 150-170 ml αποστάγματος στην κωνική φιάλη, η απόσταξη διακόπτεται. Για να επιβεβαιωθεί ότι έχει συλλεχτεί όλη η ποσότητα της αμμωνίας, προστίθεται 1 σταγόνα Nessler reagent σε 2-3 σταγόνες που παραλαμβάνονται από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής απόσταξης. Αν όχι, συνεχίζεται η απόσταξη. Μετά το τέλος όλων των αποστάξεων, καταγράφεται ο όγκος του αποστάγματος για κάθε δείγμα (V_{αποστάγματος}) και καθαρίζεται η συσκευή απόσταξης, αποστάζοντας 150 ml περίπου απιονισμένο νερό.

Κατόπιν, από κάθε κωνική φιάλη όπου έχει συλλεχτεί το απόσταγμα, μεταφέρονται 50 ml (ή μικρότερη ποσότητα και αραιώνεται με απιονισμένο νερό στα 50 ml) σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Στη συνέχεια προστίθενται στη φιάλη 2 ml Nessler reagent και αναδεύονται. Μετά την ανάδευση και το πέρας χρόνου αντίδρασης 10 min, μετράται η

απορρόφηση που προκαλεί το δείγμα σε μήκος κύματος λ=425 nm. Ο μηδενισμός της δέσμης γίνεται με απιονισμένο νερό.

Για τον προσδιορισμό της τιμής του αμμωνιακού αζώτου στα μετρούμενα δείγματα, κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου της ακόλουθης μορφής, με χρήση προτύπων διαλυμάτων αζώτου γνωστής συγκέντρωσης.

Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα αρχικά δείγματα (NH₄-N_{τελική}) δίνεται σε μονάδες mg/lt αμμωνιακού αζώτου από την ακόλουθη σχέση:

NH₄-N_{τελική} (mg/l)= NH₄-N_{αρχική} *αραίωση* V_{αποστάγματος}*/V_{δείγματος}

3.5.6 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου (NO₃-N)

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου έγινε με τη μέθοδο LCK339 της HACH Lange, με τη χρήση έτοιμων φιαλιδίων με αντιδραστήρια. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6-διμεθυλφαινόλη, προς σχηματισμό 4-νίτρο-2,6-διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ.

Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία ως εξής: σε κάθε φιαλίδιο προστίθενται 1ml δείγματος και 0,2 ml από το περιεχόμενο στη συσκευασία διάλυμα Α. Στη συνέχεια το φιαλίδιο ανακινείται και παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για περίπου 10 min και η συγκέντρωση σε NO₃-N μετράται στο φασματοφωτόμετρο 345 nm. Όσο είναι δυνατό, κάθε δείγμα αναλύεται τουλάχιστον εις διπλούν για εγκυρότερο αποτέλεσμα. Η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου (NO₃-N) δίνεται σε μονάδες mg/l NO₃-N.

3.5.7 Προσδιορισμός θειικών ιόντων

Ο προσδιορισμός των θειικών έγινε με τη μέθοδο 8051 της HACH Lange, με τη χρήση έτοιμων φιαλιδίων με αντιδραστήρια. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση των θειικών ιόντων με το βάριο που περιέχεται στα αντιδραστήρια και σχηματίζεται ίζημα θειικού βαρίου.

Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία ως εξής: σε κάθε δείγμα όγκου 40 ml (κατάλληλα αραιωμένο) βυθίζεται το αντιδραστήριο ανίχνευσης θειικών. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινείται και παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για 5 min και η συγκέντρωση σε θειικά μετράται στο φασατοφωτόμετρο, με barcode. Όσο είναι δυνατό, κάθε δείγμα αναλύεται τουλάχιστον εις διπλούν για εγκυρότερο αποτέλεσμα. Παράλληλα με την μέτρηση του δείγματος παρασκευάζεται τυφλό δείγμα (blank) από απιονισμένο νερό, με το οποίο μηδενίζεται το φασματοφωτόμετρο. Το εύρος ανίχνευσης της μεθόδου αυτής είναι μεταξύ 2-70 mg SO₄⁻²/l.

3.5.8 Προσδιορισμός χλωριόντων

Ο προσδιορισμός των χλωριόντων έγινε με τη μέθοδο LCK 311 της HACH Lange, με τη χρήση έτοιμων φιαλιδίων με αντιδραστήρια. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση των χλωριόντων με το θειοκυανικό υδράργυρο που περιέχεται στα αντιδραστήρια και σχηματίζεται χλωριούχος υδράργυρος. Ταυτόχρονα, μια ισοδύναμη ποσότητα τριοκυανιούχων ιόντων απελευθερώνεται και αντιδρά με τα άλατα του τρισθενή σιδήρου, προς σχηματισμό θειοκυανικού σιδήρου (III).

Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία ως εξής: σε κάθε φιαλίδιο προστίθενται 1ml δείγματος. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινείται και παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για περίπου 10 min και η συγκέντρωση σε Cl⁻ μετράται στο φασματοφωτόμετρο. Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει χλωριόντα που βρίσκονται μεταξύ των ακόλουθων συγκεντρώσεων 1-70 mg Cl⁻/l και 70-1000 mg Cl⁻/l.

3.5.9 Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών

Ο προσδιορισμός του φωσφόρου (ΤΡ και PO4-P)στα δείγματα που αναλύθηκαν, έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Ο φώσφορος στα αστικά λύματα απαντάται είτε ως ανόργανος (ορθοφωσφορικές ρίζες και πολυφωσφορικές αλυσίδες), είτε ως οργανικός. Για τον προσδιορισμό του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτείται πρώτα η υδρόλυση τους σε ορθοφωσφορικά. Έτσι, καθώς ο ολικός φώσφορος περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου, η μέτρηση του ολικού φωσφόρου ενός δείγματος γίνεται σε δύο στάδια: 1) στάδιο χώνευσης του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικά, 2) μέτρηση του συνολικού φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά.

Η συγκέντρωση του οργανικού φωσφόρου ενός δείγματος μπορεί εύκολα να προκύψει αφαιρώντας τη συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου, αφού το δείγμα έχει υποστεί διήθηση από την συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου του ίδιου δείγματος, χωρίς να έχει υποστεί διήθηση.

Κατά το πρώτο στάδιο, το δείγμα υπόκειται σε βρασμό, υπό την παρουσία θειικού οξέος και ενός καταλύτη (ammonium persulfate). Σε αυτές τις συνθήκες η οργανική ύλη του δείγματος οξειδώνεται σε CO2 και H₂O, ενώ ο φώσφορος που περιέχεται στην οργανική ύλη και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται σε πολυφωσφορικά. Το δείγμα αφήνεται να βράσει μέχρι να μείνουν 10-15 ml.

Στη συνέχεια, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μετράται σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Μείγμα ammonium molybdate potassium και antimonyl tatrate, αντιδρά κάτω από όξινες συνθήκες και παράγεται μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate), σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:

 $PO_4^{-3} + 12 (NH_4)_2 MoO_4 + 24H^{+2} \rightarrow (NH_4)_3 PO_4. 12MoO_3 + 21NH_4^+ + 12H_2O$ Έπειτα, υπό την παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του φωσφόρου για τιμές 0,1-1 mg/l. Στη συνέχεια, ο προσδιορισμός του φωσφόρου του δείγματος γίνεται φασματογραφικά σε μήκος κύματος 890 nm.

Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση του ολικού φωσφόρου και των ορθοφωσφορικών είναι η εξής:

- 1) Για τη χώνευση χρησιμοποιείται πυκνό θειικό οξύ κανονικότητας 11Ν και 0,4 g ammonium persulfate. Το δείγμα υπόκειται σε βρασμό έως ότου μείνουν στην φιάλη 10-15 ml. Στη συνέχεια, αφήνεται να κρυώσει και προστίθενται 20-30 ml απεσταγμένου νερού και μια σταγόνα phenolphthalein. Έπειτα, προστίθεται στο δείγμα ποσότητα καυστικού νατρίου έως ότου το διάλυμα πάρει μια ροζ απόχρωση και αραιώνεται, ώστε να υπάρχει συνολική ποσότητα 100ml.
- 2) Για τη διαδικασία προσδιορισμού των ορθοφωσφορικών, δείγμα κατάλληλου όγκου αραιώνεται στα 50 ml, ώστε η τελική συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών να βρίσκεται εντός των ορίων ανίχνευσης του φασματοφωτόμετρου. Στη συνέχεια, προστίθεται στο δείγμα μια σταγόνα phenolphthalein. Σε περίπτωση που το δείγμα πάρει μια ελαφρά κόκκινη απόχρωση, προστίθεται σε αυτό με προσοχή θειικό οξύ 5N ώστε να αποχρωματιστεί. Έπειτα, προστίθενται 8ml από τα ανάμικτα αντιδραστήρια (Θειικό οξύ 5N, Pottassium antimonyl tatrate, Ammonium molybdate και ασκορβικό οξύ) και το δείγμα αφήνεται σε συνθήκες ηρεμίας για 10min, έτσι ώστε να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του, αλλά όχι πάνω από 30 min. Τέλος, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μετράται στο φασματοφωτόμετρο στα 890nm. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι παράλληλα με τα δείγματα πάντα μετράται και ένα τυφλό (blank), το οποίο δημιουργείται με απιονισμένο νερό.



Διάγραμμα 31. Αραιωμένα υδατικά διαλύματα φωσφόρου μετά την προσθήκη του μείγματος. Το πείραμα διεξήχθη υπό τις ακόλουθες συνθήκες: σταθερές συγκεντρώσεις Fe-Z, σταθερές συγκεντρώσεις φωσφόρου (50 mgP/l) συναρτήσει διαφορετικών τιμών pH(3,5,6,7,8,10,12), (Προσωπικό αρχείο)



Διάγραμμα 32. Διαλύματα στραγγιδίων αφυδάτωσης (χωρίς αραίωση) μετά την προσθήκη του μείγματος. Το πείραμα διεξήχθη υπό τις ακόλουθες συνθήκες: Σταθερές συγκεντρώσεις φωσφόρου, σταθερές συγκεντρώσεις Fe-Z, σταθερό αρχικό pH(2) και ρυθμισμένο στην τιμή 7(1), Προσωπικό αρχείο)

3.5.10 Προσδιορισμός της σύστασης του ζεόλιθου

Ο προσδιορισμός της δομής και της ημι- ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης του ζεόλιθου έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) Quanta 200 της FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX). Το Quanta 200 επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες από 100.000x με διακριτική ικανότητα 6nm, ενώ χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων. Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις του εξεταζόμενου δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Η SEM παρέχει

πληροφορίες για τη δομή και την επιφανειακή σύσταση του δείγματος, εφαρμόζοντας παράλληλα ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων, παρέχοντας τη δυνατότητα διενέργειας ημι- ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης. Τα κύρια στάδια λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι τα εξής:

- Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Μια λεπτή, εστιασμένη, μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Αυτή η δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με τη χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτομαγνητικών φακών και πηγών σάρωσης.
- 3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης- δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta 200 διαθέτει τρείς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων: Everhart- Thornley Detector (ETD), Large Field Detector (LFD), Gaseous Electron Detector (GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων Solid State Electron Detector (SSED) καθώς και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX). Επιπλέον, διαθέτει οθόνη τεσσάρων πλαισίων, τα οποία παρακολουθούνται ταυτοχρόνως και σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζεται:

- Η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων.
- Η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.
- Μια μερική εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων.
- <<Zωντανή>> εικόνα από το θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας.

Τα αποτελέσματα της ακτινοανάλυσης με το λογισμικό EDAX παρουσιάζονται σε άλλο υπολογιστή. Υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης ενός μόνο σημείου του δείγματος, οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης περισσότερων σημείων. Στην περίπτωση που ερευνούνται περισσότερα σημεία, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας στα εξεταζόμενα σημεία, όπου μετράται η εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται σε μορφή χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων.

Τέλος, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των εξεταζόμενων δειγμάτων γίνεται: 1) με τη μορφή εικόνων μορφολογίας, επιφάνειας και κατανομής φάσεων, 2) με τα χαρακτηριστικά φάσματα των ακτίνων X και 3) με την απεικόνιση της κατανομής των διαφόρων στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος.

Κεφάλαιο 4°: Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

4.1 Σύσταση Φυσικού Ζεόλιθου, Τροποποιημένου Ζεόλιθου με σίδηρο και τροποποιημένου μετά από προσρόφηση φωσφορικών

Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) συνδυασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX) στα ακόλουθα δείγματα ζεόλιθου: 1) φυσικός ζεόλιθος – κλινοπτιλόλιθος, (Na-Z), 2) χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με σίδηρο, (Fe-Z),3) χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με σίδηρο (Fe-Z),3) χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με σίδηρο μετά την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων, (Fe-Z +PO₄-P). Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε στο Πανεπιστήμιο του Brunel στο Λονδίνο. Στόχος της ανάλυσης αυτής ήταν ο οπτικός έλεγχος και η ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του ζεόλιθου πριν την τροποποίηση, μετά την τροποποίηση και μετά το πέρας της διεργασίας της προσρόφησης φωσφορικών.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατά βάρος συγκέντρωση των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια των δειγμάτων . Οι τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8, αντιστοιχούν στο μέσο όρο των τιμών που λήφθηκαν από τουλάχιστον 5 σημεία (spot analysis) στην επιφάνεια των τριών υλικών.

Στοιχείο	Na-Z	Fe-Z	Fe-Z +PO4- P			
	Συγκέντρωση (%) κ.β.					
0	47,76	44,0	47,99			
Na	2,97	1,3	1,35			
Mg	2,95	2,5	2,03			
Al	10,44	9,8	8,55			
Si	24,71	25,1	26,37			
Р	0,10	0,2	0,57			
S	0,46	0,6	0,19			
Cl	0,04	0,2	0,05			
к	0,63	0,8	1,46			
Са	2,85	0,5	0,42			
Ti	1,04	0,9	2,75			
Fe	6,07	14,8	8,25			

Πίνακας 8. Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια του Na-Z, Fe-Z, Fe-Z+ PO₄-P

	Na-Z	Fe-Z	Fe- Z+PO₄-P
Al/Si	0,42	0,39	0,32
Fe/Si	0,25	0,59	0,31
Ca/Si	0,12	0,02	0,02
Mg/Si	0,12	0,10	0,08

Πίνακας 9. Αναλογίες Al, Fe, Ca και Mg προς Si για τα τρια εξεταζόμενα υλικά

Τα κυριότερα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια του φυσικού ζεόλιθου (Na-Z) ήταν το πυρίτιο (Si), το αργίλιο (Al), καθώς και κάποια κατιόντα όπως Fe, Ca, Na και Mg. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η βασική δομή των ζεόλιθων αποτελείται από ένα αργιλοπυριτικό πλαίσιο , το οποίο απαρτίζεται από τετράεδρα που έχουν στο κέντρο τους άτομα πυριτίου ή αργιλίου και συνδέονται με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Επίσης, είναι δικαιολογημένη η παρουσία των κατιόντων ασβεστίου, νατρίου και μαγνησίου, καθώς η αρνητικά φορτισμένη δομή των ζεόλιθων που δημιουργείται ,διότι το αργίλιο έχει φορτίο +3 ενώ το πυρίτιο +4, εξισορροπείται από την ύπαρξη των παραπάνω κατιόντων, μέσω της ιοντοεναλλαγής.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που πάρθηκαν για τον τροποποιημένο ζεόλιθο, είναι εμφανές πως κατά την τροποποίηση αρκετά από τα κατιόντα νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου που φέρει ο Na-Z, έχουν εναλλαχθεί με τα θετικά φορτισμένα ιόντα σιδήρου Fe⁺³. Πιο αναλυτικά, στις περισσότερες θέσεις μέτρησης δεν ανιχνεύονται καθόλου ιόντα νατρίου, με αποτέλεσμα να αποδεικνύεται ότι το νάτριο είναι το κυρίαρχο ιόν που εναλλάσσεται με το σίδηρο. Παράλληλα, η ποσοστιαία συγκέντρωση του σιδήρου στην επιφάνεια του ορυκτού μετά την τροποποίηση αυξήθηκε από 6,08% σε 14,8%. Αυτό φαίνεται και από τις αναλογίες που παρουσιάζονται στον πίνακα 8, όπου ο λόγος Fe/Si είναι μεγαλύτερος ακόμα και από το λόγο Al/Si, αποδεικνύοντας πως μετά την τροποποίηση κύριο στοιχείο του ορυκτού αποτελεί ο σίδηρος. Η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 14,8% δείχνει ότι η διεργασία της τροποποίησης ήταν πολύ επιτυχημένη.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι για το χλώριο καταγράφεται μια ποσοστιαία αύξηση της συγκέντρωσης του μετά την τροποποίηση του υλικού από 0,04% σε 0,2%, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι η τροποποίηση του ορυκτού έγινε με τη χρήση τριχλωριούχου σιδήρου.

Μετά τη διεργασία της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z, παρατηρείται ότι η ποσοστιαία συγκέντρωση του σιδήρου έχει μειωθεί (8,55%), ενώ παράλληλα

αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στην επιφάνεια του ορυκτού, όπως φαίνεται και στους πίνακες (8) και (9).

Στη συνέχεια απεικονίζονται με την ακόλουθη σειρά οι επιφάνειες του φυσικού ζεόλιθου (Na-Z), του τροποποιημένου με σίδηρο ζεόλιθου (Fe-Z) και του τροποποιημένου με σίδηρο ζεόλιθου μετά την προσρόφηση φωσφορικών (Fe-Z +PO₄-P). Συγκρίνοντας την εικόνα 26 με την εικόνα 27, είναι ορατή η ρόφηση του φωσφόρου στην επιφάνεια του τροποποιημένου υλικού.



Διάγραμμα 25. Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του Φυσικού ζεόλιθου, Na-Z (x500 και x5000 μεγέθυνση



Διάγραμμα 26. Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του τροποποιημένου ζεόλιθου με σίδηρο, Fe-Z (x500 και x5000 μεγέθυνση



Διάγραμμα 27. Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του τροποποιημένου ζεόλιθου με σίδηρο μετά την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων, Fe-Z+PO₄-P (x500 και x5000 μεγέθυνση)

4.2 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z

Στις δυο πρώτες υποενότητες παρουσιάζονται τα πειράματα στα οποία εξετάστηκε η επίδραση του pH στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων σε Fe-Z σταθερής συγκέντρωσης 5g/l σε υδατικά διαλύματα φωσφόρου. Οι τιμές του pH που εξετάστηκαν ήταν 3,5,6,7,8,10 και 12, οι οποίες ρυθμίστηκαν αμέσως μετά την προσθήκη του τροποποιημένου ζεόλιθου Fe-Z στα υδατικά διαλύματα φωσφόρου. Το πείραμα αυτό διεξήχθη για δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφόρου, πρώτα για αρχική συγκέντρωση ίση με 10 mg PO₄-P/l και έπειτα για αρχική συγκέντρωση ίση με 50 mg PO₄-P/l. Στην συνέχεια ακολουθεί η ξεχωριστή ανάλυση των αποτελεσμάτων των δύο αυτών πειραμάτων.

4.2.1 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών υδατικών διαλυμάτων10 mg P/I φωσφορικών σε Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/I



Διάγραμμα 28. Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH, σταθερή συγκέντρωση Fe-Z (5g/l) και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 10 mg/l σε υδατικά διαλύματα

Στο διάγραμμα 28 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές pH. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, με το πέρασμα του χρόνου η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων από το τροποποιημένο ζεόλιθο αυξάνεται σε όλα τα υδατικά διαλύματα ανεξαρτήτως της τιμής του pH και μετά τη πρώτη μέρα σχεδόν σταθεροποιείται.

Παρατηρείται ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών είναι πολύ μεγαλύτερη για όξινα pH (3,5) σε σύγκριση με τα βασικά (10,12). Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό από τα πρώτα 30 min του πειράματος, όπου το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών φτάνει τα 90,7% και 75,1% για τιμές pH 3 και 5, αντίστοιχα. Εν αντιθέσει με τα υδατικά διαλύματα στα οποία επικρατούν βασικές συνθήκες, όπου η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών αντιστοιχεί με 33% για pH ίσο με 10 και 8,5% για pH ίσο 12.

Μετά το πέρας τεσσάρων ωρών, η υψηλότερη απομάκρυνση καταγράφεται για το pH 3 και 5 καθώς αγγίζει το 98,7 και 98,1 %, αντίστοιχα. Ακολουθεί το pH με ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 96,1 και το 7,8 με 87,8 και 81%. Η μικρότερη απομάκρυνση όπως προαναφέρθηκε εμφανίζεται για τις τιμές 10 και 12 με ποσοστά 37% και 6%.

Βάσει των παραπάνω ποσοστών, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η προσρόφηση δισόξινων φωσφορικών ιόντων (H₂PO₄) από το Fe-Z είναι πολύ πιο αποδοτική σε σύγκριση με την

προσρόφηση των όξινων φωσφορικών ιόντων (HPO₄²⁻). Όπως αναφέρεται και στη θεωρία (υποκεφάλαιο 2.1.4), οι μορφές του φωσφόρου που επικρατούν στα υδατικά διαλύματα εξαρτώνται από το pH, έτσι σε όξινες συνθήκες (pH 3,5) επικρατούν δισόξινα φωσφορικά ιόντα (H₂PO₄⁻) ενώ σε βασικές (pH 10,12) ο φώσφορος απαντάται κυρίως με τη μορφή των όξινων φωσφορικών (HPO₄²⁻).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι στο υδατικό διάλυμα όπου αντιστοιχεί τιμή pH ίση με 3, λόγω πολύ χαμηλής συγκέντρωσης φωσφορικών και έλλειψης όγκου, δεν ήταν εφικτή η μέτρηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου από την πρώτη ημέρα πειράματος και έπειτα.



Διάγραμμα 29. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στον Fe-Z συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z (5g/l) και σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 10 mg/l σε υδατικά διαλύματα

Στο διάγραμμα 29 παρουσιάζεται ποσότητα των φωσφορικών ιόντων η οποία προσροφάται από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο Fe-Z, συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH (3,5,6,7,8,10,12). Με τη πάροδο του χρόνο, καθώς ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσροφά φωσφορικά ιόντα, οι τιμές του Q αυξάνονται σε κάθε διάλυμα ανεξαρτήτως της τιμής του pH. Παρόλα αυτά, τα όξινα pH παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες τιμές Q σε σύγκριση με τα βασικά από τα πρώτα 30 min του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα, στο pH 3 η τιμή του Q είναι ίση με 1,81 mg PO₄-P/g Fe-Z για τα πρώτα 30 min, ενώ μετά το πέρας τεσσάρων ωρών είναι ίση με 1,97 mg PO₄-P/g Fe-Z. Σε αντίθεση με βασικά pH όπως το 10 όπου μετά από 24 ώρες η τιμή του Q φτάνει στο 0,74 mg PO₄-P/g Zeolite.

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ουδέτερα pH (7) η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z είναι ιδιαιτέρως ικανοποιητική καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο μισάωρο το Q λαμβάνει τιμή ίση με 1,09 mg PO₄-P/g Fe-Z, στις τέσσερις ώρες ίση με 1,76 mg PO₄-P/g Fe-Z, ενώ μετά το πέρας των 7 ημερών φτάνει την τιμή 1,84 mg PO₄-P/g Fe-Z.



Διάγραμμα 30. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l και σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 10 mg/l σε υδατικά διαλύματα

Στο διάγραμμα 30 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση, συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH. Όπως φαίνεται, είναι εμφανής η άμεση μείωση των φωσφορικών σε όλα τα διαλύματα ανεξαρτήτως pH από τα πρώτα 30 min, ενώ μετά τη πρώτη μέρα φαίνεται ότι έχει επέλθει ισορροπία. Εξαίρεση βέβαια αποτελούν τα υδατικά διαλύματα με τιμές pH ίσες με 10 και 12, στα οποία καταγράφεται ελάχιστη μείωση των φωσφορικών κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 min , ενώ στην συνέχεια παρουσιάζονται κάποιες αυξομειώσεις μέχρι την πρώτη μέρα, όπου η συγκέντρωση των φωσφορικών μειώνεται αισθητά και στην συνέχεια σταθεροποιείται.

Η μικρότερη τελική συγκέντρωση φωσφορικών στην υγρή φάση καταγράφεται για το pH ίσο με 3, καθώς έπειτα από 4 ώρες λαμβάνει τιμή ίση με 0,13 mg PO₄-P/I. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι για pH ίσο με 7 και 8 παρατηρείται μια ιδιαιτέρως σημαντική μείωση την συγκέντρωσης των φωσφορικών με τελικές συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν σε 0,78 και 1,83 mg PO₄-P/I.

4.2.2 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης υδατικών διαλυμάτων φωσφορικών 50 mg P/I σε Fe-Z συγκέντρωσης 5 g/I

Στο διάγραμμα 31 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου σε εφτά διαφορετικά υδατικά διαλύματα φωσφορικών, στα οποία επικρατούν διαφορετικές τιμές pH, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι είναι ίδιες (συγκέντρωση προσροφητή 5 g/l, αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg/l).



Διάγραμμα 31. Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH, για σταθερή συγκέντρωση Fe-Z (5 g/l) και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg/l σε υδατικά διαλύματα

Από το διάγραμμα φαίνεται πως καθώς ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσροφά τα φωσφορικά ιόντα με το χρόνο, η απομάκρυνση του φωσφόρου αυξάνεται σε όλα τα διαλύματα, ανεξαρτήτως pH και μετά την πρώτη μέρα αρχίζει να σταθεροποιείται. Επιπλέον, επιβεβαιώνεται ότι η προσρόφηση των δισόξινων φωσφορικών ιόντων ($H_2PO_4^{-1}$) από το Fe-Z είναι πολύ πιο αποδοτική σε σύγκριση με τη προσρόφηση των όξινων φωσφορικών ιόντων (HPO_4^{2-1}), καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών καταγράφεται στην τιμή 3 του pH που φτάνει 63,9% την 8 ημέρα. Αντίθετα, χαμηλότερες απομακρύνσεις παρατηρούνται στα βασικά pH, όπου η απομάκρυνση των φωσφορικών δεν ξεπερνά το 26% μετά το πέρας των 8 ημερών.



Διάγραμμα 32. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται από Fe-Z συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l και σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l σε υδατικά διαλύματα

Στο διάγραμμα 32 παρατηρείται ότι οι τιμές του Q αυξάνονται για όλες τις τιμές pH, καθώς ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσροφά τα φωσφορικά ιόντα μέχρι την πρώτη μέρα, όπου το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία. Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, οι υψηλότερες τιμές Q εμφανίζονται κάτω από όξινες συνθήκες, ενώ κάτω από αλκαλικές καταγράφονται οι χαμηλότερες. Σε ουδέτερο pH (7 και 8) παρουσιάζονται υψηλές τιμές Q από την αρχή του πειράματος που προσεγγίζουν κατά μέσο όρο τα 4 mg PO₄-P/ g Fe-Z.



Διάγραμμα 33. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά pH, υπό την παρουσία σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l και σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l σε υδατικά διαλύματα

Στο διάγραμμα 33 απεικονίζονται οι εναπομείνασες συγκεντρώσεις φωσφόρου στα υδατικά διαλύματα, συναρτήσει του χρόνου για τα διαφορετικά pH. Σε όλα τα υδατικά διαλύματα φωσφόρου παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών με το πέρασμα του χρόνου και μέχρι τις πρώτες 24 ώρες του πειράματος , ενώ έπειτα υπάρχει στις περισσότερες περιπτώσεις μια σταθεροποίηση, καθώς προσεγγίζονται οι συνθήκες ισορροπίας. Η μεγαλύτερη μείωση και σε αυτό το πείραμα παρουσιάζεται στο υδατικό διάλυμα που έχει τιμή pH ίση με 3. Πιο συγκεκριμένα, η μικρότερη τελική συγκέντρωση καταγράφεται την 8ⁿ μέρα του πειράματος, με τιμή ίση με 18,5 mg PO4-P/I.

4.2.3 Σύγκριση τελικών τιμών Q για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών σε υδατικά διαλύματα

Στην υποενότητα αυτή ακολουθεί η σύγκριση των τελικών Q μεταξύ των δυο πειραμάτων που αναλύθηκαν στις υποενότητες 4.2.1 και 4.2.2. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν υπό τις ίδιες επικρατούσες συνθήκες, με μόνη διαφορά την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι τελικές τιμές Q (7^η ημέρα πειράματος) για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 10 και 50 mg PO₄-P/I και συγκέντρωση προσροφητή ίση με 5g Fe-Z/I, υπό την παρουσία διαφορετικών τιμών pH.

	10	50
	mg PO4-P/I	mg PO4-P/I
	Q (mg PO4	I-P/g Fe-Z)
рН 3	-	6,34
pH 5	-	4,84
рН 6	1,95	4,06
pH 7	1,84	3,29
pH 8	1,63	4,28
pH 10	1,06	2,80
pH 12	0,38	2,00

Πίνακας 10. Σύγκριση τελικών τιμών Q για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 γίνεται αντιληπτό ότι η τιμή του Q για όλες τις τιμές pH έχει αυξηθεί σημαντικά, καθώς αυξήθηκε η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων από 10 σε 50 mg PO₄-P/I, αυξήθηκε και η συγκέντρωση των φωσφορικών που προσροφάται από το τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο Fe/Z.

4.2.4 Επίδραση του pH στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών από Fe-Z σε στραγγίδια αφυδάτωσης

Στο πείραμα αυτό εξετάστηκε η επίδραση του pH στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από Fe-Z σταθερής συγκέντρωσης ίσης με 10 g/l. Πριν τη διεξαγωγή του πειράματος τα στραγγίδια αφυδάτωσης διηθήθηκαν, έτσι ώστε στα δείγματα να περιέχονται διαλυτές μορφές φωσφόρου. Ο ολικός διαλυτός φώσφορος των στραγγιδίων ήταν ίσος με 25,6 mg PO4-P/l. Επίσης, πριν την εκτέλεση του πειράματος προσδιορίστηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στραγγιδίων, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 11.

Πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα στα οποία επικρατούσαν ίδιες συνθήκες, όσον αφορά τη συγκέντρωση του προσροφητή και των φωσφορικών ιόντων με τη διαφορά ότι στο ένα από τα δύο δείγματα έγινε ρύθμιση της τιμής του pH καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος μεταξύ 7-7,6, ενώ στο άλλο δείγμα η τιμή του pH έμεινε ως είχε (8,7).

Παράμετρος	Τιμή	
NH₄-N (mg/l)	1180	
TP (mg/l)	49,25	
TDP (mg/l)	25,60	
PO ₄ -P (mg/l)	21,98	
COD _{total} (mg/l)	4320	
COD _{dissolved} (mg/l)	2204	
TSS (mg/l)	1400	
VSS(mg/l)	800	
рН	8,7	
conductivity mS/cm	9,5	

Πίνακας 11. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στραγγιδίων αφυδάτωσης

Πίνακας 12. Αποτελέσματα πειράματος προσρόφησης φωσφορικών ιόντων με τη χρήση
Fe-Ζ από στραγγίδια αφυδάτωσης

	Δείγμα στραγγιδίων χωρίς ρύθμιση pH				Δείγμα στραγγιδίων με pH=7			
Χρόνος (ώρες)	рН	PO4-P (mg/l)	Q (mg PO4-P/g Fe-Z)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ ₄ -Ρ(%)	рН	PO4-P (mg/l)	Q (mg PO4-P/g Fe-Z)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ₄-Ρ(%)
0,5	8,7	7,22	1,84	71,78	7	4,16	2,14	83,74
1	8,2	4,40	2,12	82,82	7,3	2,82	2,28	89,00

2	8,3	3,52	2,21	86,24	7,6	2,74	2,29	89,29
4	8,4	3,22	2,24	87,42	7,6	1,80	2,38	92,97
24	8,4	2,74	2,29	89,29	7,5	-		
48	8,3	1,26	2,43	95,09	7,6	-		

Στον πίνακα 12 παρουσιάζεται η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών, η τελική συγκέντρωση φωσφορικών στην υγρή φάση και η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών του Fe-Z για τα δυο δείγματα στραγγιδίων διαφορετικού pH. Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι ο τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος λειτουργεί εξαιρετικά και για τις δυο τιμές pH που μελετήθηκαν, επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (71% για pH 8,7 και 83,7 για pH 7) από τα πρώτα 30 min. Ωστόσο, παρατηρείται ότι όταν το pH ρυθμίζεται στην ουδέτερη τιμή 7, η ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών είναι μεγαλύτερη φτάνοντας το 92,97% στις 4 ώρες πειράματος. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι δεν ήταν δυνατή η μέτρηση των φωσφορικών στο πείραμα μετά την πρώτη ημέρα, καθώς ο όγκος του δείγματος δεν ήταν επαρκής για την ανίχνευση των φωσφορικών σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις.

Όσον αφορά την τιμή του Q και στα δυο δείγματα αυξάνεται συνεχώς με το πέρασμα του χρόνου, καθώς ο ζεόλιθος προσροφά όλο και περισσότερα φωσφορικά ιόντα. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι δεν καταγράφηκαν μεγάλες διαφορές ως προς το Q μεταξύ των δυο δειγμάτων. Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος Fe-Z απομακρύνει αποτελεσματικά τα φωσφορικά ιόντα από στραγγίδια αφυδάτωσης, επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά προσρόφησης που φτάνουν το 95% ακόμα και όταν το pH δεν έχει ρυθμιστεί.

4.3 Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών από Fe-Z

Στις υποενότητες που ακολουθούν αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από 3 κύκλους πειραμάτων. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν και τα τρία πειράματα ήταν ίδιες, με μόνη διαφορά ότι σε κάθε πείραμα εξετάστηκαν διαφορετικά ανταγωνιστικά ιόντα. Πιο αναλυτικά, και στα τρία πειράματα οι αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών στα υδατικά διαλύματα ήταν σταθερές και ίσες με 50 mg PO4-P/I, υπό τη παρουσία σταθερού pH ίσου με 7 για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή (5 & 10 g Fe-Z/I). Οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων που επιλέχθηκαν να εξετασθούν σε κάθε πείραμα, προέκυψαν έπειτα από μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιόντων σε

δείγματα που αντιστοιχούσαν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένη εκροή και σε στραγγίδια αφυδάτωσης.

4.3.1 Επίδραση των χλωριόντων στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z για συγκεντρώσεις 5 και 10 g/l.

Στο πείραμα αυτό εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 & 10 g Fe-Z/ I), υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ίσης με 50 mg PO4-P/I και σταθερής τιμής pH ίση με 7. Οι συγκεντρώσεις χλωριόντων που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ήταν 0(τυφλό) ,300,700 και 1000 mg Cl⁻/I Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε δυο φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις.



Διάγραμμα 34. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 34 με το πέρασμα του χρόνου οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών σε όλα τα υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν μείωση, καθώς ο φώσφορος προσροφάται από το Fe-Z. Από τα πρώτα 30 min παρατηρείται ότι η μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης των χλωριόντων που υπάρχουν στα διαλύματα. Έτσι, κατά τα πρώτα 30 min η μεγαλύτερη απομάκρυνση των φωσφορικών καταγράφεται για το υδατικό διάλυμα που περιέχονται 1000 mg Cl⁻/l και είναι ίση με 40,5 mg PO₄-P/l, ενώ για το διάλυμα που δεν περιέχονται χλωριόντα, η συγκέντρωση των φωσφορικών φωσφορικών είναι έλα το με 40,5 mg PO₄-P/l, ενώ για το διάλυμα του δεν περιέχονται

παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με εξαίρεση την τελευταία μέρα, κατά την οποία η τελική συγκέντρωση φωσφορικών φαίνεται να είναι παρόμοια για όλες τις περιπτώσεις.

Επιπλέον, τα υδατικά διαλύματα στα οποία περιέχονται διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριόντων, παρουσιάζουν μια παρόμοια συμπεριφορά και έχουν πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους ως προς τη συγκέντρωση των φωσφορικών, μετά το πέρας των πρώτων 24 ωρών. Σε αντίθεση με το υδατικό διάλυμα στο οποίο δεν περιέχονται χλωριόντα, το οποίο ακόμα και την τελευταία ημέρα του πειράματος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, συγκριτικά με τα υδατικά διαλύματα στα οποία περιέχονται χλωριόντα.



Διάγραμμα 35. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στο Fe-Z συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Από το διάγραμμα 35 γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z είναι υψηλότερη υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, χλωριόντων, συγκριτικά με το υδατικό διάλυμα όπου απουσιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, στα πρώτα 30 min το υδατικό διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων (1000 mg Cl⁻/l) έχει διπλάσιο Q (2,22 mg PO₄-P/g Fe-Z) από το υδατικό διάλυμα στο οποίο δεν περιέχονται χλωριόντα (1,12 mg PO₄-P/g Fe-Z). Επιπλέον, όπως και στα προηγούμενα πειράματα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 24 ωρών, σε όλα τα υδατικά διαλύματα έχει επέλθει η ισορροπία.


Διάγραμμα 36. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 10g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 41 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων χλωριόντων και μάζα προσροφητή ίση με 10 g/l (δηλαδή διπλάσια συγκριτικά με το προηγούμενο πείραμα).

Από το παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων στο υγρό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην υγρή φάση, λόγω της πιο αποτελεσματικής τους προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος παρατηρείται μια διαφορά της τάξης των 6 mg P/I μεταξύ του υδατικού διαλύματος που δεν περιέχονται χλωριόντα και αυτού με την υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων. Όπως και πριν, υπό την παρουσία συγκέντρωσης χλωριόντων ίσης με 1000 mg/l, εμφανίζεται η μικρότερη τελική συγκέντρωση φωσφορικών με τιμή μόλις 8,9 mg PO₄-P/l.

Επιπλέον, από το πείραμα αυτό προκύπτει το αναμενόμενο συμπέρασμα ότι η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων είναι μεγαλύτερη για τη υψηλότερη συγκέντρωση προσροφητικού υλικού, δηλαδή του ζεόλιθου με τα 10 g/l. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στον πίνακα 13 ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης των χλωριόντων, η διπλάσια ποσότητα προσροφητή οδήγησε σε διπλάσιο ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από προηγούμενες εργασίες (Κλεμπετσάνη, 2016).

Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών (%)						
Cl ⁻ (mg/l)	5 g Fe-Z /l	10 g Fe-Z /I				
0	26,8	73,8				
300	34,3	78,6				
700	36,5	82,7				
1000	38	82,8				

Πίνακας 13. Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών, υπό την παρουσία χλωριόντων για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z



Διάγραμμα 37. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στο Fe-Z συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 10 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Από το διάγραμμα 37 λαμβάνεται το λογικά αναμενόμενο συμπέρασμα, ότι με το πέρασμα του χρόνου αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα του Fe-Z σε όλα τα διαλύματα, αφού προσροφά συνεχώς φωσφορικά. Η χαμηλότερη τιμή Q καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος καταγράφεται για το υδατικό διάλυμα, στο οποίο δεν έχουν προστεθεί χλωριόντα. Αντίθετα, η μεγαλύτερη τιμή αντιστοιχεί στο διάλυμα με συγκέντρωση χλωριόντων ίση 1000 mg/lt με Q_{max} = 4.27 mg PO4-P/g Fe-Z, την τελευταία μέρα πειράματος.

Τέλος, όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο πείραμα με τη μικρότερη μάζα προσροφητή αλλά με τις ίδιες επικρατούσες συνθήκες, την τελευταία μέρα του πειράματος οι διαφορές μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν ή όχι χλωριόντα δεν είναι αξιοσημείωτες ως προς την τιμή του Q. Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του

χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου μπορεί να οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή ιόντων νατρίου που περιέχονται στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου με ιόντα σιδήρου, τα οποία δεν έχουν δημιουργήσει δεσμό με τα φωσφορικά ιόντα. Ως αποτέλεσμα τα ιόντα αυτά εισέρχονται στη διαλυτή φάση και μπορεί να σχηματίσουν αδιάλυτο φωσφορικό σίδηρο.

4.3.2 Επίδραση των θειικών στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z για συγκεντρώσεις 5 και 10 g/l.

Στο παρόν πείραμα εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 & 10 g Fe-Z/ I), υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ίσης με 50 mg PO4-P/I και σταθερής τιμής pH ίση με 7. Οι συγκεντρώσεις θειικών που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ήταν 0,50,100,200 και 500 mg SO₄⁻²/I.



Διάγραμμα 38. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 38 απεικονίζονται οι τελικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών και μάζα προσροφητή ίση με 5 g Fe-Z/I. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση των φωσφορικών μειώνεται σε όλα υδατικά διαλύματα, καθώς προσροφάται από τον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθου. Επίσης, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές μεταξύ των δειγμάτων ως προς την τελική συγκέντρωση των φωσφορικών σε κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας. Καταλήγουμε επομένως στο

συμπέρασμα ότι η παρουσία θειικών δεν δρα ανταγωνιστικά στη διεργασία της προσρόφησης των φωσφορικών.



Διάγραμμα 39. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στο Fe-Z συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 39 απεικονίζεται η ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στον Fe-Z συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών για μάζα προσροφητή ίση με 5 g/l. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, οι διαφορές ως προς το Q μεταξύ των διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων δεν είναι αξιοσημείωτες και σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μια παρόμοια συμπεριφορά, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης των θειικών. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι μέχρι την πρώτη μέρα η τιμή του Q αυξάνεται για όλα τα υδατικά διαλύματα, σταθεροποιείται για λίγο και μετά την όγδοη μέρα συνεχίζει να αυξάνεται ως το τέλος του πειράματος. Η παρουσία θειικών δεν μειώνει την προσρόφηση των φωσφορικών στο τροποποιημένο ορυκτό και επομένως τα θειικά δεν δρουν ως ανταγωνιστικά ιόντα.



Διάγραμμα 40. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 10 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 40 απεικονίζεται η τελική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών για μάζα προσροφητή ίση 10 g Fe-Z/I. Όπως συνέβη και με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά με τη μισή συγκέντρωση προσροφητή, σε όλα τα υδατικά διαλύματα παρουσιάζεται παρόμοια μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης ανταγωνιστικού ιόντος. Πιο συγκεκριμένα, στην 4^η ώρα του πειράματος η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων σε όλα τα διαλύματα έχει φτάσει περίπου τα 12-13 mg PO₄-P/I, ενώ στο τέλος του πειράματος η συγκέντρωση του φωσφόρου σε όλα τα διαλύματα φτάνει έως τα 6-8 mg PO₄-P/I.



Διάγραμμα 41. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στο Fe-Z συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων θειικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 10 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 41 παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα του Fe-Z συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών για μάζα προσροφητή ίση με 10 g/l. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, οι διαφορές ως προς το Q μεταξύ των διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων δεν είναι αξιοσημείωτες και σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μια παρόμοια συμπεριφορά, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης των θειικών. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι στο υδατικό διάλυμα στο οποίο περιέχονται ανταγωνιστικά ιόντα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (500 mg SO₄⁻²/l), καταγράφεται το μεγαλύτερο Q με τιμή ίση με 4,63 mg PO₄-P/g Fe-Z. Όμως η διαφορά του από το διάλυμα αυτό είναι ίση με 4,41 mg PO₄-P/g Fe-Z, με αποτέλεσμα αυτή η διαφορά να μην θεωρείται αξιοσημείωτη.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι και σε αυτό το πείραμα όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς η συγκέντρωση του προσροφητή στα διαλύματα ήταν διπλάσια σε σύγκριση με πριν, τα ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών που επετεύχθησαν ήταν και αυτά μεγαλύτερα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων για μάζα προσροφητή ίση με 5 και 10 g Fe-Z /I, υπό την παρουσία ανταγωνιστικού ιόντος (θειικών).

Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών (%)							
SO4 ⁻² (mg/l)	10 g Fe-Z /l						
0	59,1	85,4					
50	59,1	88,7					
100	50,7	90					
200	50,9	88,5					
500	55,2	89,8					

Πίνακας 14. Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων με τη χρήση Fe-Z, υπό την παρουσία θειικών για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή.

4.3.3 Επίδραση των νιτρικών στη διεργασία προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z για συγκεντρώσεις 5 και 10 g/l.

Στο πείραμα αυτό εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 & 10 g Fe-Z/ I), υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ίσης με 50 mg PO4-P/I και σταθερής τιμής pH ίση με 7. Οι συγκεντρώσεις νιτρικών που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ήταν 0,10,50 και 100 mg NO₃⁻/I.



Διάγραμμα 42. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7.

Στο διάγραμμα 42 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων νιτρικών για μάζα προσροφητή ίση 5 g Fe-Z/I. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, παρουσιάζεται μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων σε όλα τα υδατικά διαλύματα. Η μείωση αυτή εξελίσσεται με πιο γρήγορο ρυθμό έως τις τέσσερις πρώτες ώρες, ενώ από εκεί και έπειτα συνεχίζεται με πιο αργό ρυθμό, αφού η διεργασία της προσρόφησης έχει προσεγγίσει την ισορροπία.

Επίσης, παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές τα υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, καθώς δεν καταγράφονται σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών. Η μέγιστη τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφόρου επιτυγχάνεται από το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση νιτρικών (100 mg NO₃⁻/I) με ποσοστό 50,8%. Ωστόσο, η διαφορά με τα υπόλοιπα διαλύματα ως προς την τελική συγκέντρωση φωσφορικών είναι αμελητέα, της τάξης του 1- 2 mg PO₄-P/I. Για το λόγο αυτό, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα νιτρικά δεν δρουν ανταγωνιστικά στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών από το Fe-Z και επομένως δεν επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου.



Διάγραμμα 43. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στον Fe-Z συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα του Fe-Z συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων νιτρικών για μάζα προσροφητή ίση με 5g/l. Με το πέρασμα του χρόνου, η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ορυκτού αυξάνεται ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης των νιτρικών, καθώς προσροφώνται συνεχώς φωσφορικά ιόντα από το Fe-Z.

Στην αρχή του πειράματος (πρώτα 30 min) το διάλυμα όπου απουσιάζουν τα νιτρικά παρουσιάζει το μεγαλύτερο Q (2,42 mg PO₄-P/g Fe-Z), ενώ η μικρότερη τιμή (Q=1,93 mg PO₄-P/g Fe-Z) εμφανίζεται για το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών (100 mg

NO₃⁻/I). Ωστόσο, από την πρώτα ώρα και μετά τα αποτελέσματα αυτά αντιστρέφονται και το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών καταγράφει τις υψηλότερες τιμές Q, συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα υδατικά διαλύματα. Η πορεία αυτή συνεχίζεται έως το τέλος του πειράματος, όπου η μέγιστη τιμή Q_{max} ισούται με 5,23 mg PO₄-P/g Fe-Z για το δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι διαφορές μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων είναι αμελητέες και παρουσιάζουν παρόμοια ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του παρόντος ανταγωνιστικού ιόντος.





Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται οι τελικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων νιτρικών για μάζα προσροφητή ίση με 10 g Fe-Z/I. Όπως είναι εμφανές, τα φωσφορικά ιόντα μειώνονται σε όλα τα διαλύματα, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης των νιτρικών. Πιο συγκεκριμένα, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών παρουσιάζονται στο διάλυμα που περιέχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών (100 mg NO₃⁻/I), με μικρότερη τελική συγκέντρωση ίση με 7,59 mg PO₄-P/I.

Ωστόσο, σε κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας οι διαφορές που παρουσιάζονται μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων ως προς τις εναπομένουσες συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων, είναι πολύ μικρές, της τάξης του 1-2 mg PO₄-P /l. Επομένως, μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες.



Διάγραμμα 45. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στο Fe-Z συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών, σταθερής συγκέντρωσης Fe-Z, 5 g/l, σταθερής αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών 50 mg/l και σταθερού pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα του Fe-Z συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων νιτρικών για μάζα προσροφητή ίση με 10 g/l. Όπως και στο πείραμα με τη μισή ποσότητα προσροφητή (5g/l), παρατηρείται αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του Fe-Z με το πέρασμα του χρόνου μέχρι το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία, ανεξαρτήτως της παρουσίας ή όχι νιτρικών στα υδατικά διαλύματα.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι και σε αυτό το πείραμα το διάλυμα που περιέχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών καταγράφει τις υψηλότερες τιμές Q, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος συγκριτικά με τα υπόλοιπα διαλύματα. Παρόλα αυτά, και σε αυτή την περίπτωση τα διαλύματα δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους ως προς τις τελικές τιμές Q. Για παράδειγμα, στο τέλος του πειράματος το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών (100 mg NO_3^-/I) έχει τιμή Q ίση με 4,45 mg PO_4 -P/g Fe-Z, ενώ το διάλυμα που δεν περιέχει νιτρικά έχει τιμή Q ίση με 4,38 mg PO_4 -P/g Fe-Z, διαφορά που μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων για μάζα προσροφητή ίση με 5 και 10 g Fe-Z /l, υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ιόντων (νιτρικών). Όπως συνέβη και στα δύο προηγούμενα πειράματα ανταγωνιστικών ιόντων, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η μάζα του προσροφητή, αυξάνονται και τα ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών.

Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών %							
NO₃ (mg/l)	5 g Fe-Z/l	10 g Fe-Z/l					
0	47,3	84,1					
10	47,1	83,1					
50	48,6	81,0					
100	50,8	85,4					

Πίνακας 15. Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων με τη χρήση Fe-Z, υπό την παρουσία νιτρικών για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή

4.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητή και του διαλύματος τροποποίησης στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z

Στις υποενότητες που ακολουθούν παρατίθενται τα αποτελέσματα δυο πειραμάτων, στα οποία εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητή και πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά με τη διαφορά ότι ο προσροφητής τροποποιήθηκε με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σιδήρου. Μετά την ξεχωριστή ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από κάθε πείραμα ακολουθεί η σύγκριση της απόδοσης μεταξύ των δύο διαφορετικών τροποποιήσεων.

Στο πρώτο πείραμα η τροποποίηση του ζεόλιθου έγινε με τριχλωριούχο σίδηρο, με αρχική συγκέντρωση σιδήρου ίση με 2000 mg Fe(III)/I, ενώ στο δεύτερο η συγκέντρωση του σιδήρου ήταν ίση με 500 mg Fe(III)/I.

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από τον τροποποιημένο ζεόλιθο Fe-Z, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων Fe-Z, σταθερών αρχικών συγκεντρώσεων φωσφορικών (50 mg PO4-P/I) και σταθερού pH ρυθμισμένου στην τιμή 7. Ο Fe-Z εξετάστηκε για τις ακόλουθες συγκεντρώσεις 0,5, 1, 5 και 10 g/l.

4.4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητή στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z τροποποιημένο με αρχική συγκέντρωση σιδήρου ίση με 2000 mg Fe/I



Διάγραμμα 46. Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z(τροποποιημένο με Fe (III)= 2000 mg/I), σταθερή αρχική συγκέντρωση PO₄-P =50 mg/I και pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 46 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων προσροφητή, ο οποίος τροποποιήθηκε με αρχική συγκέντρωση Fe (III) ίση με 2000 mg/l. Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι αυξανόμενου του χρόνου επαφής, λόγω της διαρκής προσρόφησης φωσφορικών, αυξάνεται το ποσοστό απομάκρυνσης τους από τα υδατικά διαλύματα για όλες τις συγκεντρώσεις Fe-Z. Επιπλέον, όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή οδηγεί κάθε φορά σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών λόγω της παρουσίας περισσότερων ενεργών θέσεων ρόφησης. Επομένως, για συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10 g/l επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών με τιμή ίση με 83,2%.



Διάγραμμα 47. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στον Fe-Z (αρχική συγκέντρωση διαλύματος τροποποίησης ίση με 2000 mg Fe/l) συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων Fe-Z, σταθερών αρχικών συγκεντρώσεων PO₄-P =50 mg/l και pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 47 παρουσιάζεται η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου για αυξανόμενες συγκεντρώσεις προσροφητή (τροποποιημένου με Fe (III)= 2000 mg/l). Με το πέρασμα του χρόνου, η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών αυξάνεται για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις Fe-Z, έως ότου σταθεροποιηθούν. Από το διάγραμμα φαίνεται πως οι δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τροποποιημένου ζεόλιθου έχουν προσεγγίσει την ισορροπία πιο γρήγορα συγκριτικά με τις δυο μικρότερες συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως για τις συγκεντρώσεις 5 και 10 g/l , το Q αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό για τις πρώτες 4 ώρες, ενώ από την πρώτη μέρα και μετά το σύστημα έχει επέλθει σε ισορροπία. Αντίθετα, για τις δυο μικρότερες συγκεντρώσεις η ισορροπία επέρχεται μετά το πέρας της 6^η ημέρας.

Παράλληλα, παρατηρείται ότι οι μικρότερες συγκεντρώσεις Fe-Z, 0,5 και 1 mg/l, παρουσιάζουν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος σημαντικά υψηλότερες τιμές Q συγκριτικά με τις δυο μεγαλύτερες τιμές, παρόλο που απομακρύνουν μικρότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το Q επηρεάζεται από τον λόγο των διαθέσιμων ιόντων προς προσρόφηση προς τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Όταν ο λόγος αυτός είναι υψηλός (πολλά ιόντα για λίγες θέσεις προσρόφησης), τότε η απόδοση του υλικού είναι υψηλή. Αντίθετα, όταν ο λόγος αυτός είναι χαμηλός (λίγα ιόντα για πολλές θέσεις προσρόφησης), η απόδοση του υλικού είναι



χαμηλότερη. Για το λόγο αυτό, για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητή ,10 g/l, προέκυψαν οι χαμηλότερες τιμές Q καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Διάγραμμα 48. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z (αρχική συγκέντρωση διαλύματος τροποποίησης ίση με 2000 mg Fe/I) σταθερή αρχική συγκέντρωση PO₄-P =50 mg/I και pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 48, με το πέρασμα του χρόνου οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα μειώνονται καθώς λαμβάνει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Ωστόσο, είναι ξεκάθαρο πως η μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητή έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις φωσφορικών καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, επιτυγχάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ίσο με 83%. Συμπερασματικά, προκύπτει το λογικό συμπέρασμα πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του προσροφητή στην υγρή φάση, τόσο μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις επιτυγχάνονται. 4.4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητή στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών σε Fe-Z τροποποιημένο με αρχική συγκέντρωση σιδήρου ίση με 500 mg Fe/I



Διάγραμμα 49. Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z (αρχική συγκέντρωση διαλύματος τροποποίησης ίση με Fe (III)= 500 mg/l), σταθερών αρχικών συγκεντρώσεων PO₄-P =50 mg/l και pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 49 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων προσροφητή, ο οποίος τροποποιήθηκε με αρχική συγκέντρωση Fe (III) ίση με 500 mg/l. Λόγω της διαρκούς προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από το τροποποιημένο ορυκτό, η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις προσροφητή. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προσροφητή επιτυγχάνουν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών. Έτσι, για συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10 g/l επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών με τιμή ίση με 70,5 %.



Διάγραμμα 50. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στον Fe-Z (αρχική συγκέντρωση διαλύματος τροποποίησης ίση με 500 mg Fe/l) συναρτήσει του χρόνου υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων Fe-Z, σταθερών αρχικών συγκεντρώσεων PO₄-P =50 mg/l και pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Η ποσότητα φωσφορικών που προσροφάται στον Fe-Z (αρχικής συγκέντρωσης τροποποίησης 500 mg Fe/I) συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή, απεικονίζεται στο διάγραμμα 50. Όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο πείραμα, με το πέρασμα του χρόνου η ποσότητα φωσφορικών που απομακρύνεται από την υγρή φάση στη στερεή αυξάνεται για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις προσροφητή και στην συνέχεια σταθεροποιείται. Πιο συγκεκριμένα, μετά το πέρας των 4 ωρών σε όλα τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων Fe-Z έχει επέλθει ισορροπία, με εξαίρεση το πρώτο διάλυμα (0,5 g/I), το οποίο αργεί να σταθεροποιηθεί.

Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, το μικρότερο Q παρουσιάζεται για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητή, δηλαδή αυτή των 10 g/l. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσροφητική ικανότητα ενός υλικού επηρεάζεται από το λόγο των διαθέσιμων ιόντων προς προσρόφηση προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Έτσι, όταν ο λόγος αυτός είναι υψηλός, τότε η απόδοση του υλικού είναι υψηλή, ενώ όταν είναι χαμηλός η απόδοση είναι χαμηλότερη. Αποτέλεσμα αυτού, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του προσροφητή στην υγρή φάση να προκύπτει μικρότερη τιμή Q.



Διάγραμμα 51. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στην υγρή φάση συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe-Z (αρχική συγκέντρωση διαλύματος τροποποίησης ίση με 500 mg Fe/I) σταθερή αρχική συγκέντρωση PO₄-P =50 mg/I και pH ρυθμισμένο στην τιμή 7

Στο διάγραμμα 51 παρουσιάζεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή Fe-Z (αρχικής συγκέντρωσης 500 mg Fe/l). Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, καθώς ο χρόνος περνά και τα φωσφορικά ιόντα προσροφούνται από το ζεόλιθο, παρουσιάζονται όλο και μικρότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών στην υγρή φάση για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις προσροφητή. Η μεγαλύτερη απόδοση προσρόφησης καταγράφεται στο δείγμα όπου έχει προστεθεί η μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητή, δηλαδή αυτή των 10 g/l, με ποσοστό ίσο με 70% και απομένουσα συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 15,5 mg PO₄-P/l. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι μεταξύ των δυο μικρότερων συγκεντρώσεων Fe-Z δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερες διαφορές ως προς τις τελικές συγκεντρώσεις φωσφορικών, αποτέλεσμα που δεν αναμενόταν.

4.4.3 Απόδοση Fe-Z διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης σιδήρου

Δεδομένου ότι τα δυο προηγούμενα πειράματα διεξήχθησαν με την επικράτηση των ίδιων ακριβώς συνθηκών, είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο πρώτο πείραμα η τροποποίηση του ζεόλιθου έγινε με τριχλωριούχο σίδηρο, με αρχική συγκέντρωση σιδήρου ίση με 2000 mg Fe(III)/ Ι, ενώ στο δεύτερο η συγκέντρωση του σιδήρου ήταν ίση με 500 mg Fe(III)/ Ι. Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι τελικές συγκεντρώσεις φωσφορικών στην υγρή φάση, το μέγιστο Q και η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ₄-Ρ για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις

προσροφητή, ο οποίος τροποποιήθηκε κάθε φορά με διαφορετική αρχική συγκέντρωση σιδήρου.

Fe-Z	Τελική συγκέντρωση φωσφορικών στην υγρή φάση (mgPO₄-P /l)		Μέγιστο (P/gFe-Z) στ πειρά	Ω (mg PO₄- ο τέλος του ματος	Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ₄-Ρ (%)	
(g/1)	c _{Fe(III)} = 2000 mg/l	c _{Fe(III)} = 500 mg/l	c _{Fe(III)} = 2000 mg/l	c _{Fe(III)} = 500 mg/l	с _{ғе(III)} = 2000 mg/l	c _{Fe(III)} = 500 mg/l
0,5	39,55	39,95	26,2	28,5	24,9	26,3
1	32,75	40,63	20,1	11,9	38,0	22,7
5	20,50	20,10	6,5	6,5	61,8	61,8
10	8,91	15,46	4,4	3,7	83,2	70,5

Πίνακας 16. Αποτελέσματα πειραμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης Fe-Z

Από τον Πίνακα 16 προκύπτει αρχικά το συμπέρασμα ότι και με τις δυο συγκεντρώσεις σιδήρου που επιλέχθηκε να τροποποιηθεί ο ζεόλιθος, επιτυγχάνονται πολύ ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων.

Στην περίπτωση της τροποποίησης με 500 mg/l, η συγκέντρωση του σιδήρου που παρέμεινε στο διάλυμα στο τέλος της τροποποίησης ήταν πολύ χαμηλή (= 20 mg/l), δείχνοντας ότι όλος ο διαθέσιμος σίδηρος είχε μεταφερθεί από την υγρή φάση στη στερεή. Αντίθετα, για την αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου των 2000 mg/l παρατηρήθηκε ότι παρέμεινε στο διάλυμα συγκέντρωση σιδήρου ίση με 950 mg Fe/l. Επομένως, με την υψηλότερη συγκέντρωση του διαλύματος τροποποίησης επιτυγχάνεται η συγκράτηση μεγαλύτερης ποσότητας σιδήρου για δεδομένη μάζα ζεόλιθου.

Από τον Πίνακα 16 προκύπτει ότι στα υδατικά διαλύματα όπου προστέθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητή, καταγράφονται αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων που αντιστοιχούν στο ζεόλιθο που τροποποιήθηκε σε διάλυμα με συγκέντρωση σιδήρου ίση με 2000 mg Fe/l και 500 mg Fe/l, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η διαφορά είναι ίση με 6,6 mg PO4-P/l. Αποτέλεσμα αυτού, να προκύπτουν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών αλλά και υψηλότερο Q για το ζεόλιθο που τροποποιήθηκε με συγκέντρωση 2000 mg Fe/l. Αξίζει να σημειωθεί, πως η διαφορά αυτή παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, μετά το πέρας των πρώτων τεσσάρων ωρών, το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών στο χείλιθο του ξίαλυμα όπου έχουν προστεθεί 10 g/l Fe-Z συγκέντρωση 2000 mg Fe/l, είναι ίσο με 70%. Ποσοστό που επιτυγχάνεται με το ζεόλιθο που έχει συγκέντρωση σιδήρου ίση με 500 mg Fe/l μετά το πέρας 8 ημερών, δηλαδή την τελευταία μέρα του πειράματος.

Συμπερασματικά, για συγκεντρώσεις Fe-Z 1g/l και 10g/l, φαίνεται ότι η αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου, η οποία έχει ιοντοεναλλαχθεί κατά τη φάση της τροποποίησης συντελεί σε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων από το διάλυμα. Για τις συγκεντρώσεις Fe-Z ,0,5 g/l & 5 g/l, δεν υπήρξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

4.5 Αξιολόγηση αναγέννησης Fe-Z

Στις υποενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από δυο σειρές πειραμάτων. Στα πειράματα αυτά ο τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος (με αρχική συγκέντρωση διαλύματος τροποποίησης ίση με 2000 mg Fe/l) υπεβλήθη σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης – εκρόφησης – προσρόφησης, προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση του υλικού που αναγεννάται. Οι δυο σειρές πειραμάτων διεξήχθησαν με την επικράτηση των ίδιων ακριβώς συνθηκών, αλλά στο πείραμα της υποενότητας 4.4.2 εξετάστηκαν περισσότερα διαλύματα αναγέννησης κατά τον κύκλο της εκρόφησης.

Πιο συγκεκριμένα, κατά τον κύκλο της προσρόφησης και στα δυο πειράματα, η συγκέντρωση του Fe-Z ήταν ίση με 10 g/l, η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ήταν ίση με περίπου 50 mg/l και το pH ήταν ρυθμισμένο στην τιμή 7. Οι ίδιες συνθήκες επικράτησαν και κατά τη διεξαγωγή της επαναχρησιμοποίησης. Όσον αφορά την εκρόφηση, στο πρώτο πείραμα δοκιμάστηκε ως διάλυμα αναγέννησης καυστικό νάτριο NaOH συγκέντρωση 1M, ενώ στο δεύτερο δοκιμάστηκε NaOH 1M, 0,5 M, 0,1 M και NaCl με συγκέντρωση 40 g/l.

4.5.1 Αναγέννηση Fe-Z με διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 1M

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος εκρόφησης φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z με την εφαρμογή καυστικού νατρίου NaOH 1M. Η ικανότητα προσρόφησης του υλικού μετά την πρώτη προσρόφηση ισούταν με 4,62 mg PO4-P/g Fe-Z. Βάσει αυτού υπολογίστηκε η συνολική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων που έχουν προσροφηθεί και επομένως έχουν απομακρυνθεί από την υγρή φάση (231 mg/l).

Χρόνος (ημέρες)	ΡΟ4-Ρ που εκροφάται (mg/l)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ στο ορυκτό q (mgPO4-P/Fe- Ζ)	Απόδοση εκρόφησης (%)
0,02	152	1,58	65,8
0,04	122	2,18	52,8
0,08	139	1,84	60,2

Πίνακας 17. Αποτελέσματα πειράματος εκρόφησης του Fe-Z με διάλυμα NaOH 1M

0,17	124	2,14	53,7
1	181	1,00	78,3
2	178	1,06	77,0
4	179	1,04	77,5
5	179	1,04	77,5
6	193	0,76	83,5
8	195	0,72	84,4

Όπως φαίνεται και από Πίνακα 17, η εφαρμογή του καυστικού νατρίου NaOH 1M ως διάλυμα αναγέννησης του Fe-Z είναι ιδιαιτέρως αποτελεσματική, καθώς από τα πρώτα 30 min η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα φτάνει περίπου στα 150 mg PO₄-P/I. Ωστόσο, με τη πάροδο του χρόνου παρατηρούνται κάποιες αυξομειώσεις στις τελικές συγκεντρώσεις των φωσφορικών, αλλά από την πρώτη μέρα και μετά παρατηρείται ότι το σύστημα έχει αρχίσει να προσεγγίζει την ισορροπία. Η μέγιστη ποσοστιαία εκρόφηση καταγράφεται την τελευταία ημέρα με ποσοστό 84,4%.

Όσον αφορά την συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα αναγέννησης και την εναπομείνασα στο ορυκτό, παρατηρείται, όπως είναι λογικό, ότι όταν η πρώτη αυξάνεται μειώνεται η δεύτερη. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 52. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα αναγέννησης και στο ορυκτό συναρτήσει του χρόνου

Στον πίνακα 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πρώτη και τη δεύτερη προσρόφηση. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των δυο πειραμάτων συγκρίνονται ως προς την τελική συγκέντρωση φωσφορικών στην υγρή φάση, την τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών και την ικανότητα προσρόφησης του Fe-Z.

		1η προσρ	όφηση	2η προσρόφηση				
Χρόνος (ημέρες)	PO₄-P (mg/lt)	Q (mg PO4- P/g Fe- Z)	Ποσοστιαία απομάκρυνσ η ΡΟ4-Ρ(%)	PO4-P (mg/lt)	Q (mg PO4- P/g Fe- Z)	Ποσοστιαία απομάκρυνσ η ΡΟ4-Ρ(%)	Ποσοστό ανάκτησης της προσροφητική ς ικανότητας του Fe-Z (%)	
0,02	24,54	2,85	53,7	38,5	1,42	27,0	49,87	
0,04	22,79	3,02	57,0	27,91	2,48	47,0	81,95	
0,08	22,39	3,06	57,8	27,37	2,53	48,0	82,63	
0,17	16,06	3,69	69,7	26,49	2,62	49,7	70,85	
1	12,83	4,02	75,8	26,02	2,66	50,6	66,32	
2	11,40	4,16	78,5	25,89	2,68	50,9	64,36	
4	9,85	4,32	81,4	25,42	2,73	51,7	63,14	
5	9,85	4,32	81,4	25,15	2,75	52,3	63,77	
6	9,28	4,37	82,5	24,68	2,80	53,1	64,01	
8	8,91	4,41	83,2	24,27	2,84	53,9	64,39	
11	6,8	4,62092	87,2	-	-	-	-	

Πίνακας 18. Αποτελέσματα 1^{ης} Προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει αρχικά το λογικό συμπέρασμα ότι η απόδοση του υλικού καθ' όλη τη διάρκεια της επαναχρησιμοποίησης έχει μειωθεί. Ωστόσο, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 18, κατά τη διάρκεια επαναχρησιμοποίησης του Fe-Z επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων, που από τις πρώτες 4 ώρες του πειράματος προσεγγίζουν το 50%. Όσον αφορά τις τελικές συγκεντρώσεις, με το πέρασμα του χρόνου η συγκέντρωση των φωσφορικών στην υγρή φάση μειώνεται γρήγορα κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Επίσης, η ικανότητα προσρόφησης του Fe-Z έχει μειωθεί αισθητά στον κύκλο της 2^{ης} προσρόφησης συγκριτικά με τον πρώτο. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια των πρώτων τεσσάρων ωρών είναι κατά ένα βαθμό μικρότερη από το αντίστοιχο Q της πρώτης προσρόφησης. Παρόλα αυτά, βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος Fe-Z επιτυγχάνει ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών ακόμα και μετά την αναγέννηση του.



Διάγραμμα 53. Ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου για δυο κύκλους προσρόφησης

Στο διάγραμμα 53 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου για την 1ⁿ και τη 2ⁿ προσρόφηση (επαναχρησιμοποίηση). Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, καθ' όλη τη διάρκεια της 1^{nς} προσρόφησης η ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη 2ⁿ προσρόφηση, καθώς το υλικό χρησιμοποιείται για πρώτη φορά. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της επαναχρησιμοποίησης επιτυγχάνονται αξιόλογα ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών, της τάξης του 50%.



Διάγραμμα 54. Ποσότητα φωσφορικών η οποία προσροφάται στον Fe-Z συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια της 1^{ης} και 2^{ης} προσρόφησης

Στο διάγραμμα 54 παρουσιάζεται η ποσότητα φωσφορικών ιόντων η οποία προσροφάται στο Fe-Z κατά τη διάρκεια της πρώτης και της δεύτερης προσρόφησης. Με τη πάροδο του χρόνου, η τιμή του Q αυξάνεται και στα δυο πειράματα προσρόφησης και στην συνέχεια σταθεροποιείται, καθώς το σύστημα έχει επέλθει σε ισορροπία. Ωστόσο, παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος επαναχρησιμοποίησης το σύστημα σταθεροποιείται πολύ πιο γρήγορα (από τις πρώτες 4 ώρες) συγκριτικά με την 1^η προσρόφηση. Η σταθεροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι ο ζεόλιθος είναι ήδη χρησιμοποιημένος μια φορά, με αποτέλεσμα να φτάνει σε κορεσμό γρηγορότερα.

4.5.2 Αναγέννηση Fe-Z με διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 1, 0,5, 0,1 M και NaCl 40g/l

Για τη διεξαγωγή του πειράματος της εκρόφησης, προηγήθηκε πείραμα προσρόφησης για το οποίο παρασκευάστηκαν 10 ίδια υδατικά διαλύματα φωσφόρου. Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα της προσρόφησης επικρατούσαν οι ακόλουθες λειτουργικές συνθήκες: σταθερή αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg PO₄-P/I, σταθερή συγκέντρωση Fe-Z ίση με 10 g/I, σταθερό pH ρυθμισμένο στο 7. Η συγκέντρωση των φωσφορικών μετρήθηκε πριν την προσθήκη του ζεόλιθου και μετά το πέρας 6 ημερών.

Για την εκτέλεση του πειράματος της εκρόφησης υπολογίστηκε η ικανότητα της προσρόφησης του Fe-Z, ως μέσος όρος των Q που προέκυψαν από τα 10 ίδια υδατικά διαλύματα. Έτσι, η μέγιστη συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στο χρησιμοποιημένο ορυκτό ήταν ίση με 197 mg PO₄-P/I.

Στην συνέχεια, ο χρησιμοποιημένος ζεόλιθος προστέθηκε σε τέσσερα διαφορετικά διαλύματα αναγέννησης, τα οποία ήταν NaOH συγκέντρωσης 1, 0,5, 0,1 M και NaCl συγκέντρωσης 40g/l. Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τη διερεύνηση της αναγέννησης του Fe-Z που έχει επιβαρυνθεί με φωσφορικά ιόντα, εφαρμόζοντας διαφορετικά διαλύματα εκρόφησης, έτσι ώστε να καθίσταται δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του ορυκτού.



Διάγραμμα 55. Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων η οποία εκροφάται από το Fe-Z σε συνάρτηση με το χρόνο, για 4 διαφορετικά διαλύματα αναγέννησης

Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων η οποία εκροφάται από τον Fe-Z συναρτήσει του χρόνου για τα 4 διαλύματα αναγέννησης (NaOH συγκέντρωσης 1, 0,5, 0,1 M και NaCl συγκέντρωσης 40g/l), παρουσιάζεται στο διάγραμμα 55. Με το πέρασμα του χρόνου καταγράφεται αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων σε όλα τα διαλύματα αναγέννησης, με εξαίρεση το διάλυμα του χλωριούχου νατρίου, το οποίο με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί να χαρακτηριστεί ως αναποτελεσματικό για την εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα απλά άλατα, όπως το χλωριούχο νάτριο χαρακτηρίζονται ως αναποτελεσματικά για την εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από ροφηντές, στους οποίους κατά τη διεργασία της ρόφησης έλαβε χώρα κάποιος ειδικός μηχανισμός ρόφησης (specific sorption mechanism) όπως είναι η ανταλλαγή υποκαταστάτη (Loganathan *et al.*, 2014).

Αντιθέτως, το καυστικό νάτριο ΝaOH μπορεί να χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερα αποτελεσματικό διάλυμα αναγέννησης, καθώς σε όλες τις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκε επετεύχθη υψηλή συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα αναγέννησης . Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι συμφώνα με τη βιβλιογραφία η χρήση ισχυρών οξέων και βάσεων έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και με μεγάλη επιτυχία για την εκρόφηση φωσφορικών από διάφορους ροφητές. Συγκεκριμένα, με τη χρήση βάσεως καθώς το pH αυξάνεται και παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 10, αυξάνεται και ο αριθμός των OH⁻ που υπάρχουν στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να ανταγωνίζονται με τα φωσφορικά ιόντα, μειώνοντας έτσι την ρόφηση των τελευταίων (Loganathan *et al.,* 2014).

Επιπλέον, φαίνεται πως η μικρότερη συγκέντρωση καυστικού νατρίου, όπως αναμενόταν, επιτυγχάνει χαμηλότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών στην υγρή φάση, ενώ οι δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος αναγέννησης από μια τιμή και έπειτα (αφού έχει προσεγγιστεί η ισορροπία) δεν οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση της ποσοστιαίας απόδοσης της εκρόφησης.

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η χρήση καυστικού νατρίου σπάει τους δεσμούς φωσφορικού σιδήρου, οι οποίοι σχηματίζονται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του τροποποιημένου ορυκτού.





Στο διάγραμμα 56 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απόδοση της εκρόφησης, συναρτήσει του χρόνου για τα τέσσερα διαλύματα αναγέννησης (NaOH συγκέντρωσης 1, 0,5, 0,1 M και NaCl συγκέντρωσης 40g/l). Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως το διάλυμα του NaCl δεν λειτουργεί αποτελεσματικά στην διεργασία της εκρόφησης, καθώς η ποσοστιαία απόδοση του είναι μηδενική. Εν αντιθέσει με το χλωριούχο νάτριο, το διάλυμα του καυστικού νατρίου λειτούργησε ιδιαιτέρως αποδοτικά, ιδιαίτερα στις δυο υψηλότερες συγκεντρώσεις, επιτυγχάνοντας ποσοστιαία εκρόφηση ίση με 83,1% και 80,5% για το καυστικό νάτριο συγκέντρωσης 1M και 0,5M, αντίστοιχα. Βάσει των τελικών ποσοστών, συμπεραίνεται ότι στη μισή συγκέντρωση καυστικού νατρίου, δηλαδή NaOH 0,5 M, επιτυγχάνονται παρόμοια ποσοστά εκρόφησης με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση αυτή να μπορεί να θεωρηθεί η καλύτερη μεταξύ των υπολοίπων.

Τα συνολικά αποτελέσματα της εκρόφησης παρατίθενται στον Πίνακα 21 στο τέλος της παρούσας υποενότητας.

Μετά την αναγέννηση του ζεόλιθου, διεξήχθη πείραμα 2^{ης} προσρόφησης έτσι ώστε να εξεταστεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του υλικού. Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε μόνο για τις δυο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου NaOH (1Μ και 0,5Μ). Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την 2^η προσρόφηση.

		ΝαΟΗ	0,5	NαOH 1 M			
Χρόνος (ημέρες)	PO₄-P (mg/l)	Q (mg PO4- P/g Fe- Z)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ4-Ρ(%)	PO₄-P (mg/l)	Q (mg PO4- P/g Fe- Z)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ4-Ρ(%)	
0,02	48,03	0,20	4,04	48,70	0,33	6,34	
0,04	29,19	2,09	41,69	31,81	2,02	38,83	
0,08	29,05	2,10	41,96	28,44	2,36	45,30	
0,17	26,16	2,39	47,74	25,15	2,69	51,64	
2	25,08	2,50	49,89	24,81	2,72	52,29	
4	23,80	2,62	52,45	23,73	2,83	54,36	
5	22,12	2,79	55,81	22,46	2,95	56,82	
6	22,16	2,79	55,72	21,76	3,02	58,15	
7	19,88	3,02	60,29	21,93	3,01	57,83	

Πίνακας 19. Αποτελέσματα επαναχρησιμοποίησης του Fe-Z

Από τον Πίνακα 19 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επαναχρησιμοποίηση του ζεόλιθου ήταν επιτυχής, ανεξάρτητα με τη συγκέντρωση καυστικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκρόφηση. Όπως παρατηρήθηκε και στον προηγούμενο κύκλο αναγέννησης, μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών το σύστημα επέρχεται σε ισορροπία και από εκεί και μετά η μείωση των φωσφορικών γίνεται με πιο αργό ρυθμό.

Επίσης, παρατηρείται πως ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε, η ικανότητα προσρόφησης του Fe-Z κυμαίνεται από 2,2 έως 2,4 mg PO₄-P/g Fe-Z και η ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών προσεγγίζει το 60%. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επαναχρησιμοποίηση του υλικού έγινε με επιτυχία.

	10 0000	ódnan	2η προσρό				ρόφηση			
	ти ироор	οφηση	ΝαΟΗ 0,5			ΝαΟΗ 0,5 ΝαΟΗ 1 Μ				
PO ₄ -P (mg/l)	Q (mg PO4-P/g Fe-Z)	Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ4-Ρ(%)	PO ₄ -P (mg/l)	Q (mg PO4-P/g Fe-Z)	Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ4-Ρ(%)	PO ₄ -P (mg/l)	Q (mg PO4-P/g Fe-Z)	Τελική ποσοστιαία απομάκρυνση ΡΟ4-Ρ(%)		
8,89	81,60	3,94	19,88	3,02	60,29	21,93	3,01	57,83		

Πίνακας 20.Σύγκριση αποτελεσμάτων 1^{ης} προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης

Στον Πίνακα 20 παρουσιάζονται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών, το μέγιστο Q και η τελική ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών για την 1^η και τη 2^η προσρόφηση. Όπως φαίνεται, η ικανότητα προσρόφησης του Fe-Z κατά την επαναχρησιμοποίηση του έχει μειωθεί κατά 25%. Επίσης, λογικά αναμενόμενο είναι το γεγονός της μείωσης της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των φωσφορικών και της αύξησης της τελικής συγκέντρωσης των φωσφορικών στην υγρή φάση κατά τη 2^η προσρόφηση. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί, ότι ακόμα και κατά την επαναχρησιμοποίηση του, ο Fe-Z απομακρύνει επιτυχώς τα φωσφορικά ιόντα από τα υδατικά διαλύματα, επιτυγχάνοντας ποσοστά προσρόφησης που προσεγγίζουν το 60%.

Με βάση τη βιβλιογραφία, η χρήση βάσεων ή οξέων ως διαλύματα αναγέννησης μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στη δομή του ροφηντή ή διαβρώσεις στην επιφάνεια του, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα κατά τη διαδικασία ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του (Loganathan *et al.*, 2014). Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, κάτι τέτοιο δεν συνέβη κατά την επαναχρησιμοποίηση του Fe-Z και για τις δυο συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς τα αποτελέσματα της προσρόφησης που επέτυχε ήταν υψηλά.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα εκρόφησης φωσφορικών ιόντων με τη χρήση τεσσάρων διαλυμάτων αναγέννησης

	ΝαΟΗ 0,1Μ					Να	ОН 0,5М	
Χρόνος (days)	PO₄-P (mg/l)	Συγκέντρωση PO4-P στο ορυκτό q (mgPO₄- P/Fe-Z)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ που εκροφάται Q (mgPO ₄ - Ρ/Fe-Z)	Απόδοση εκρόφησης (%)	PO4-P (mg/l)	Συγκέντρωση PO4-P στο ορυκτό q (mgPO₄- P/Fe-Z)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ που εκροφάται Q (mgPO ₄ - Ρ/Fe-Z)	Απόδοση εκρόφησης (%)
0,02	24,3	3,5	0,5	12,3	75,9	2,4	1,5	38,5
0,04	55,0	2,8	1,1	27,9	78,7	2,4	1,6	39,9
0,08	67,8	2,6	1,4	34,4	78,7	2,4	1,6	39,9
0,17	67,3	2,6	1,3	34,1	116,1	1,6	2,3	58,9
2	96,1	2,0	1,9	48,7	122,0	1,5	2,4	61,9
3	104,3	1,9	2,1	52,9	127,6	1,4	2,6	64,7
4	108,7	1,8	2,2	55,1	133,5	1,3	2,7	67,7
6	123,5	1,5	2,5	62,6	137,9	1,2	2,8	69,9
7	144,6	1,1	2,9	73,4	150,5	0,9	3,0	76,3
8	147,3	1,0	2,9	74,7	153,7	0,9	3,1	78,0
10	148,2	1,0	3,0	75,2	158,8	0,8	3,2	80,5

	ΝαΟΗ 1Μ					NaCl (40g/lt)			
Χρόνος (days)	PO4-P (mg/l)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ στο ορυκτό q (mgPO4- Ρ/Fe-Ζ)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ που εκροφάται Q (mgPO4- Ρ/Fe-Z)	Απόδοση εκρόφησης (%)	PO4-P (mg/l)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ στο ορυκτό q (mgPO4- Ρ/Fe-Ζ)	Συγκέντρωση ΡΟ4-Ρ που εκροφάται Q (mgPO4- P/Fe-Z)	Απόδοση εκρόφησης (%)	
0,02	81,3	2,3	1,6	41,2	0	0	0	0	
0,04	104,3	1,9	2,1	52,9	0	0	0	0	
0,08	103,9	1,9	2,1	52,7	0	0	0	0	
0,17	124,2	1,5	2,5	63,0	0	0	0	0	
2	130,9	1,3	2,6	66,4	0	0	0	0	
3	137,9	1,2	2,8	69,9	0	0	0	0	
4	139,3	1,2	2,8	70,6	0	0	0	0	
6	143,0	1,1	2,9	72,5	0	0	0	0	
7	151,2	0,9	3,0	76,7	0,5	3,9	0,0	0,3	
8	157,1	0,8	3,1	79,7	0,6	3,9	0,0	0,3	
10	163,8	0,7	3,3	83,1	0,6	3,9	0,0	0,3	

4.6 Αποτελέσματα εφαρμογής των ισόθερμων προσρόφησης

Για τη διεξαγωγή των ισόθερμων προσρόφησης, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αυξανόμενες συγκεντρώσεις τροποποιημένου με σίδηρο ζεόλιθου (Fe-Z, c_{FE}=2000 mg/l) προστέθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (500ml), όπου περιείχαν αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων περίπου ίση με 52(+1) mg PO₄-P/l. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε κατάλληλη ρύθμιση του pH και η επικρατούσα θερμοκρασία ήταν περίπου 25 ± 2°C. Η κατάσταση ισορροπίας επιβεβαιώθηκε όταν σε κάθε δείγμα η απομείνασα συγκέντρωση φωσφορικών παρέμενε σταθερή για τουλάχιστον 3 δειγματοληψίες. Τα πειραματικά αποτελέσματα που πάρθηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

m zeolite (g)	Cin (mg/l)	Ce (mg/l)	qe, exp(mg/g)
0,5	52,67	39,55	26,25
1	52,81	32,75	20,06
5	53,61	20,50	6,62
10	53,01	8,91	4,41

Πίνακας 22. Αποτελέσματα πειράματος διαφορετικών συγκεντρώσεων προσροφητή

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 22, εφαρμόστηκαν στις ισόθερμες ισορροπίας Langmuir και Freundlich. Οι γραμμικοποιημένες μορφές των δυο αυτών εξισώσεων που εφαρμόστηκαν, παρουσιάζονται στις υποενότητες 2.4.4 και 2.4.5, αντίστοιχα. Η ισόθερμη Freundlich, παρουσιάζει σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα που ακολουθούν. Αντιθέτως, διαπιστώθηκε ότι η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην ισόθερμη Langmuir δεν είναι ικανοποιητική, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση των φωσφορικών από το τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης που προκύπτει από το διάγραμμα 57 είναι πολύ χαμηλός. Παρόμοιο συμπέρασμα έχει ληφθεί και από άλλες εργασίες, όπου χρησιμοποιείται τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος για την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα (Moharami and Jalali, 2015).

Ισόθερμη Langmuir							
qm (mg g⁻¹)	k₋(l mg⁻¹)	r ²					
35,84	0,01	0,275					

Πίνακας 23. Αποτελέσματα από την εφαρμογή της Ισόθερμης Langmuir



Διάγραμμα 57. Υπολογισμός σταθερών ισόθερμης Langmuir

Στον Πίνακα 24 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich, διάγραμμα 58.

Πίνακας 24.	Αποτελέσματα	ισόθεομης	ποοσοόφησης	Freundlich
111VURUS 27.	πιστελεσματά	ισοσερμης	προσροφήσης	ricunulien

Ισόθερμη Freundlich							
K _F (mg ¹⁻ⁿ l ^{1/n} g ⁻¹)	n	r²	x ²				
0,259	0,822	0,887	0,68				



Διάγραμμα 58. Υπολογισμός σταθερών ισόθερμης Freundlich

Από την κλίση της ευθείας του διαγράμματος 58 υπολογίζεται η τιμή 1/n και από την τεταγμένη επί της αρχής δίνεται η τιμή του K_F. Όταν για το συντελεστή K_F προκύπτουν μικρές τιμές, η συγκέντρωση της ουσίας (φωσφορικά) στη στερεή φάση(Fe-Z) διατηρείται σταθερή, ανεξαρτήτως των μεταβολών των τελικών συγκεντρώσεων (Ce). Στην περίπτωση αυτή, οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων της ουσίας που προσροφάται με τη στερεή επιφάνεια χαρακτηρίζονται ισχυρές, δηλαδή ότι λαμβάνει χώρα κάποιος ισχυρός μηχανισμός ρόφησης. Ο συντελεστής n υποδηλώνει την απόκλιση της προσρόφησης από τη γραμμικότητα, με αποτέλεσμα όταν λαμβάνει τιμές μικρότερες από τη μονάδα, η προσρόφηση να χαρακτηρίζεται ως ευνοϊκή (Özcan, Erdem and Özcan, 2004). Δεδομένων αυτών, συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z να μπορεί να θεωρηθεί ευνοϊκή, ενώ από την τιμή του συντελεστή K_F, για ακόμη μια φορά διαπιστώνεται ότι η αλληλεπίδραση του τροποποιημένου ζεόλιθου με σίδηρο με τα φωσφορικά γίνεται μέσω ενός ισχυρού μηχανισμού ρόφησης, επιβεβαιώνοντας τη δημιουργία χημικού δεσμού.

Επιπλέον, η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται για την περιγραφή ετερογενών συστημάτων, αναστρέψιμης προσρόφησης και δεν περιορίζεται στο σχηματισμό μονοστρωματικής κάλυψης, όπως συμβαίνει για την ισόθερμη Langmuir. Βάσει αυτών των περιορισμών, η επιτυχής εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundich είναι ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα, καθώς το αργιλοπυριτικό υλικό που χρησιμοποιείται δεν παρουσιάζει ομοιογένεια.



Διάγραμμα 59. Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή της ισόθερμης Freundlich

Στο διάγραμμα 59 παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, που προέκυψαν από το πείραμα των αυξανόμενων συγκεντρώσεων Fe-Z, για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg/l και pH= 7, στην ισόθερμη Freundlich. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο, περιγράφεται ιδιαιτέρως ικανοποιητικά από το μοντέλο Freundlich. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι μόνο μια τιμή αποκλίνει κάπως από την αντίστοιχη υπολογιζόμενη τιμή της εξίσωσης Freundlich.

4.7 Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών προσρόφησης

Για την πρόβλεψη του ρυθμού της διεργασίας της προσρόφησης, αλλά και την εκτίμηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z, εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και η εξίσωση Elovich. Πιο συγκεκριμένα, οι εξισώσεις που προαναφέρθηκαν, εφαρμόστηκαν για τα αποτελέσματα προσρόφησης που αντιστοιχούσαν σε συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10 g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg PO₄-P/l, σε συγκέντρωση προσροφητή 10 g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg PO₄-P/l υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων και στα αποτελέσματα του πειράματος 1^ης προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης.

4.7.1 Εφαρμογή των κινητικών προσρόφησης για συγκέντρωση προσροφητή Fe-Z ίση με 10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO₄-P/l

Στον Πίνακα 25, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μοντέλων κινητικής σε αποτελέσματα προσρόφησης που αντιστοιχούσαν σε συγκέντρωση

προσροφητή ίση με 10 g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg PO₄-P/l. Η εφαρμογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης προσροφητή στις εξισώσεις κινητικής έγινε διότι επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών έναντι όλων των υπολοίπων που έχουν εφαρμοστεί.

Η γραμμική απεικόνιση του t/qt συναρτήσει του χρόνου, η οποία παρουσιάζεται στο διάγραμμα 60, δείχνει ότι η εφαρμογή της δεύτερης κινητικής εξίσωσης ταιριάζει πολύ καλά στο υπό μελέτη σύστημα, με συντελεστή συσχέτισης ίσο με 0,999, συγκριτικά με τις άλλες δύο εξισώσεις, τα αποτελέσματα εφαρμογής των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 25.

Συνήθως, η εξίσωση δεύτερης τάξης εφαρμόζεται με επιτυχία όταν περιγράφει τη χημική ρόφηση. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι κατά τη διεργασία της ρόφησης των φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z, λαμβάνει χώρα κάποια μορφή αντίδρασης, η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους, όπως η δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Πιο συγκεκριμένα, πιθανόν ο επικρατέστερος μηχανισμός ρόφησης να είναι η ανταλλαγή υποκαταστάτη, κατά τον οποίο δημιουργείται ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του ροφούμενου ανιόντος (φωσφορικά) με τα κατιόντα σιδήρου που φέρει ο ζεόλιθος μετά την τροποποίηση του.





Στο διάγραμμα 60 παρουσιάζεται η προσαρμογή της εξίσωσης δεύτερης τάξης στα πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 25. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και της εξίσωσης Elovich για Fe-Z=10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO₄-P/l

Πειραμα Δεδομ	αματικά δομένα Εξίσωση 1 ^{ης} τάξης			Εξίσωση 2 ^{ης} τάξης			Εξίσωση Elovich							
Χρόνος (min)	qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	x²	K ₁ (min- 1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	K ₂ (min- 1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	α (min- 1)	β	r²
30	2,85	0,72	6,30	0,01	0,95	1,6	1,0	0,0035	0,99	2,86	0	288	3,62	0,95
60	3,02	1,32	2,18			2,3	0,2			3,05	0			
120	3,06	2,24	0,30			3,0	0			3,25	0,01			
240	3,69	3,34	0,04			3,6	0			3,44	0,02			
1440	4	4,37	0,03			4,2	0			3,93	0			
2880	4,16	4,37	0,01			4,3	0			4,13	0			
5760	4,32	4,37	0			4,3	0			4,32	0			

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, από τον παραπάνω πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι τα qt που προκύπτουν από όλες τις εξισώσεις βρίσκονται πολύ κοντά στα υπολογιζόμενα από τις εξισώσεις πρώτης, δεύτερης τάξης και την εξίσωση Elovich. Ωστόσο, η εξίσωση δεύτερης τάξης είναι αυτή που περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα.

4.7.2 Εφαρμογή των κινητικών προσρόφησης για συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10g Fe-Z/Ι και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg/l, υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων

Από την εφαρμογή των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και της εξίσωσης Elovich σε αποτελέσματα προσρόφησης που αντιστοιχούσαν σε συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10 g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg PO₄-P/l, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων χλωριόντων (0,300,700 και 1000 mg Cl⁻/l), προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 26. Βάσει αυτών, επιβεβαιώνεται ότι η κινητική εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα συγκριτικά με τις άλλες δυο εξισώσεις που εφαρμόστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, από τη γραμμική απεικόνιση του t/qt, η οποία παρουσιάζεται στο διάγραμμα 61, προέκυψαν συντελεστές συσχέτισης ίσοι με 0,999 και 1, για όλες τις συγκεντρώσεις χλωριόντων, αποτέλεσμα που φανερώνει ότι το υπό μελέτη σύστημα ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης.



Διάγραμμα 61. Αποτελέσματα κινητικής δεύτερης τάξης για την περιγραφή της προσρόφησης PO₄-P από Fe-Z, αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ίση με 50 mg/l, Fe-Z ίσης με 10g/l και pH=7,υπό την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων χλωριόντων
						(Cl ⁻ =0 mg/l								
Πειρι Δεδ	αματικά δομένα		Εξίσωση	1 ^{ης} τάξης			Εξίσωση	2 ^{ης} τάξης		Εξίσωση Elovich					
Χρόνος (min)	qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	x²	К ₁ (min-1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	K ₂ (min-1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	α (min-1)	β	r²	
0	0	0	-	0,001	0,5821	0	-	0,0126	0,9999	0	-	2,54	2,55	0,7993	
30	1,79	0,090	0,090			1,79	0,004			1,79	1,794				
60	2,24	0,178	0,178			2,24	0,013			2,24	2,242				
120	2,99	0,349	0,349			2,99	0,010			2,99	2,995				
240	3,11	0,665	0,665			3,11	0			3,11	3,106				
1440	3,34	2,605	2,605			3,34	0			3,34	3,342				
						Cl	=300 mg/	l i							
Πειρο Δεδ	αματικά δομένα		Εξίσωση	1 ^{ης} τάξης		Cl	⁻ =300 mg/ Εξίσωση	Ι 2 ^{ης} τάξης			Εξί	σωση Elovic	h		
Πειρο Δεδ Χρόνος (min)	αματικά δομένα qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	Εξίσωση x ²	1 ^{ης} τάξης Κ ₁ (min-1)	r ²	Cl qt,cal (mg/g)		l 2 ^{ης} τάξης K ₂ (min-1)	r ²	qt,cal (mg/g)	Εξί x ²	σωση Elovia α (min-1)	:h β	r ²	
Πειρι Δεδ Χρόνος (min) Ο	αματικά δομένα qt (mg g-1) Ο	qt,cal (mg/g) 0	Εξίσωση x ²	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min-1) 0,001	r ² 0,5814	Cl qt,cal (mg/g) 0		2 ^{ης} τάξης Κ ₂ (min-1) 0,0137	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0	Εξία x ²	σωση Elovia α (min-1) 7,19	: h β 2,56	r ² 0,8058	
Πειρ Δεδ Χρόνος (min) 0 30	αματικά δομένα qt (mg g-1) 0 2,18	qt,cal (mg/g) 0 0,11	Εξίσωση x ² - 39,771	1 ^{ης} τάξης Κ ₁ (min-1) 0,001	r ² 0,5814	Cl qt,cal (mg/g) 0 2,30		2 ^{ης} τάξης <u>K₂</u> (min-1) 0,0137	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,47	EĘĹ x ² - 0,033	σωση Elovia α (min-1) 7,19	: h β 2,56	r ² 0,8058	
Πειρι Δεδ Χρόνος (min) 0 30 60	αματικά δομένα qt (mg g-1) 0 2,18 2,70	qt,cal (mg/g) 0 0,11 0,21	Εξίσωση x ² - 39,771 28,908	1 ^{ης} τάξης <mark>K₁ (min-1)</mark> 0,001	r² 0,5814	Cl qt,cal (mg/g) 0 2,30 2,86	<mark>=300 mg/</mark> Εξίσωση x ² - 0,006 0,009	2 ^{ης} τάξης <u>K₂</u> (min-1) 0,0137	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,47 2,74	Eξί x ² - 0,033 0,001	σωση Elovia α (min-1) 7,19	: h β 2,56	r² 0,8058	
Πειρι Δεδ Χρόνος (min) 0 30 60 120	αματικά δομένα qt (mg g-1) 0 2,18 2,70 3,29	qt,cal (mg/g) 0 0,11 0,21 0,42	Εξίσωση x ² - 39,771 28,908 19,963	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min-1) 0,001	r ² 0,5814	Cl qt,cal (mg/g) 0 2,30 2,86 3,25	Ξ300 mg/ Εξίσωση x ² - 0,006 0,009 0,001	2 ^{ης} τάξης <u>K</u> 2 (min-1) 0,0137	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,47 2,74 3,01	Εξί x ² - 0,033 0,001 0,027	σωση Elovia α (min-1) 7,19	: h β 2,56	r ² 0,8058	
Πειρι Δεδ Χρόνος (min) 0 30 60 120 240	αματικά δομένα qt (mg g-1) 0 2,18 2,70 3,29 3,59	qt,cal (mg/g) 0 0,11 0,21 0,42 0,79	Εξίσωση x ² - 39,771 28,908 19,963 9,944	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min-1) 0,001	r ² 0,5814	Cl qt,cal (mg/g) 0 2,30 2,86 3,25 3,50	Ξ300 mg/ Εξίσωση x ² - 0,006 0,009 0,001 0,002	2 ^{ης} τάξης <u>K</u> 2 (min-1) 0,0137	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,47 2,74 3,01 3,28	EĘĹ x ² 0,033 0,001 0,027 0,028	σωση Elovia α (min-1) 7,19	: h β 2,56	r ² 0,8058	

Πίνακας 26. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και της εξίσωσης Elovich για Fe-Z=10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO₄-P/l, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων χλωριόντων

						Cl	⁻ =700 mg/	I							
Πειρ Δεδ	αματικά δομένα		Εξίσωση	1 ^{ης} τάξης			Εξίσωση	2 ^{ης} τάξης		Εξίσωση Elovich					
Χρόνος (min)	qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	x²	K ₁ (min-1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	K ₂ (min-1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	α (min-1)	β	r²	
0	0	0	-	0,001	0,669	0	-	0,0117	1	0	-	7,53	2,49	0,7838	
30	2,24	0,11	39,682			2,28	0,001			2,84	0,012				
60	2,85	0,22	33,292			2,88	0			3,08	0,009				
120	3,36	0,44	24,133			3,33	0			3,32	0,023				
240	3,61	0,83	14,728			3,60	0			3,56	0,027				
1440	3,87	3,10	4,543			3,87	0			4,18	0,013				
						Cl	=1000 mg/	/I							
Πειρ Δεδ	αματικά δομένα		Εξίσωση	1 ^{ης} τάξης			Εξίσωση	2 ^{ης} τάξης			Εξίσωση Elovich				
Χρόνος (min)	qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	x2	K ₁ (min-1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	K ₂ (min-1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	a(min- 1)	β	r²	
0	0	0	-	0,001	0,5145	0	-	0,0172	0,9999	0	-	42,70	2,89	0,8058	
30	2,66	0,10	64,406			2,68	0			2,47	0,033				
60	2,91	0,20	36,715			3,20	0,03			2,74	0,001				
120	3,60	0,39	26,291]		3,55	0			3,01	0,027				
240	3,87	0,75	13,047]		3,76	0			3,28	0,028				
1440	3,94	2,92	0,356			3,94	0			3,98	0,017				

4.7.3 Εφαρμογή των κινητικών προσρόφησης για συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10g Fe-Z/Ι και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg/l κατά την επαναχρησιμοποίηση του Fe-Z

Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της επαναχρησιμοποίησης του Fe-Z (10g/l) στην προσρόφηση φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg PO₄-P/l, στα μοντέλα κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και της εξίσωσης Elovich. Επίσης, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των αποτελεσμάτων του πειράματος της $1^{n\varsigma}$ προσρόφησης στα προαναφερθέντα μοντέλα κινητικής, το οποίο πραγματοποιήθηκε υπό τις ίδιες επικρατούσες συνθήκες με το πείραμα της επαναχρησιμοποίησης.

Από τον πίνακα 27, στον οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των κινητικών εξισώσεων στα αποτελέσματα του πειράματος 1^{ης} προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης, γίνεται αντιληπτό ότι η εξίσωση δεύτερης τάξης είναι αυτή που περιγράφει καλύτερα το συγκεκριμένο σύστημα προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, οι συντελεστές συσχέτισης που προέκυψαν από τη γραμμική απεικόνιση του t/qt ισούται με 0,9996 για το πείραμα της πρώτης προσρόφησης και 0,9999 για το πείραμα της επαναχρησιμοποίησης του τροποποιημένου Fe-Z.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στις εξισώσεις κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης και της εξίσωσης Elovich, η κινητική δεύτερης τάξης είναι αυτή που περιγράφει καλύτερα τη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων στον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο Fe-Z. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι κατά τη διεργασία της ρόφησης των φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z, λαμβάνει χώρα χημική ρόφηση, η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους, όπως η δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Πιο συγκεκριμένα, πιθανόν ο επικρατέστερος μηχανισμός ρόφησης να είναι η ανταλλαγή υποκαταστάτη, κατά τον οποίο δημιουργείται ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του ροφούμενου ανιόντος (φωσφορικά) με τα κατιόντα σιδήρου που φέρει ο ζεόλιθος μετά την τροποποίηση του.

141

Πίνακας 27. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης και της εξίσωσης Elovich για Fe-Z=10g/l και αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 50 mg PO₄-P/l, κατά τη διεργασία 1^{ης} προσρόφησης και επαναχρησιμοποίησης

						1 ^η П	ροσρόφι	յση						
Πειραμα Δεδομ	ατικά ιένα		;		Εξίσωση	ן 2 ^{ης} τάξης		Εξίσωση Elovich						
Χρόνος (min)	qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	x²	K ₁ (min- 1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	K2 (min- 1)	r²	qt,cal (mg/g)	x²	a (min- 1)	β	r²
0	0	0	-	0,010	0,9509			0,0184	0,9996	0	-	289,00	3,60	0,9553
30	2,85	0,72	6,295			1,57	1,048			2,86	0			
60	3,02	1,32	2,180			2,31	0,219			3,05	0			
120	3,06	2,24	0,296			3,02	0			3,25	0,011			
240	3,69	3,34	0,037			3,57	0			3,44	0,018			
1440	4,00	4,37	0,032			4,22	0			3,93	0,001			
2880	4,16	4,37	0,010			4,29	0			4,13	0			
5760	4,32	4,37	0,001			4,33	0			4,32	0			
						Επαναχ	(ρησιμοτ	τοίηση						
Πειραμι Δεδομ	ατικά ιένα		Εξίσωση	1 ^{ης} τάξης	;	Επαναχ	<u>(ρησιμοτ</u> Εξίσωση	ιοίηση 2 ^{ης} τάξης			Εξία	σωση Elov	ich	
Πειραμα Δεδομ Χρόνος (min)	ατικά ιένα qt (mg g-1)	qt,cal (mg/g)	Εξίσωση x ²	1 ^{ης} τάξης Κ ₁ (min- 1)	r ²	Eπανα) qt,cal (mg/g)	<u>(</u> ρησιμοτ Εξίσωση x ²	τοίηση 2 ^{ης} τάξης K ₂ (min- 1)	r ²	qt,cal (mg/g)	Eξία x ²	σωση Elov a (min- 1)	ich β	r ²
Πειραμα Δεδομ Χρόνος (min)	ατικά ιένα qt (mg g-1) 0	qt,cal (mg/g) 0	Εξίσωση χ ²	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Eπανα) qt,cal (mg/g) 0	<u>(ρησιμοτ</u> Εξίσωσr x ² -	τοίηση 2 ^{ης} τάξης K ₂ (min- 1) 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0	Εξία x ²	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842
Πειραμα Δεδομ Χρόνος (min) 0 30	ατικά ιένα qt (mg g-1) 0 1,42	qt,cal (mg/g) 0 0,09	Εξίσωση x ² - 19,995	1 ^{nς} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Eπανα) qt,cal (mg/g) 0 1,56	<mark>(ρησιμοτ</mark> Εξίσωσr x ² - 0,013	τοίηση 2 ^{ης} τάξης (min- <u>1)</u> 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,04	Εξία x ² - 0,190	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842
Πειραμα Δεδομ Χρόνος (min) 0 30 60	ατικά ιένα qt (mg g-1) 0 1,42 2,48	qt,cal (mg/g) 0 0,09 0,17	Εξίσωση x² - 19,995 30,392	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Eπανα) qt,cal (mg/g) 0 1,56 2,30	(ρησιμοτ Εξίσωστ x² - 0,013 0,014	τοίηση 2 ^{ης} τάξης (min- 1) 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,04 2,15	E ξία x ² - 0,190 0,049	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842
Πειραμι Δεδομ Χρόνος (min) 0 30 60 120	ατικά tένα qt (mg g-1) 0 1,42 2,48 2,53	qt,cal (mg/g) 0 0,09 0,17 0,34	Εξίσωση x ² - 19,995 30,392 14,241	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Επανα qt,cal (mg/g) 0 1,56 2,30 3,00	(ρησιμοτ Εξίσωστ x² - 0,013 0,014 0,073	τοίηση 2 ^{ης} τάξης (min- 1) 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,04 2,15 2,26	Εξία x ² - 0,190 0,049 0,032	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842
Πειραμα Δεδομ Χρόνος (min) 0 30 60 120 240	ατικά ιένα qt (mg g-1) 0 1,42 2,48 2,53 2,62	qt,cal (mg/g) 0 0,09 0,17 0,34 0,63	Εξίσωση x ² - 19,995 30,392 14,241 6,216	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Επανα qt,cal (mg/g) 0 1,56 2,30 3,00 3,54	εξίσωση x ² - 0,013 0,014 0,073 0,241	τοίηση 2 ^{ης} τάξης (min- 1) 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,04 2,15 2,26 2,37	Εξία x² 0,190 0,049 0,032 0,026	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842
Πειραμα Δεδομ Χρόνος (min) 0 30 60 120 240 1440	ατικά φ (mg g-1) 0 1,42 2,48 2,53 2,62 2,66	qt,cal (mg/g) 0 0,09 0,17 0,34 0,63 2,17	Εξίσωση x ² 19,995 30,392 14,241 6,216 0,113	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Eπανα) qt,cal (mg/g) 0 1,56 2,30 3,00 3,54 4,17	εξίσωστ x² 0,013 0,014 0,073 0,241 0,544	τοίηση 2 ^{ης} τάξης (min- 1) 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,04 2,15 2,26 2,37 2,65	E ξία x ² - 0,190 0,049 0,032 0,026 0	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842
Πειραμι Δεδομ Χρόνος (min) 0 30 60 120 240 1440 2880	ατικά tένα qt (mg g-1) 0 1,42 2,48 2,53 2,62 2,66 2,68	qt,cal (mg/g) 0 0,09 0,17 0,34 0,63 2,17 2,62	Εξίσωση x ² - 19,995 30,392 14,241 6,216 0,113 0	1 ^{ης} τάξης K ₁ (min- 1) 0,001	r ² 0,8827	Eπανα) qt,cal (mg/g) 0 1,56 2,30 3,00 3,54 4,17 4,25	εξίσωστ x² 0,013 0,014 0,073 0,241 0,544 0,579	τοίηση 2 ^{ης} τάξης (min- 1) 0,004	r ² 0,9999	qt,cal (mg/g) 0 2,04 2,15 2,26 2,37 2,65 2,76	E ξία x ² 0,190 0,049 0,032 0,026 0 0	σωση Elov a (min- 1) 2159	ich β 6,33	r ² 0,4842

Κεφάλαιο 5°: Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας:

Η εργασία αυτή έδειξε ότι ο χημικά τροποποιημένος με σίδηρο ζεόλιθος (Fe-Z) μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα και στραγγίδια αφυδάτωσης ακόμα και κατά την επαναχρησιμοποίηση του, δίνοντας τη δυνατότητα ανάκτησης του φωσφόρου σε δεύτερο στάδιο.

Από τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων φυσικού ζεόλιθου (Na-Z), τροποποιημένου με σίδηρο ζεόλιθο (Fe-Z) και τροποποιημένου μετά την προσρόφηση φωσφορικών (Fe-Z+PO₄-P) προκύπτει ότι:

- Τα κυριότερα στοιχεία που υπάρχουν στη δομή του φυσικού ζεόλιθου(Na-Z) είναι το πυρίτιο (Si), το αργίλιο (AI), καθώς και ιοντοεναλλάξιμα κατιόντα σιδήρου (Fe), ασβεστίου (Ca), νατρίου(Na) και μαγνησίου (Mg), τα οποία εξισορροπούν την αρνητικά φορτισμένη δομή του.
- Τα κατιόντα νατρίου(Na), ασβεστίου (Ca) και μαγνησίου (Mg) είναι αυτά που εναλλάσσονται με τα κατιόντα σιδήρου κατά την τροποποίηση του ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα, το νάτριο αποτελεί κύριο κατιόν εναλλαγής, καθώς στις περισσότερες θέσεις μέτρησης του Fe-Z δεν ανιχνεύθηκε, ενώ προϋπήρχε στο φυσικό ζεόλιθο που χρησιμοποιήθηκε.
- Μετά την τροποποίηση, αυξάνεται σημαντικά η ποσοστιαία συγκέντρωση του σιδήρου στο ορυκτό, ενώ παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης μετά την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων.

Η εξέταση διαφορετικών παραμέτρων που επιδρούν στη διεργασία της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στον Fe-Z έδειξε ότι:

 Το pH του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της προσρόφησης. Παρατηρήθηκε ότι σε όξινες συνθήκες η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στον Fe-Z είναι πολύ πιο αποδοτική συγκριτικά με τα βασικές. Αυτό συνδέεται με το είδος των φωσφορικών ανιόντων που επικρατούν στα υδάτινα οικοσυστήματα και τα λύματα, καθώς εξαρτώνται από το pH. Πιο συγκεκριμένα, οι δισόξινες μορφές φωσφορικών ιόντων (H₂PO₄⁻,επικρατούν σε όξινο pH) προσροφώνται καλύτερα στον Fe-Z από τις όξινες μορφές φωσφορικών (HPO₄⁻²,επικρατούν σε βασικό pH). Όσον αφορά την απομάκρυνση φωσφορικών από υδατικά διαλύματα, μέγιστη προσρόφηση παρουσιάζει το pH=3 και στις δυο αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών που μελετήθηκαν (50 & 10 mg PO₄-P/I), για συγκέντρωση προσροφήτη ίση με 5 g/l, επιτυγχάνοντας ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών ίση με 53,9% και 98,7% , μετά το πέρας 4 ωρών. Ωστόσο, σε ουδέτερες (7) και ελαφρώς βασικές (8) τιμές pH, κάτω από τις ίδιες επικρατούσες συνθήκες, επιτυγχάνονται ποσοστά απομάκρυνσης φωσφορικών ίσα με 87,8 και 81% συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 10 mg/l και 37,9% και 34,5% για συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg/l. Αναφορικά με την απομάκρυνση φωσφορικών από στραγγίδια αφυδάτωσης, παρατηρείται ότι ο Fe-Z επιτυγχάνει ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών που φτάνει το 71% χωρίς τη ρύθμιση του pH, μετά το πέρας των πρώτων 30 min (για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 25,6 mg/l).

- Η παρουσία χλωριόντων, νιτρικών και θειικών στα υδατικά διαλύματα δεν επιδρά ανταγωνιστικά στη διεργασία της προσρόφησης φωσφορικών στον Fe-Z, για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ίση με 50 mg/l και μάζα προσροφητή ίση με 5 και 10 g/l. Αντιθέτως, στην περίπτωση των χλωριόντων παρατηρήθηκε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου Fe-Z υπό την παρουσία συγκεντρώσεων χλωριόντων, κατά τις πρώτες ώρες του πειράματος. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή ιόντων νατρίου που περιέχοντας στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου με ιόντα σιδήρου, τα οποία δεν έχουν δημιουργήσει δεσμό με τα φωσφορικά ιόντα, με αποτέλεσμα τα ιόντα αυτά να εισέρχονται στη διαλυτή φάση και να σχηματίζουν αδιάλυτο φωσφορικό σίδηρο.
- Η εφαρμογή διπλάσιας συγκέντρωσης προσροφητή επιτυγχάνει σχεδόν διπλάσια ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε οτι με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή μειώνεται η ικανότητας προσρόφησης του τροποποιημένου ορυκτού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ικανότητα προσρόφησης ενός υλικού επηρεάζεται από το λόγο διαθέσιμων ιόντων προς προσρόφηση προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης (υψηλότερος λόγος ισούται με υψηλότερη απόδοση).
- Η αρχική συγκέντρωση σιδήρου που χρησιμοποιείται κατά την τροποποίηση του ζεόλιθου επηρεάζει την ποσοστιαία απομάκρυνση φωσφορικών. Πιο συγκεκριμένα, μετά το πέρας των πρώτων τεσσάρων ωρών, ο Fe-Z με συγκέντρωση Fe(III)=2000 mg/l επιτυγχάνει ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ίσο με 70%, ποσοστό που προσεγγίζεται από το Fe-Z αρχικής συγκέντρωσης 500 mg Fe(III)/l, μετά το πέρας 8

ημερών, για συγκέντρωση προσροφητή ίση με 10g/l και συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα ίση με 50 mg PO₄-P/l.

Τα πειράματα εκρόφησης φωσφορικών ιόντων από το Fe-Z έδειξαν ότι:

- Η απόδοση της εκρόφησης των φωσφορικών από το Fe-Z με τη χρήση καυστικού νατρίου ως διάλυμα αναγέννησης είναι ιδιαιτέρως αποτελεσματική, καθώς φαίνεται ότι με τη χρήση του NaOH σπάνε οι δεσμοί φωσφορικού σιδήρου, οι οποίοι έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του Fe-Z κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Μεταξύ των διαφόρων συγκεντρώσεων καυστικού νατρίου που δοκιμάστηκαν, η συγκέντρωση 0,5M NaOH ήταν η επικρατέστερη, καθώς επιτυγχάνει ποσοστά εκρόφησης που προσεγγίζουν το 60% μετά των πέρας 4 ωρών, δηλαδή παρόμοια με τη συγκέντρωση 1M.
- Το NaCl δε λειτουργεί αποτελεσματικά ως διάλυμα αναγέννησης του Fe-Z. Βάσει αυτού του αποτελέσματος, προκύπτουν πληροφορίες για το μηχανισμό που επικρατεί κατά τη διεργασία της προσρόφησης των φωσφορικών από το Fe-Z, δηλαδή ότι λαμβάνει χώρα κάποιος ειδικός μηχανισμός ρόφησης, όπως η ανταλλαγή υποκαταστάτη.
- Η επαναχρησιμοποίηση του Fe-Z ήταν επιτυχής, καθώς το ποσοστό ανάκτησης της προσροφητικής ικανότητας του υλικού έφρασε το 76,6% για το διάλυμα NaOH 0,5
 M.

Από την εφαρμογή των ισόθερμων και των κινητικών εξισώσεων ρόφησης προκύπτει ότι:

- Από τις ισόθερμες ρόφησης (Langmuir και Freundlich) που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα, η ισόθερμη Freundlich παρουσιάζει σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα, με αποτέλεσμα να περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τον τροποποιημένο με σίδηρο ζεόλιθο, με συντελεστή συσχέτισης (r²) ίσο με 0,89.
- Η κινητική εξίσωση δεύτερης τάξης είναι αυτή που εφαρμόστηκε με τη μεγαλύτερη επιτυχία στα πειραματικά αποτελέσματα, συγκριτικά με τις άλλες δυο εξισώσεις που εφαρμόστηκαν (πρώτης τάξης και Elovich), με συντελεστή συσχέτισης(r²) ίσο με 0,99. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι κατά τη διάρκεια της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στον Fe-Z, λαμβάνει χώρα χημική ρόφηση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους, όπως η ανταλλαγή υποκαταστάτη, δηλαδή η δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των κατιόντων σιδήρου (Fe⁺³) και των φωσφορικών ανιόντων (PO₄⁻³).

Κεφάλαιο 6°: Βιβλιογραφία

Δεληγιαννάκης, Ι. (2011) Υλικά & Περιβάλλον. Επιστημονικές εκδόσεις Τζιόλα.

Κλεμπετσάνη, Σ. (2016) Διερεύνηση της απομάκρυνης φωσφόρου από υδατικά διαλύματα και στραγγίδια αφυδάτωσης με τη χρήση χημικά τροποποιημένου ζεόλιθου. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Μαμάης, Δ., Σημειώσεις μαθήματος "Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων", Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, p. 29.

Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G. and Simon, F.-G. (2009) 'Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery', *Waste Management*, 29(3), pp. 1122–1128.

Arcoya, a. (1994) 'Physicochemical and Catalytic Properties of a Modified Natural Clinoptilolite', *Clay Minerals*, 29(1), pp. 123–131.

Azizian, S. (2004) 'Kinetic models of sorption: A theoretical analysis', *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), pp. 47–52.

Baetens, D., Vanrolleghem, P.A., vanLoosdrecht, M.C.M. and Hosten, L. H. (1999) 'Temperature effects in bio-P removal', *Water Science and Technology*, 39(1), pp. 215–225.

Barak, P. and Stafford, A. (2006) 'STRUVITE: A RECOVERED AND RECYCLED PHOSPHORUS FERTILIZER', in *Proc. of thee 2006 Wisconsin Fertilizer, Aglime & Pest Managment Conference, Vol.45*, pp. 199–202.

Barnard, J. L., Steven, G. M. and Leslie, P. J. (1985) 'Design Strategies for Nutrient Removal Plant', *Water Science and Technology*, 17(11–12), pp. 233–242.

Battistoni, P., Paci, B., Fatone, F. and Pavan, P. (2005) 'Phosphorus removal from supernatants at low concentration using packed and fluidized-bed reactors', *Industrial and Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society , 44(17), pp. 6701–6707.

Brdjanovic, D., Slamet, A., Van Loosdrecht, M.C.M., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J. and Heijnen, J. J. (1998) 'Impact of Excessive Aeration on Biological Phosphorus Removal from Wastewater', *Water Research*, 32(10), pp. 200–208.

Calvo, M. S. and Lamberg-Allardt, C. J. (2015) 'Phosphorus', *Advances in Nutrition: An International Review Journal*. American Society for Nutrition, 6(6), pp. 860–862.

De Campos Bernardi, A. C., Anchão Oliviera, P. P., De Melo Monte, M. B. and Souza-Barros, F. (2013) 'Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture', *Microporous and Mesoporous* Materials. Elsevier Inc., 167, pp. 16–21.

Chen, X. (2015) 'Modeling of experimental adsorption isotherm data', *Information* (*Switzerland*), 6(1), pp. 14–22.

Colella, C. (1999) 'Environmental Applications of Natural Zeolitic Materials Based on Their Ion Exchange Properties', in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 207–224.

Colella, C. (2007) 'Recent advances in natural zeolite applications based on external surface interaction with cations and molecules', in *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 2063–2073.

Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S. A. (2009) 'Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Taylor & Francis Group , 39(6), pp. 433–477.

Cousins, R. J., Caballero, B. and Ross, A. C. (2012) *Modern Nutrition in Health and Disease*. 11th edn. Wolters Kluwer Health.

Darwish, M., Aris, A., Puteh, M. H., Abideen, M. Z. and Othman, M. N. (2016) 'Ammonium-Nitrogen Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization Technology', *Separation & Purification Reviews*. Taylor & Francis, 45(4), pp. 261–274.

Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K. and Meesschaert, B. (2015) 'Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Taylor & Francis, 45(4), pp. 336–384.

Doyle, J. D. and Parsons, S. A. (2002) 'Struvite formation, control and recovery', *Water Research*, 36(16), pp. 3925–3940.

Duncan, M. and Nige, H. (2003) *The Handbook of Water and Wastewater Microbilogy*. 1st edn. Elsevier.

Elser, J. and Bennett, E. (2011) 'Phosphorus cycle: A broken biogeochemical cycle', *Nature*, 478(7367), pp. 29–31.

Erdal, U. G. and Randall, C. W. (2002) 'World Water Congress, Melbourne, Australia.', pp. 75–136.

Fattah, K. P. (2012) 'Assessing Struvite Formation Potential at Wastewater Treatment Plants', *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(6), pp. 548–552.

147

Fendri, I., Khannous, L., Mallek, Z., Traore, A. I., Gharsallah, N. and Gdoura, R. (2012) 'Influence of Zeolite on fatty acid composition and egg quality in Tunisian Laying Hens.', *Lipids in health and disease*, 11, p. 71.

Foo, K. Y. and Hameed, B. H. (2010) 'Insights into the modeling of adsorption isotherm systems', *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp. 2–10.

Giesen, A. (1999) 'Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low Costs', *Environmental Technology*, 20(7), pp. 769–775.

Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A. (1974) 'A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical', *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), pp. 755–765.

Hultman, B., Levlin, E., Johansson, L., Al-najjar, N., Li, P. and Elzbieta, P. (2011) 'Nutrient removal and sludge handling', pp. 171–178.

Inglezakis, V. J. and Zorpas, A. a (2012) *Handbook of Natural Zeolites Editors*. 1st edn. Bentham Science Publishers.

Jaffer, Y., Clark, T. ., Pearce, P. and Parsons, S. . (2002) 'Potential phosphorus recovery by struvite formation', *Water Research*, 36(7), pp. 1834–1842.

Janssen, P. M. ., Meinena, K. and Van der Roest, H. F. (2002) *Biological Phosphorus Removal*. IWA.

Johnston, A. E. and Dawson, C. J. (2005) *Phosphorus in agriculture and in relation to water quality*.

Johnston, A. E. (2000) *Soil and plant phosphate*. Paris, France: International Fertilizer Industry Association.

Jones, M. and Stephenson, T. (1996) 'The Effects of Temperature on Enhanced Biological Phosphate Removal', *Environmental Technology*. Taylor & Francis Group, 17(9), pp. 965–976.

Kaikake, K., Sekito, T. and Dote, Y. (2009) 'Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash', *Waste Management*, 29(3), pp. 1084–1088.

Kogel, J. E. (2006) Industrial minerals & amp; rocks: commodities, markets, and uses, Choice Reviews Online.

Larsen, T. a., Udert, K. M. and Lienert, J. (2013) *Source Separation and Decentralization for Wastewater Management, IWA Publishing*. IWA Publishing.

Li, L. and Stanforth, R. (2000) 'Distinguishing Adsorption and Surface Precipitation of Phosphate on Goethite (α -FeOOH)', *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1), pp. 12–21.

Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. and Krimissa, M. (2007) 'Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement', *Applied Geochemistry*, 22(2), pp. 249–275.

Lin, H., Gan, J., Rajendran, A., Reis, C. E. R. and Hu, B. (2015) 'Phosphorus Removal and Recovery from Digestate after Biogas Production', in Krzysztof, B. (ed.) *Biofuels - Status and Perspective*. InTech.

Liu, S. X. (2014) Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment. 2nd edn. Wiley.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N. S. (2014) 'Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(September 2015), pp. 847–907.

Malamis, S., Katsou, E., Di Fabio, S., Bolzonella, D. and Fatone, F. (2014) 'Biological nutrients removal from the supernatant originating from the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste', *Critical Reviews in Biotechnology*. Taylor & Francis, 34(3), pp. 244–257.

Malamis, S., Katsou, E. and Fatone, F. (2015) *Sewage Treatment Plants. Economic Evaluation of Innovative Technologies for Energy Efficiency*. Edited by K.P. Tsagarakis & K. Stamatelou. IWA Publications.

Mamais D. and Jenkins D. (1992) 'The Effects of MCRT and Temperature on Enhanced Biological Phosphorus Removal', *Water Science and Technology*, 26(5–6), pp. 955–965.

Masters, A. F. and Maschmeyer, T. (2011) 'Zeolites - From curiosity to cornerstone', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 142(2–3), pp. 423–438.

McClintock, S., Randall, C. W. and Pattarkine, V. (1992) 'The effect of temperature and mean cell residence time on enchanced biological phosphorus removal', in *Environmental Engineering, the Proceedings of the 1991 Specialty Conference on Environmental Engineering*, pp. 319–324.

Misaelides, P. (2011) 'Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 144(1–3), pp. 15–18.

Moharami, S. and Jalali, M. (2015) 'Use of modified clays for removal of phosphorus from aqueous solutions', *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(10).

Morse, G. ., Brett, S. ., Guy, J. . and Lester, J. . (1998) 'Review: Phosphorus removal and recovery technologies', *Science of The Total Environment*, 212(1), pp. 69–81.

Müjgan, Ç. and Yağiz, M. (2004) 'Ion exchange properties of natural clinoptilolite: Leadsodium and cadmium-sodium equilibria', *Separation and Purification Technology*, 37(2), pp. 93–105.

Mumpton, F. a (1999) 'La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry.', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), pp. 3463–3470.

Münch, E. V and Barr, K. (2001) 'Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams', *Water Research*, 35(1), pp. 151–159.

Nasef, M. M. and Ujang, Z. (2012) 'Introduction to Ion Exchange Processes', in *Ion Exchange Technology I*. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 1–39.

Nieminen, J. (2010) *Phosphorus Recovery and Recycling from Municipal Wastewater Sludge*. Aalto University, School of Science and Technology, Department of Civil and Environmental Engineering.

Özcan, A. S., Erdem, B. and Özcan, A. (2004) 'Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite', *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), pp. 44–54.

Papaioannou, D., Katsoulos, P. D., Panousis, N. and Karatzias, H. (2005) 'The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review', *Microporous and Mesoporous Materials*, 84(1–3), pp. 161–170.

Pavelić, K. and Hadžija, M. (2003) 'Medical applications of zeolites', *Handbook of zeolites* science and technology, pp. 1141–1172.

Petrov, I. and Michalev, T. (2012) 'Synthesis of Zeolite A: A Review', University of Rouse.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q. Q., Zhang, W. and Zhang, Q. Q. (2009) 'Critical review in adsorption kinetic models', *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5), pp. 716–724.

Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M. and Ra, C. S. (2014) 'Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite

150

crystallization – A review', Arabian Journal of Chemistry, 7(1), pp. 139–155.

Reháková, M., Čuvanová, S., Dzivák, M., Rimár, J. and Gaval'Ová, Z. (2004) 'Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type', *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6), pp. 397–404.

Renman, G., Batch, R., Experiments, C. and Tsalakanidou, I. (2006) 'POTENTIAL OF REACTIVE FILTER MATERIALS FOR SMALL- SCALE WASTEWATER TREATMENT IN GREECE', (February), pp. 1–26.

Ruttenberg, K. C. (2013) 'The Global Phosphorus Cycle', in *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, pp. 499–558.

Sell, R. L. (1981) 'Low Temperature Biological Phosphorus Removal', in *Presented at the 54th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation*. Allentown, PA,USA.

Sherman, J. D. (1999) 'Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves.', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. National Academy of Sciences, 96(7), pp. 3471–8.

Szerement, J., Ambro, A., K, K. and Piasek, J. (2014) 'Use of Zeolite in Agriculture and Environmental Protection . a Short Review', pp. 172–177.

Tsamili, V. and Mitraks, M. (2016) 'Comparitive Study OF Phosphate Removal From Waste Using Chemical Precipitation Methods.', Department of Chemical Engineering, Aristotile University of Thessaloniki.

Vaiopoulou, E. and Aivasidis, A. (2008) 'A modified UCT method for biological nutrient removal: Configuration and performance', *Chemosphere*, 72(7), pp. 1062–1068.

Valsami-Jones, E. (2004) 'Phosphorus in environmental technology: Principles and Applications'. IWA Publishing, 20, pp. 496–505.

Ventosa i Capell, B. (2015) *Simultaneous ammonium and phosphate removal by metal inorganic salt modification of natural zeolite*. Universitat Politècnica de Catalunya.

Wang, S. and Peng, Y. (2010) 'Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment', *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp. 11–24.

Ward, R. L. and McKague, H. L. (1994) 'Clinoptilolite and Heulandite Structural Differences as Revealed by Multinuclear Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', *The Journal of Physical Chemistry*, 98(4), pp. 1232–1237.

Yilmaz, B. and Muller, U. (2009) 'Catalytic applications of zeolites in chemical industry',

Topics in Catalysis, 52(6–7), pp. 888–895.

Zamparas, M. G. (2015) *Development of physicochemical methods for restoring eutrophic water bodies.* University of Patras.