



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ 1: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών

Διπλωματική εργασία

Θεόδωρος Μποτσάκος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Αικ. Ι. Χαραλάμπους

Αθήνα 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος εικόνων	iii
Κατάλογος διαγραμμάτων	iv
Κατάλογος πινάκων.....	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vi
ABSTRACT	viii
1 Θεωρητικό μέρος	1
1.1 Φώσφορος.....	1
1.1.1 Γενικά στοιχεία για το φώσφορο, ο φώσφορος στο περιβάλλον.....	1
1.1.2 Χρήσεις Φωσφόρου	6
1.1.3 Κίνδυνος εξάντλησης αποθεμάτων φωσφορικών ορυκτών	9
1.1.4 Σχέση φωσφόρου και ρύπανσης των υδάτων	12
1.1.5 Συμβατικές και εναλλακτικές πηγές φωσφόρου	13
1.2 Απομάκρυνση ανιόντων από φυσικά ορυκτά.....	24
1.2.1 Δομή, ιδιότητες και χρήσεις ζεόλιθου	24
1.2.2 Κλινοπτιλόλιθος $(Ca, Mg, Na, K)_6 (Al_6 Si_{30} O_{72}) 20H_2O$	30
1.2.3 Βερμικουλίτης	32
1.2.4 Μέθοδοι τροποποίησης φυσικών ορυκτών.....	34
1.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών	40
2 Πειραματικό πρωτόκολλο	42
2.1 Υλικά και μέθοδοι.....	43
2.2 Τροποποίηση ορυκτών.....	48
2.3 Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων.....	50
2.3.1 1 ^ο πειραματικός κύκλος: Εξαγωγή μοντέλου κινητικής (πειράματα απομάκρυνσης 1 & 2).....	50
2.3.2 2 ^ο πειραματικό κύκλος: Επίδραση του pH στην προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων (πειράματα απομάκρυνσης 3 & 4).....	53
2.3.3 3 ^ο πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης φωσφορικών στην προσρόφησή τους από τροποποιημένο ζεόλιθο (πείραμα απομάκρυνσης 5)	53
2.3.4 4 ^ο πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων (πείραμα απομάκρυνσης 6).....	54

2.4	Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων.....	55
2.4.1	5 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων (απιονισμένο νερό, KCl, NaCl) στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο. (πειράματα εκρόφησης 1, 2 & 3).....	55
2.4.2	6 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση του pH στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο.(πειράματα10&11).....	56
3	Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων	58
3.1	Μέτρηση TOC	58
3.2	1 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Μελέτη κινητικής.....	58
3.2.1	Μπεντονίτης.....	59
3.2.2	Ζεόλιθος	60
3.3	2 ^{ος} πειραματικό κύκλος: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση φωσφορικών	63
3.3.1	Μπεντονίτης.....	63
3.3.2	Ζεόλιθος	65
3.3.3	Επιλογή ορυκτού	71
3.4	3 ^{ος} πειραματικό κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης φωσφορικών στην απομάκρυνσή τους από τροποποιημένο ζεόλιθο	71
3.5	4 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων	74
3.6	5 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο.	77
3.7	6 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση του pH στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο.....	81
4	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	86
5	Βιβλιογραφία	90

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Μορφολογία και χημική σύσταση φωσφορικών ορυκτών (ανάκτηση από http://www.geo.auth.gr/106/lessons/lesson_classif_mineral.pdf).....	2
Εικόνα 2: Ο κύκλος του φωσφόρου	6
Εικόνα 3: Πηγές φωσφορικών λιπασμάτων (ανάκτηση από http://phosphorusfutures.net/the-phosphorus-challenge/the-story-of-phosphorus-8-reasons-why-we-need-to-rethink-the-management-of-phosphorus-resources-in-the-global-food-system/)	10
Εικόνα 4: Παγκόσμια κατανάλωση φωσφόρου για το έτος 2016 (ανάκτηση από https://www.ihs.com/products/phosphorus-chemical-economics-handbook.html)	11
Εικόνα 5: Παγκόσμια παραγωγή πετρωμάτων φωσφάτων για το έτος 2016 (ανάκτηση από http://www.stonegateagricom.com/s/SupplyReserves.asp)	11
Εικόνα 6: Ανάκτηση φωσφόρου από τεφρα λυματολάσσης. a) σιλό λυματολάσσης, b) ξηραντήρας, c) κλίβανος-φούρνος ρευστοποιημένης κλίνης, d) εναλλάκτης θερμότητας, e) φίλτρα, f) αντιδραστήρας επεξεργασίας καυσαερίων (exhaustgas), g) καμινάδα, h) σιλό τέφρας, i) σιλό ιπτάμενη τέφρας, j) αντιδραστήρας ανάκτησης φωσφόρου, k) εγκατάσταση για την επεξεργασία στερεών υπολειμμάτων(Lietal., 2015,Nakakuboetal., 2012 · Garrido-Baserbaetal., 2014,Cordelletal., 2011)	19
Εικόνα 7: Ορυκτό ζεόλιθος (ανάκτηση από https://zeolife.gr/tag/petrota/).....	25
Εικόνα 8: Τετράεδρα πυριτίου (ανάκτηση από http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page10).....	26
Εικόνα 9: Βασικές δομές του ζεόλιθου (ανάκτηση από http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html)	27
Εικόνα 10: Κυψελωτή δομή ζεόλιθου (ανάκτηση από http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite-)	27
Εικόνα 11: Δομή Mg-Βερμικουλίτη	33
Εικόνα 12: Σχηματισμός μονομοριακού στρώματος (ανάκτηση από https://www.researchgate.net/figure/293194327_fig3_Figure-3-Mechanism-of-interaction-between-HDTMA-with-the-surface-of-resorcinarene-I)	35
Εικόνα 13: Προσρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων, κατιόντων και ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο (ανάκτηση από https://www.google.com/patents/US7311839).....	37
Εικόνα 14: Ορυκτά μπεντονίτης και ζεόλιθος (προσωπικό αρχείο)	44
Εικόνα 15: Ξηραντήρας (πηγή: προσωπικό αρχείο)	45
Εικόνα 16: Φούρνος Carbolitetης Hellamco (πηγή: προσωπικό αρχείο)	46
Εικόνα 17: Φωτόμετρο SpectroquantNOVA 60 της Merck (πηγή: προσωπικό αρχείο)	47
Εικόνα 18: Τροποποίηση ζεόλιθου με HDTMA-Br (πηγή: προσωπικό αρχείο)	49
Εικόνα 19: Τροποποίηση μπεντονίτη με HDTMA-Br (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	49
Εικόνα 20: Φυγόκεντρος (πηγή: προσωπικό αρχείο)	52
Εικόνα 21: Τροποποιημένος ζεόλιθος και τροποποιημένος ζεόλιθος που έχει προσροφήσει φωσφορικά (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	55
Εικόνα 22: Μορφές των φωσφορικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH (ανάκτηση από http://enacademic.com/dic.nsf/enwiki/14394).....	68

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του pH για $t=1h$ και $t=2,5h$	65
Διάγραμμα 2: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH για $t=1h$ και $t=2,5h$	67
Διάγραμμα 3: Προσοφθητική ικανότητα των ορυκτών μπεντονίτη και ζεόλιθο συναρτήσει του pH για $t=2,5 h$	70
Διάγραμμα 4: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφορικών σε $t=2,5h$ με $pH=11$	72
Διάγραμμα 5: Ικανότητα προσρόφησης τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφορικών για $t=2,5 h$ και $pH=11$	73
Διάγραμμα 6: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου σε $t=2,5h$	75
Διάγραμμα 7: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης $NaCl$	78
Διάγραμμα 8: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης KCl	79
Διάγραμμα 9: Εκρόφηση φωσφορικών με KCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH	82
Διάγραμμα 10: Εκρόφηση φωσφορικών με KCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH	82
Διάγραμμα 11: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH. 84	
Διάγραμμα 12: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH. 84	

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Βασικές Ιδιότητες ζεόλιθων	28
Πίνακας 2: Επισκόπηση μελετών απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών	40
Πίνακας 3: Σύνοψη βασικών παραμέτρων των πειραμάτων απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών	42
Πίνακας 4: Σύνοψη βασικών παραμέτρων των πειραμάτων εκρόφησης φωσφορικών ανιόντων από τα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά.	43
Πίνακας 5: Βέλτιστες συνθήκες τροποποίησης των υπό εξέταση ορυκτών	48
Πίνακας 6: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του χρόνου t για $pH=7$	60
Πίνακας 7: απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του χρόνου t για $pH=11$	60
Πίνακας 8: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του pH σε $t=1h$ για $pH=7$	63
Πίνακας 9: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του pH σε $t=2,5h$ για $pH=7$	64

Πίνακας 10: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH σε t=1h	65
Πίνακας 11: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH σε t=2,5h	66
Πίνακας 12: Ικανότητα προσρόφησης των ορυκτών μπεντονίτη και ζεόλιθο συναρτήσει του pH	69
Πίνακας 13: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφορικών σε t=2,5h για pH=11.....	72
Πίνακας 15: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου σε t=2,5h	74
Πίνακας 16: Ικανότητα προσρόφησης τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει της συγκέντρωσής του	75
Πίνακας 17: Αρχική συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα, συγκεντρώσεις φωσφορικών ανιόντων στο διάλυμα μετά από 2,5 ώρες ανάδευση για τα λίτρα Α,Β,Γ και μάζες προσροφημένων φωσφορικών ανιόντων από τον τροποποιημένο ζεόλιθο των λίτρων Α,Β,Γ	77
Πίνακας 18: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης NaCl.....	78
Πίνακας 19: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης KCl	79
Πίνακας 20: Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο για εκροφητικό μέσο απιονισμένο νερό.....	80
Πίνακας 21: Εκρόφηση φωσφορικών με KCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH	81
Πίνακας 22: Εκρόφηση φωσφορικών με NaCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH	83

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών.

Η αύξηση του πληθυσμού της γης και η επακόλουθη αύξηση της ανάγκης της ανθρωπότητας σε τρόφιμα, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας που παρατηρείται με το πέρασμα των χρόνων, υποδεικνύουν την ανάγκη για διαθεσιμότητα ολοένα και μεγαλύτερης ποσότητας φωσφόρου. Παράλληλα ο φώσφορος αναγνωρίζεται τα τελευταία χρόνια ως μία κρίσιμη πρώτη ύλη, καθώς η εξόρυξή του εμφανίζει μεγάλο οικονομικό ρίσκο. Στα υδατικά διαλύματα ο φώσφορος εμφανίζεται με τέσσερις διαφορετικές μορφές, ανάλογα με το pH του διαλύματος. Οι μορφές αυτές είναι το τρισθενές ανιόν, PO_4^{3-} , το δισθενές ανιόν, HPO_4^{2-} , το φωσφορικό ιόν, H_2PO_4^- , και το φωσφορικό οξύ, H_3PO_4 .

Στην παρούσα εργασία η ικανότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων μελετήθηκε για δύο ορυκτά: τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, ανάλογη με αυτή που συναντάται σε διάφορα ρεύματα υγρών αποβλήτων. Τα ορυκτά τροποποιήθηκαν οργανικά με την κατιονική επιφανειοδραστική ουσία HDTMA-Br. Πιο συγκεκριμένα, ερευνήθηκε για τα ορυκτά ζεόλιθο και μπεντονίτη η κινητική προσρόφησης φωσφορικών ιόντων και η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του pH (2-12 για το ζεόλιθο, 2-10 για τον μπεντονίτη). Στη συνέχεια μελετήθηκε η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων (5-100 mg/l) και της συγκέντρωσης ορυκτού (1-50 g/l).

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η ικανότητα εκρόφησης φωσφορικών ιόντων από τα παραπάνω ορυκτά. Τα εκροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το χλωριούχο κάλιο (KCl) το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και το απιονισμένο νερό. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων (0,1-3 M) για pH=9 (pH που προέκυπτε χωρίς ρύθμιση) και της τιμής του pH (6-12) στην απόδοση της εκρόφησης για συγκέντρωση των αλάτων στο διάλυμα 3M.

Η μελέτη της κινητικής απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα με τα ορυκτά ζεόλιθο και μπεντονίτη έδειξε ότι η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων έχει ολοκληρωθεί πρακτικά μετά την πάροδο 2ωρών ανάδευσης του διαλύματος. Η βέλτιστη τιμή pH προσρόφησης βρέθηκε 11 για τον ζεόλιθο και 7 για τον μπεντονίτη. Η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από μπεντονίτη εμφανίστηκε τόσο χαμηλή ώστε η διαδικασία ρόφησης φωσφορικών και η μετέπειτα εκρόφησή τους να κρίνεται πρακτικά ασύμφορη. Για τον λόγο αυτό στους ακόλουθους πειραματικούς κύκλους μελετήθηκε μόνο ο ζεόλιθος.

Η μελέτη της παραμέτρου της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο έδειξε ότι για συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων έως και 50 mg/LPO₄⁻ παρατηρείται το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης. Για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την προαναφερθείσα το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σε μεγάλο βαθμό. Η εξέταση της επίδρασης της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης.

Σχετικά με την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων διαλυμάτων KCl, NaCl, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσής των εκροφητικών μέσων οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού εκρόφησης φωσφορικών ιόντων. Από τα διάφορα διαλύματα των δύο αλάτων που μελετήθηκαν, το διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3M εμφάνισε την μεγαλύτερη εκρόφηση με ποσοστό 63%. Η μελέτη της επίδρασης του pH στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων με εκροφητικά μέσα KCl και NaCl έδειξε ότι το βέλτιστο pH εκρόφησης είναι 6 και για τα δύο εκροφητικά μέσα. Από τα διάφορα διαλύματα των δύο αλάτων που μελετήθηκαν το διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3M εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα εκρόφησης στο pH=6 με ποσοστό εκρόφησης 91,0 %. Αντίθετα η χρήση του απιονισμένου νερού ως εκροφητικού μέσου κρίθηκε μη ικανοποιητική.

Συμπερασματικά διαπιστώνεται ότι ο οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Επίσης διαπιστώνεται ότι είναι δυνατή η εκρόφηση φωσφορικών ιόντων με χρήση εκροφητικών μέσων όπως διαλύματα αλάτων KCl και NaCl. Από την παρούσα διπλωματική εργασία αναδύεται η ανάγκη για έρευνα που αφορά στην αναγέννηση του ζεόλιθου που έχει χρησιμοποιηθεί για να απομακρύνει φωσφορικά ιόντα. Αν είναι δυνατή η αναγέννηση θα πρέπει επίσης να μελετηθεί ο αριθμός των κύκλων αναγέννησης του ζεόλιθου. Τέλος, αξιοποιώντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία, κρίνεται χρήσιμο να πραγματοποιηθεί έρευνα για την απόδοση της απομάκρυνσης φωσφορικών από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο σε διαλύματα παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και σε πραγματικές ροές αποβλήτων.

ABSTRACT

In the present diploma thesis the possibility of phosphate removal from liquid waste was studied using organic modified minerals.

The increase in the Earth's population and the consequent increase in humanity's need for food, coupled with the growth of industrial activity over the years, indicate the need for an increasing amount of phosphorus. At the same time, phosphorus has been recognized in recent years as a crucial raw material, as its mining has a great economic risk. Phosphorus in aqueous solutions occurs in four different forms depending on pH. These forms are trivalent anion, PO_4^{3-} , bivalent anion, HPO_4^{2-} , phosphate ion, H_2PO_4^- , and phosphoric acid, H_3PO_4 .

Phosphate removal capacity was studied for two minerals: zeolite and bentonite. To conduct the experiments, aqueous solutions with phosphate ions were used with concentration similar to those found in various streams of waste waters.

At first the two minerals were organically modified with the cationic surfactant HDTMA-Br. In particular, a series of experiments on batch reactors examining the following a) phosphate ion adsorption kinetics, b) effect of pH in phosphorus ion adsorption (2-12 for zeolite, 2-10 for bentonite). c) the initial concentration of phosphate ions (5-100 mg/l) and, d) the concentration of the modified minerals (1-50 g/l).

The ability to desorb phosphate ions from the above minerals was then investigated using deionized water and KCl, NaCl solutions. In particular, the effect of the solution concentration of the adsorbents (0.1-3 M) and the pH value (6-12) were studied.

The study of phosphate ion removal kinetics from aqueous solution with mineral zeolite and bentonite showed that phosphate ions removal was practically completed after two hours of stirring. The optimal adsorption pH was 11 for zeolite and 7 for bentonite. Bentonite showed low phosphate adsorption process and subsequent desorption was considered practically unprofitable. For this reason, only Zeolite was studied in the remaining experimental cycles.

The effect of the phosphate ion solutions concentration in phosphate ions adsorption from zeolite showed that for phosphate concentrations up to 50 mg /l PO_4^{3-} a constant rate of removal was observed. For concentrations greater than the aforementioned, the removal rate decreases considerably. Examination of the effect of zeolite concentration on phosphate adsorption showed that increasing the concentration of zeolite resulted in an increase in the rate of adsorption. The examination of the effect of the concentration of desorbents KCl, NaCl showed that increasing their concentration leads to an increase in the desorption rate of phosphates. The study of the effect of pH on the desorption of phosphate with desorbents KCl and NaCl showed that the optimal desorption pH is 6 for both desorbents. Among the tow salts

NaCl showed better desorption results at a pH value of 6 reaching the percentage of 91.1%. On the contrary, the use of deionized water as a desiccant was considered unsatisfactory.

In conclusion, organic modified zeolite can be used to remove phosphate ions from aqueous solutions. It is also found that desorption of phosphates with desorbent salts solutions such as KCl and NaCl is possible. From this work emerges the need for research on the regeneration of zeolite after removal of the phosphate ions. If regeneration is possible, the number of regeneration cycles of the zeolite should also be studied. Finally, research has to be carried out in order to determine the adsorption of phosphates from organically modified zeolite into actual waste streams and solution with competing ions.

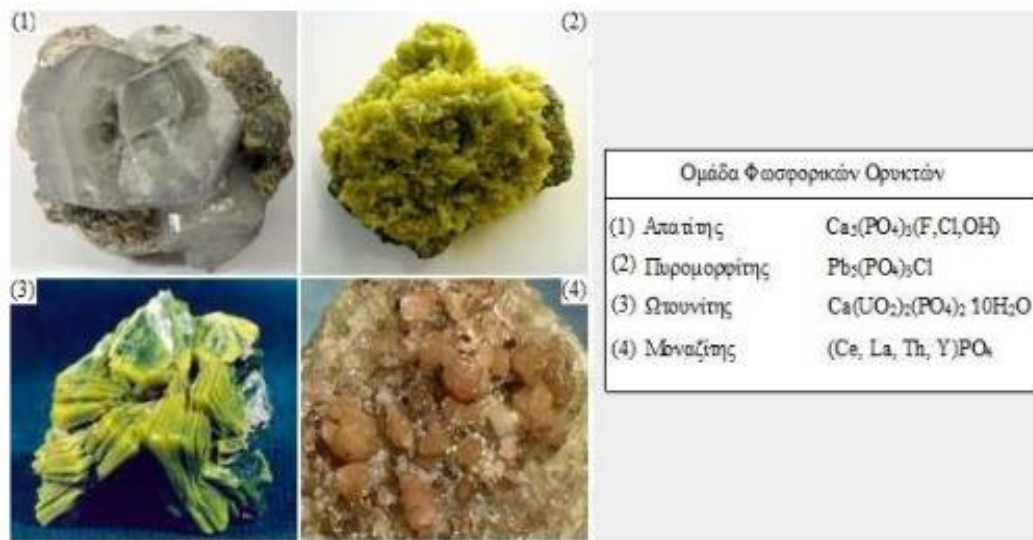
1 Θεωρητικό μέρος

1.1 Φώσφορος

1.1.1 Γενικά στοιχεία για το φώσφορο, ο φώσφορος στο περιβάλλον

Ο φώσφορος (P) είναι το ενδέκατο σε αφθονία στοιχείο στον φλοιό της Γης. Έχει ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97. Ανακαλύφθηκε το 1669 από τον Γερμανό αλχημιστή Henning Brand στην αναζήτησή του για την φιλοσοφική λίθο. Αυτό που βρήκε ήταν μία λευκή ουσία, η οποία είχε την ιδιότητα να εκπέμπει φως στο σκοτάδι, αλλά μπορούσε επίσης να αναφλεγεί αυθόρμητα στον αέρα (Le Corre et al 2009). Η φωτοβολία του φωσφόρου, η οποία αποτελούσε μυστήριο για μεγάλο διάστημα, είναι αποτέλεσμα χημειοφωταύγειας διεγερμένων μοριακών προϊόντων της χημικής αντίδρασης μεταξύ φωσφόρου και οξυγόνου. Το όνομά του στην αρχαία Ελλάδα είχε δοθεί στον πλανήτη της Αφροδίτης και προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «φως» και «φέρω» (Benitez-Nelson 2000).

Η σημασία του P ως θρεπτικό συστατικό δεν ήταν γνωστή έως τα μέσα του 18^{ου} αιώνα. Λίγο αργότερα, αναπτύχθηκε μία τεχνική για την παραγωγή και την εισαγωγή του P ως διαλυτού λιπάσματος στα εδάφη με την προσθήκη H₂SO₄. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Αποτέλεσμα των εφαρμογών αυτών ήταν η εντατικοποίηση της έρευνας γύρω από τους φωσφορίτες (εικόνα 1) σε παγκόσμια κλίμακα, από την Αλγερία μέχρι τις Η.Π.Α. Φωσφορίτες ή πετρώματα φωσφάτων καλούνται τα ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν μεγάλο ποσοστό ορυκτών φωσφορικών αλάτων («φωσφάτων»). Χαρακτηριστικά φωσφορικά ορυκτά είναι ο απατίτης, ο ωτουνίτης, ο μοναζίτης και ο πυρομορφίτης. Στην θαλάσσια περιοχή, η πρώτη ανακάλυψη κοιτασμάτων φωσφόρου έγινε κατά την διάρκεια ωκεανογραφικών ερευνών του H.M.S. Challenger (1873-1876). (Benitez-Nelson 2000).



Εικόνα 1: Μορφολογία και χημική σύσταση φωσφορικών ορυκτών (ανάκτηση από http://www.geo.auth.gr/106/lessons/lesson_classif_mineral.pdf)

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο ρόλος του P στην μεταφορά ενέργειας στα έμβια όντα, ο οποίος μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα δεν ήταν γνωστός. Η ανακάλυψη της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) τη δεκαετία του 1930 έφερε επανάσταση στην κατανόηση του κυτταρικού μεταβολισμού της ενέργειας. Μέχρι το 1940, η επικρατούσα αντίληψη ήταν ότι οι φωσφορικοί εστέρες είναι το συστατικό κλειδί των κυττάρων. Η ανακάλυψη της μοριακής δομής του DNA από τους Watson και Crick το 1963 επιβεβαίωσε την σημασία του P στην ανάπτυξη και την εξέλιξη όλων των οργανισμών. Τις τελευταίες δεκαετίες, συνεχίστηκαν έρευνες μεγάλης έκτασης για την ανάδειξη της σημασίας του P σε ένα ευρύ φάσμα μεταβολικών διαδικασιών.

Είδη φωσφόρου

Ο φώσφορος απαντάται με πολλές διαφορετικές μορφές. Από αυτές οι κυριότερες είναι ο μεταλλικός φώσφορος, ο ερυθρός φώσφορος, ο πορφυρός φώσφορος και ο λευκός φώσφορος. Οι παραπάνω μορφές διαφέρουν μεταξύ τους τόσο στις χημικές όσο και στις φυσικές ιδιότητες. Οι υπόλοιπες μορφές του φωσφόρου μπορούν να θεωρηθούν παραλλαγές των μορφών φωσφόρου που προαναφέρθηκαν. Ο **λευκός φώσφορος**, όπως προΐδεάζει και το όνομά του, έχει χρώμα λευκό και όταν εκτίθεται στον ήλιο καθίσταται κίτρινος. Η μορφή αυτή λαμβάνεται στην συνήθη παρασκευή του φωσφόρου και διακρίνεται στους τύπους **α** και **β** (Simon, A et al., 1997).

Ο λευκός φώσφορος **τύπου α** έχει ειδικό βάρος 1,83, σημείο τήξης 44,1 °C και σημείο ζέσεως 287 °C. Είναι σώμα μαλακό και δύναται να κοπεί με μαχαίρι. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 5°C παρουσιάζει κρυσταλλική δομή και είναι στιλπνός. Είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό (ένα προς 300.000 μέρη νερού), ενώ είναι ευδιάλυτος παρουσία οργανικών διαλυτών και κυρίως σε διθειάνθρακα σε αναλογία 9:1. Κατά την εξάτμιση διθειανθρακικών διαλυμάτων του φωσφόρου τύπου α, λαμβάνεται φώσφορος σε κρυσταλλική δομή (ρομβικά δεκάεδρα).

Ο λευκός φώσφορος **τύπου β** λαμβάνεται μέσω ψύξεως του φωσφόρου α τύπου στους -77°C ή μέσω της επιβολής πίεσης 12.000 atm. Με τους παραπάνω τρόπους ο φώσφορος κρυσταλλοποιείται στο εξαγωνικό σύστημα. (Simon, A et al., 1997).

Ο **ερυθρός φώσφορος** είναι μικροκρυσταλλικό στερεό ερυθροειδούς χρώματος με ειδικό βάρος 2,1, σημείο τήξεως 500-600 °C. Η μορφή αυτή λαμβάνεται με πύρωση του λευκού φωσφόρου για λίγες ώρες στους 240 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα (άζωτο). Η θερμοκρασία μετατροπής βρίσκεται μεταξύ 230-250 °C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες το παραπάνω φαινόμενο καθίσταται αντιστρεπτό. Οι ατμοί από τον ερυθρό φώσφορο, κατόπιν ψύξης, μετατρέπονται σε λευκό φώσφορο. Η αντίδραση μετατροπής του λευκού φωσφόρου σε ερυθρό είναι εξώθερμη με έκλυση θερμότητας 3,7 kcal/g (Greenwood, N. Et al., 1984).

Ο **πορφυρός φώσφορος** λαμβάνεται σε μορφή άμορφης πορφυρής σκόνης. Έχει ειδικό βάρος 1,87. Είναι πιο δραστικός από τον ερυθρό φώσφορο και σε αντίθεση με τον λευκό, οξειδώνεται βραδύτερα στον αέρα χωρίς να παρουσιάζει τοξικές ιδιότητες. Είναι διαλυτός σε αλκάλια με έκλυση φωσφίνης. Στα μόρια του πορφυρού φωσφόρου αποδίδεται ο τύπος P₂ (Berger, L. I., 1996).

Ο **μεταλλικός φώσφορος** ή αλλιώς μέλας φώσφορος εμφανίζει δύο μορφές: **α και β**. Ο μεταλλικός φώσφορος **τύπου α** λαμβάνεται κατόπιν θέρμανσης του ερυθρού σε θερμοκρασία 530 °C ή με διάλυση λευκού σε Pb στους 400 °C σε κλειστό σωλήνα μετά την κρυστάλλωση του μίγματος διάλυσης του μολύβδου σε αραιό νιτρικό οξύ. Έχει κρυσταλλική μορφή σχηματίζοντας ρομβοεδρικούς και μονοκλινικούς κρυστάλλους. Έχει ειδικό βάρος 2,32. Είναι ηλεκτρομονωτικό και δεν οξειδώνεται κατά την εξάχνωσή του.

Ο μεταλλικός φώσφορος τύπου β λαμβάνεται από τον λευκό μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία 200 °C και πίεση 12.000 atm. Έχει κρυσταλλική δομή, ειδικό βάρος 2,7 και σημείο τήξεως 587,5 °C. Έχει πολύ σταθερή μορφή και δεν αναφλέγεται στον αέρα ενώ είναι και καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. (Berger, L. I., 1996).

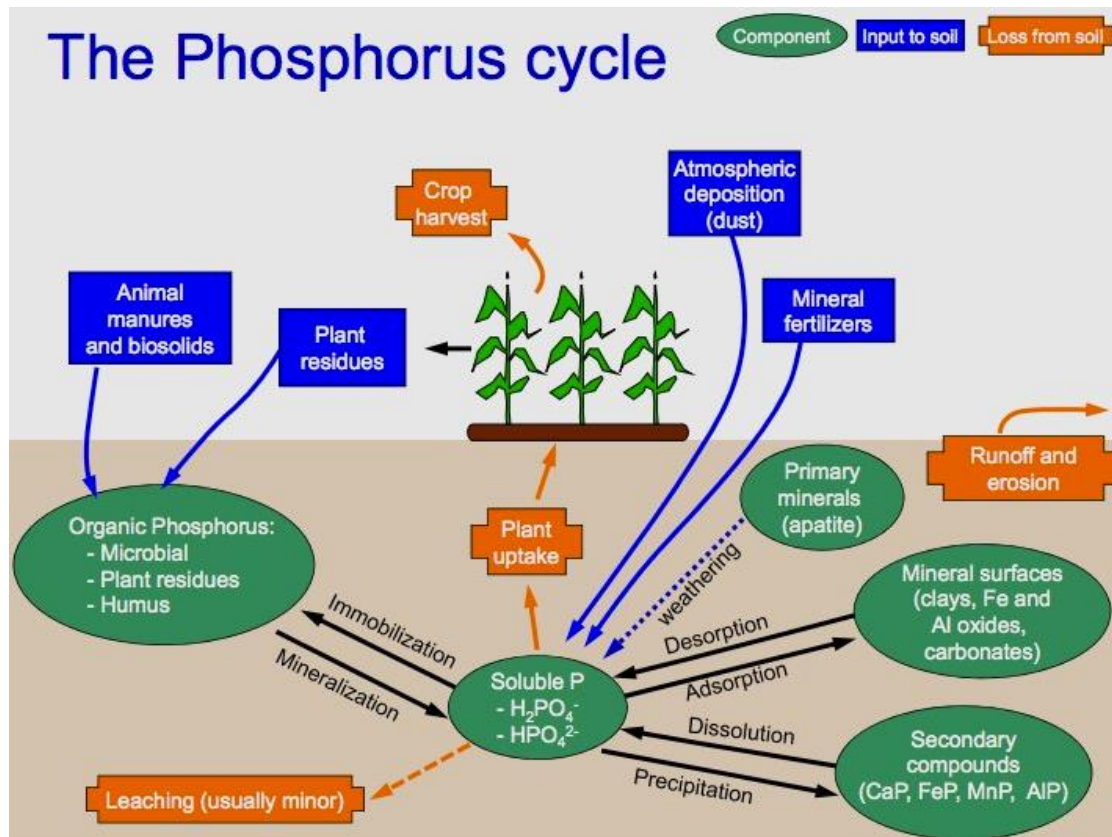
Κύκλος Φωσφόρου

Ο φωσφόρος εμφανίζεται ως επί το πλείστον στη μορφή ορθοφωσφορικού ιόντος $(PO_4)^{3-}$, ένωση που αποτελείται από ένα άτομο P και 4 άτομα οξυγόνου. Στην χέρσο, τα μεγαλύτερα ποσά φωσφόρου βρίσκονται σε πετρώματα και ορυκτά. Ο κύκλος του φωσφόρου είναι ο βιογεωχημικός κύκλος που περιγράφει την κίνηση φωσφόρου μέσω της λιθόσφαιρας, της υδρόσφαιρας και της βιόσφαιρας. Σε αντίθεση με πολλούς άλλους βιογεωχημικούς κύκλους, η ατμόσφαιρα δεν παίζει σημαντικό ρόλο στη μετακίνηση του φωσφόρου, επειδή ο φώσφορος και οι ενώσεις με βάση το φώσφορο βρίσκονται σε στερεά μορφή στις συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις. Η παραγωγή αερίου φωσφίνης πραγματοποιείται μόνο σε ειδικές, τοπικές συνθήκες. Ο φωσφόρος με την αποσάθρωση και τη διάβρωση απελευθερώνεται από τα φωσφορούχα πετρώματα και προσλαμβάνεται από τους παραγωγούς, μέσω των οποίων εισέρχεται στη τροφική αλυσίδα. Τα φυτά στη συνέχεια καταναλώνονται από φυτοφάγα ζώα και ο φώσφορος είτε ενσωματώνεται στους ιστούς τους είτε αποβάλλεται. Μετά θάνατον, με την αποσύνθεση ο φώσφορος επιστρέφει στο έδαφος όπου ένα μεγάλο μέρος του μετασχηματίζεται σε αδιάλυτες ενώσεις. Εν συνεχεία λόγω απορροής ένα μικρό μέρος του φωσφόρου οδηγείται πίσω στον ωκεανό. Ο φωσφόρος μεταφέρεται από τη χέρσο στα νερά και αντιστρόφως, ενώ δεν μεσολαβεί ατμοσφαιρική φάση αφού είναι κύκλος ιζηματογενούς τύπου. Σε κάποια τροπικά δάση με κόκκινα λατεριτικά εδάφη (δηλαδή εδάφη πλούσια σε Fe και Al), που έχουν βασικό συστατικό τον καολίνη, η μεγαλύτερη ποσότητα του διαθέσιμου φωσφόρου, προέρχεται από την αποσύνθεση της υπάρχουσας βιομάζας. Με την διάβρωση αυτών των εδαφών, το νερό συμπαρασύρει τον φωσφόρο τους και τον αποθέτει σε ιζηματικά στρώματα, στους βυθούς λιμνών και ποταμών, απομακρύνοντας τον από την ανακύκλωση για εκατομμύρια χρόνια. Ο φωσφόρος συναντάται συχνά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε μικρές ποσότητες στα καλά οξυγονωμένα επιφανειακά νερά των λιμνών, αποτελώντας έτσι, με την ανεπάρκειά του, περιοριστικό παράγοντα για την αύξηση της βιομάζας του οικοσυστήματος. Μια μικρή αύξησή του, αυξάνει την παραγωγή βιομάζας στη λίμνη. Αν όμως καταλήξουν σ' αυτή μεγάλες ποσότητες φωσφορικών

αλάτων λόγω έκπλυσης εδαφών με φωσφορικά λιπάσματα, ή λόγω απόρριψης υγρών αποβλήτων με απορρυπαντικά, μπορεί να υπερπαραχθεί βιομάζα και να οδηγηθεί το λιμναίο οικοσύστημα σε ανισορροπία ευτροφισμού. Αν έχουν παραχθεί και πεθάνει βραχύβιοι, φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί σε μεγάλες ποσότητες, τα βακτήρια που τους αποσυνθέτουν εμφανίζουν συνολικά υψηλή βιολογική απαίτηση οξυγόνου (biological oxygen demand, που συμβολίζεται ως BOD) και στις χειρότερες περιπτώσεις το οξυγόνο μειώνεται κάτω από το επίπεδο που είναι απαραίτητο για τη διαβίωση των ψαριών και άλλων ευαίσθητων υποχρεωτικά αερόβιων οργανισμών.

Οι φωσφορικές ενώσεις κινούνται γρήγορα μέσα στην τροφική αλυσίδα. Ωστόσο, οι διαδικασίες που τις μετακινούν μέσω του εδάφους ή των ωκεανών είναι πολύ αργές, καθιστώντας τον κύκλο του φωσφόρου συνολικά έναν από τους βραδύτερους βιογεωχημικούς κύκλους.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι άνθρωποι έχουν προκαλέσει σημαντικές αλλαγές στον παγκόσμιο κύκλο φωσφόρου μέσω της διακίνησης μεταλλευμάτων φωσφόρου και της χρήσης λιπασμάτων φωσφόρου, καθώς και της διακίνησης τροφίμων από αγροκτήματα σε πόλεις.



Εικόνα 2: Ο κύκλος του φωσφόρου

(Ανάκτηση από: <http://agriculturalinformation4u.com>)

1.1.2 Χρήσεις Φωσφόρου

Λιπάσματα

Ο φωσφόρος αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό των φυτικών οργανισμών και το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του αξιοποιείται για παραγωγή πυκνών φωσφορικών οξέων για γεωργικά λιπάσματα, που περιέχουν από 70% έως 75% P_2O_5 . Η ετήσια ζήτησή του αυξάνεται σχεδόν με τον διπλάσιο ρυθμό σε σχέση με την αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού. Αυτό οδήγησε σε μεγάλη αύξηση της παραγωγής φωσφορικών (PO_4^{3-}) κατά το δεύτερο μισό του 20ου αιώνα. Η τεχνητή φωσφορική λίπανση είναι απαραίτητη επειδή ο φώσφορος είναι απαραίτητος για όλους τους ζώντες οργανισμούς ενώ, ταυτόχρονα, οι φυσικές ενώσεις που φέρουν φώσφορο είναι ως επί το πλείστον αδιάλυτες και απρόσιτες για τα φυτά και ο φυσικός κύκλος του φωσφόρου είναι πολύ αργός. Το λίπασμα είναι συχνά σε μορφή

υπερφωσφορικού ασβεστίου, ένα μείγμα δισόξινου φωσφορικού ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) και διένυδρου θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) το οποίο παράγεται κατά την αντίδραση θεικού οξέος και νερού με φωσφορικό ασβέστιο.

Η επεξεργασία φωσφορικών ορυκτών με θεικό οξύ για την παραγωγή λιπασμάτων είναι τόσο σημαντική για την παγκόσμια οικονομία, ώστε να αποτελεί την κύρια εμπορική χρήση του θεικού οξέος και να απαιτεί το μεγαλύτερο ποσοστό του στοιχειακού θείου που χρησιμοποιείται γενικά στην βιομηχανία (Jessica Elzea Kogel 2006).

Πίνακας1: Οι κυριότερες χρήσεις ενώσεων φωσφόρου

Ευρέως Χρησιμοποιούμενες ενώσεις	Χρήση
<u>$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$</u>	Σκόνη ψησίματος και λιπάσματα
<u>$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>	Πρόσθετα ζωοτροφών, οδοντόκρεμα
<u>H_3PO_4</u>	Παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων
<u>PCl_3</u>	Παραγωγή POCl_3 και παρασιτοκτόνων
<u>POCl_3</u>	Παρασκευή πλαστικοποιητών
<u>P_4S_{10}</u>	Παραγωγή προσθέτων και παρασιτοκτόνων
<u>$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$</u>	Απορρυπαντικά

Οργανοφώσφορος

Ο λευκός φώσφορος χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή οργανοφωσφορικών ενώσεων μέσω ενδιάμεσων χλωριδίων φωσφόρου και δύο σουλφιδίων φωσφόρου, του πεντασουλφιδίου του φωσφόρου και του σεσκυσουλφιδίου του φωσφόρου. Οι οργανοφωσφορικές ενώσεις έχουν πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των πλαστικοποιητών, των επιβραδυντικών φλόγας, των παρασιτοκτόνων, των παραγόντων εκχύλισης και της επεξεργασίας των υδάτων. (Scholz, R. Wet al. (2014))

Μεταλλουργική βιομηχανία

Ο φωσφόρος είναι επίσης ένα σημαντικό συστατικό στην παραγωγή χάλυβα, στην παραγωγή φωσφορούχου χαλκού και σε πολλά άλλα σχετικά προϊόντα. Ο φωσφόρος προστίθεται στον μεταλλικό χαλκό κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τήξης του ώστε να αντιδράσει με το οξυγόνο που υπάρχει ως πρόσμιξη στον χαλκό και να παραχθούν κράματα χαλκού (CuOFP) που περιέχουν φώσφορο. Έτσι λαμβάνονται προϊόντα με υψηλότερη αντοχή σε θραύση από το κανονικό χαλκό. (Joseph R. Davisz (2001).

Σπίρτα

Η ενεργή επιφάνεια των σπέρτων αποτελείται από ένα μείγμα από ερυθρό φώσφορο, κόλλα και γυαλί. Η γυάλινη σκόνη χρησιμοποιείται για να αυξήσει την τριβή.

Τα σπίρτα επινοήθηκαν από τον Charles Sauria το 1830. Τα σπίρτα αυτά έγιναν με κεφαλές λευκού φωσφόρου, μία ένωση που απελευθερώνει οξυγόνο (χλωρικό κάλιο, διοξειδίο του μολύβδου ή μερικές φορές νιτρικό άλας) και μία συνδετική ουσία. Ήταν δηλητηριώδη για τους εργάτες κατά την κατασκευή, ευαίσθητα στις συνθήκες αποθήκευσης, τοξικά και επίφοβα για ανάφλεξη κατά την επαφή με τραχιά επιφάνεια. Η παραγωγή τους απαγορεύτηκε σε πολλές χώρες μεταξύ του 1872 και του 1925. Η διεθνής σύμβαση της Βέρνης που επικυρώθηκε το 1906 απαγόρευσε τη χρήση λευκού φωσφόρου στα σπίρτα.

Κατά συνέπεια, τα σπίρτα όπου μπορούσαν να αναφλεγούν σε όλη τους την επιφάνεια αντικαταστάθηκαν βαθμιαία από «σπίρτα ασφαλείας», όπου ο λευκός φωσφόρος αντικαταστάθηκε από θειούχο φώσφορο (P_4S_3), θείο ή αντιμόνιο φωσφόρου. Τα σπίρτα αυτά είναι δύσκολο να αναφλεγούν σε οποιαδήποτε επιφάνεια εκτός από μια ειδική ταινία. Η ταινία αυτή περιέχει ερυθρό φώσφορο που θερμαίνεται κατά την τριβή, αντιδρά με την ένωση απελευθέρωσης οξυγόνου και αναφλέγει το εύφλεκτο υλικό της κεφαλής.

1.1.3 Κίνδυνος εξάντλησης αποθεμάτων φωσφορικών ορυκτών

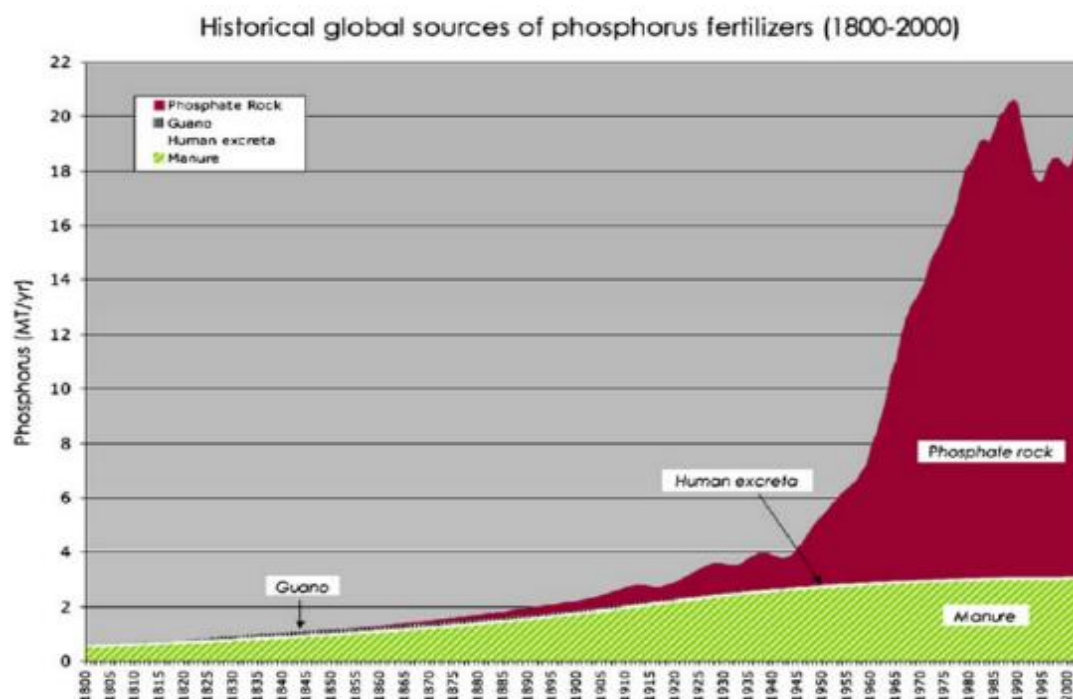
Αποθέματα φωσφόρου – Ο φώσφορος ως πρώτη ύλη κρίσιμης σημασίας

Οι πρώτες ύλες αποτελούν κρίσιμη παράμετρο για την ευρωπαϊκή οικονομία και την ανάπτυξη καθώς και για την εξασφάλιση της βιωσιμότητας. Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί αύξηση της χρήσης πρώτων υλών. Η διασφάλιση αξιόπιστων, βιώσιμων και ανόθευτων πρώτων υλών απασχολεί όλο και περισσότερο τόσο την Ε.Ε. όσο και ολόκληρο τον κόσμο. Στο πλαίσιο αυτό η ευρωπαϊκή επιτροπή Πρωτοβουλίας Πρώτων Υλών (Raw Materials Initiative) προωθήθηκε προκειμένου να δώσει λύσεις σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Στο επίκεντρο των ενεργειών αυτών είναι ο προσδιορισμός των κρίσιμων πρώτων υλών για την οικονομία της ΕΕ. Αυτές οι κρίσιμες πρώτες ύλες έχουν μεγάλη οικονομική σημασία για την ΕΕ λόγω του υψηλού ρίσκου κατά την προμήθειά τους. Η πρώτη ανάλυση κρισιμότητας των πρώτων υλών δημοσιεύτηκε το 2010 από το «Ad-Hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials». Μέσω της ανάλυσης αυτής προέκυψαν 14 κρίσιμες πρώτες ύλες από μία λίστα 41 υποψήφιων μη ενεργειακών και μη γεωργικών πρώτων υλών. Το 2013 που πραγματοποιήθηκε δεύτερη ανάλυση κρισιμότητας των πρώτων υλών ταυτοποιήθηκαν 20 κρίσιμες πρώτες ύλες μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται και τα πετρώματα φωσφάτων (Catinat, M., 2010). Τρίτος κατάλογος δημοσιεύθηκε το 2017 με 27 πρώτες ύλες στις οποίες συμπεριλαμβάνεται και ο φώσφορος

Ο φώσφορος αναγνωρίζεται ολοένα και περισσότερο ως μία πρώτη ύλη κρίσιμης σημασίας για την Ε.Ε.

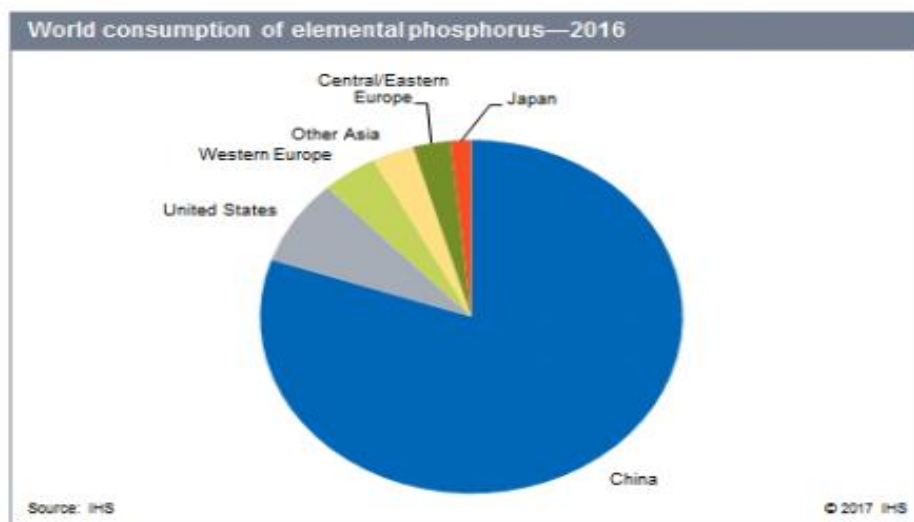
Εκτιμάται ότι στα μέσα του 21ου αιώνα ο πληθυσμός μας θα ανέρχεται σε 9 δισεκατομμύρια, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η παραγωγή των συνολικών τροφίμων θα αυξηθεί κατά 30%. Παράλληλα με τις αυξανόμενες απαιτήσεις για παραγωγή τροφίμων, στις ανεπτυγμένες χώρες, αυξάνεται ολοένα και περισσότερο η βιομηχανική δραστηριότητα. Τα δύο παραπάνω οδηγούν στην αύξηση των αναγκών για φωσφόρο. Επί του παρόντος, το 82% του φωσφόρου που εξορύσσεται χρησιμοποιείται στην γεωργία (εικόνα 2), ενώ το 7% χρησιμοποιείται για την εκτροφή ζώων. Το εναπομείναν 11% χρησιμοποιείται στην βιομηχανία και την ιατρική για την παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, πετρελαιοειδών, απορρυπαντικών και υφασμάτων (BirgitteLilholtSørensen 2015). Σύμφωνα με το

Διεθνές Ινστιτούτο Διαχείρισης Υδάτων, ως το 2050 η παραγωγή του φωσφόρου θα αυξηθεί από 70% έως 100% στις αναπτυσσόμενες χώρες προκειμένου να ικανοποιήσει τις ταχέως αυξανόμενες απαιτήσεις σε φωσφόρο. (Guedes 2014)

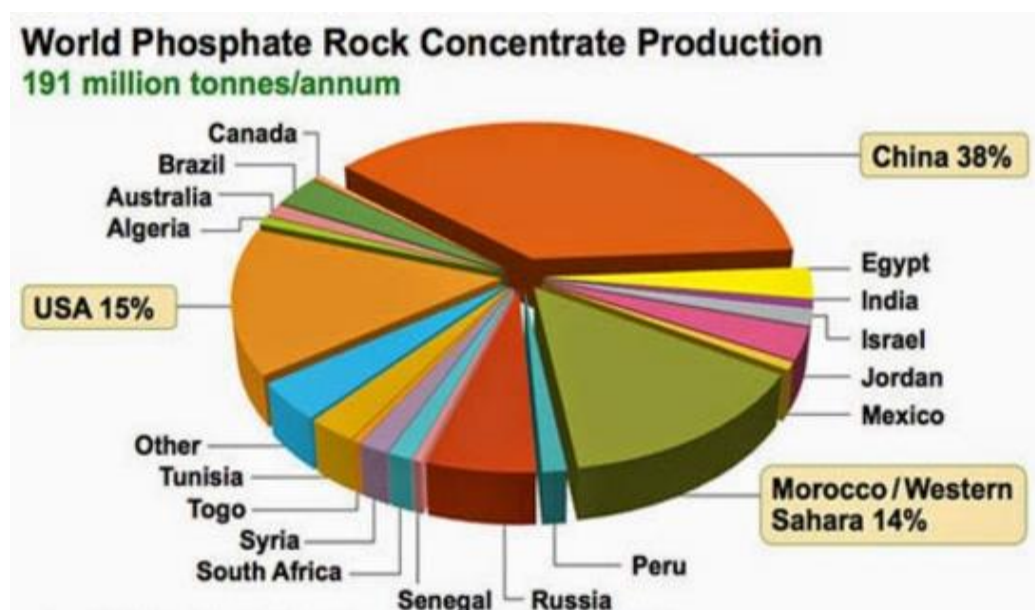


Εικόνα 3: Πηγές φωσφορικών λιπασμάτων (ανάκτηση από <http://phosphorusfutures.net/the-phosphorus-challenge/the-story-of-phosphorus-8-reasons-why-we-need-to-rethink-the-management-of-phosphorus-resources-in-the-global-food-system/>)

Πρέπει να αναφερθεί ότι τα φυσικά κοιτάσματα φωσφόρου δεν είναι ομοιόμορφα κατανομημένα σε ολόκληρη τη Γη. Οι γεωπολιτικές συνθήκες έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην διαθεσιμότητα και την τιμή του φωσφόρου, όχι μόνο στην Ευρώπη αλλά και σε όλο τον πλανήτη. Τα περισσότερα κοιτάσματα φωσφόρου βρίσκονται στο Μαρόκο, τις Η.Π.Α, την Κίνα, την Νότια Αφρική και Ιορδανία. Οι μεγαλύτερες ποσότητες φωσφόρου εξορύσσονται στην Κίνα, οι Η.Π.Α έχουν τα μεγαλύτερα αποθέματα, ενώ η Νότια Αφρική εξάγει την μεγαλύτερη ποσότητα. (εικόνες 3,4) (Sampriti Katakia et al 2016, Birgitte Lilholt Sørensen et al 2015)



Εικόνα 4: Παγκόσμια κατανάλωση φωσφόρου για το έτος 2016 (ανάκτηση από <https://www.ihs.com/products/phosphorus-chemical-economics-handbook.html>)



Εικόνα 5: Παγκόσμια παραγωγή πετρωμάτων φωσφάτων για το έτος 2016 (ανάκτηση από <http://www.stonegateagricom.com/s/SupplyReserves.asp>)

Σχετικά με την πιθανότητα έκλειψης των παγκόσμιων πηγών φωσφόρου, από εκτιμήσεις της περασμένης δεκαετίας προκύπτουν τα εξής: σύμφωνα με αισιόδοξες εκτιμήσεις αναφορικά με τα μεταλλεύματα απατίτη, που αποτελούν τα βασικότερα φωσφορικά αποθέματα, ο φώσφορος επαρκεί για τα επόμενα 200 χρόνια. (Tanand Lagerkvist, 2011). Εντούτοις, πολλοί επιστήμονες υποστηρίζουν ότι τα αποθέματα θα εκλείψουν στα επόμενα 100 με 130 χρόνια (Li et al., 2014). Πρέπει να αναφερθεί,

ωστόσο, ότι οι προβλέψεις που πραγματοποιούνται τα τελευταία χρόνια είναι ολοένα και πιο απαισιόδοξες. Υπάρχουν προβλέψεις που υποστηρίζουν ότι τα αποθέματα φωσφόρου δεν επαρκούν για τα επόμενα 60 χρόνια (Tao and Xia, 2007). Το αδιαμφισβήτητο γεγονός, πάντως, είναι ότι τα αποθέματα φωσφόρου μειώνονται συνεχώς. Επίσης είναι ήδη γνωστό ότι μόνο το 20% του φωσφόρου, που είναι οικονομικό για εξόρυξη, μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση στη γεωργία. Τα υπόλοιπα αποθέματα περιέχουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων, ειδικά καδμίου, ραδιενεργών στοιχείων, όπως ουράνιο και ραδονιόντα οποία τα καθιστούν ακατάλληλα για χρήση στη γεωργία. (Pettersson et al., 2008, Cordell et al., 2009). Παράγοντες όπως η ποιότητα των φυσικών αποθεμάτων, η διαθεσιμότητά τους καθώς και οι γεωπολιτικές συγκυρίες προκαλούν την ταχεία αύξηση των τιμών του φωσφόρου που είναι κατάλληλος για χρήση στη γεωργία. Από το 1950 ως το 2000 η τιμή του έχει δεκαπλασιαστεί. Μόνο το 2007 αυξήθηκαν κατά 200% και τα έτη 2007-2008, σε λιγότερο από 14 μήνες, αυξήθηκαν κατά 700 με 800%. (Tanand Lagerkvist, 2011; Guedes et al., 2014). Αυτός είναι και ο λόγος που το ενδιαφέρον των επιστημόνων οξύνεται τα τελευταία χρόνια γύρω από τις μεθόδους ανάκτησης φωσφόρου.

1.1.4 Σχέση φωσφόρου και ρύπανσης των υδάτων

Η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού της Γης μαζί με την τεχνολογική ανάπτυξη και την άνοδο του βιοτικού επιπέδου είχαν ως αποτέλεσμα την εξάντληση των φυσικών πόρων λόγω αλόγιστης εκμετάλλευσης και την υποβάθμισή τους μέσω της αύξησης των ρύπων οι οποίοι ανατρέπουν τις φυσικές ισορροπίες και οδηγούν στην καταστροφή ή στη μείωση της δυνατότητας των φυσικών πόρων να καλύψουν τις ανάγκες του ανθρώπου. Ο φώσφορος είναι ένα σημαντικό στοιχείο, το οποίο συμβάλλει σε σημαντικό βαθμό στην γεωργική και βιομηχανική ανάπτυξη. Ωστόσο, η απελευθέρωσή του σε επιφανειακές υδάτινες μάζες μέσω γεωργικών απορροών και υδατικών αποβλήτων, σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων συμβάλλει στην υπέρμετρη ανάπτυξη άλγης (φωτοσυνθετικοί οργανισμοί) και φυκών. Το φαινόμενο αυτό καλείται ευτροφισμός.

Η ανάπτυξη των ειδών αυτών είναι δυνατόν να φθάσει και μέχρι την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του νερού, προκαλώντας μείωση του διαθέσιμου φωτός στην υδάτινη στήλη μεταξύ επιφάνειας και πυθμένα. Απουσία επαρκούς φωτός οι οργανισμοί στον πυθμένα θανατώνονται, προσφέροντας ακόμη μεγαλύτερη ποσότητα τροφής σε άλλα βακτήρια, που συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Με την αύξηση των βακτηρίων που αποικοδομούν το οργανικό φορτίο αυξάνεται δραματικά η κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου, με αποτέλεσμα την διαμόρφωση ανοξικών συνθηκών για τους μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Τα ψάρια είναι οι πρώτοι οργανισμοί που θανατώνονται ενώ ακολουθούν και τα βακτήρια δημιουργώντας σταδιακά ένα νεκρό οικοσύστημα. Ο ευτροφισμός είναι από τα σοβαρότερα προβλήματα σε παγκόσμιο επίπεδο που αντιμετωπίζει η οικολογία των υδάτων. Ο περιορισμός των επιπτώσεων του ευτροφισμού με την μείωση συγκέντρωσης των θρεπτικών συστατικών οδήγησε στη θέσπιση νομοθεσίας, όπως η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (91/271/ΕΟΚ) για την διαχείριση των αστικών υδατικών αποβλήτων, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνεται και η απομάκρυνση του φωσφόρου από τα αστικά και βιομηχανικά υδατικά απόβλητα. (Le Corre et al2009, Burke 2004)

1.1.5 Συμβατικές και εναλλακτικές πηγές φωσφόρου

1.1.5.1 Συμβατικές πηγές φωσφόρου

Ο φώσφορος δεν εμφανίζεται ελεύθερος στη φύση αλλά μόνο σε ενώσεις με άλλα στοιχεία. Το βασικότερο ορυκτό του είναι ο απατίτης ο οποίος αποτελείται από φωσφορικό ασβέστιο συγκρυσταλλωμένο με χλωριούχο (χλωραπατίτης) ή φθοριούχο ασβέστιο. Ο φωσφορίτης προκύπτει ως προϊόν αποσάθρωσης του απατίτη. Άλλα ορυκτά που περιέχουν φώσφορο είναι επίσης ο μοναζίτης (φωσφορικό άλας μετάλλων σπάνιων γαιών) και ο βιβιανίτης (φωσφορικός δισθενής σίδηρος). Ο φώσφορος αποτελεί βασικό συστατικό των ζωικών και φυτικών κυττάρων. Εμφανίζεται κυρίως στα οστά, στα ούρα, τα νεύρα στους μυς, στον εγκέφαλο στον νωτιαίο μυελό, στα αυγά και στους σπόρους. Η πιο συνηθισμένη μορφή με την οποία απαντάται στον οργανισμό είναι η λεκιθίνη (μικτός οργανικός εστέρας φωσφορικού οξέος και γλυκερίνης). Κατά τον μεταβολισμό οι λεκιθίνες διασπώνται και το φωσφορικό οξύ αποβάλλεται δια των νεφρών μαζί με τα ούρα. Το στοιχείο αυτό θεωρείται αναγκαίο για την ανάπτυξη του οργανισμού και πρέπει οι απώλειές του να

αναπληρώνονται με λήψη φωσφορούχων τροφών. Τα φυτά λαμβάνουν το στοιχείο του φωσφόρου μέσω του εδάφους σε μορφή φωσφορικού ασβεστίου το οποίο είναι ευδιάλυτο στο νερό. Οι υπόλοιποι ζωντανοί οργανισμοί εξασφαλίζουν τον φώσφορο που τους είναι απαραίτητος μέσα από τροφές όπως τα γαλακτοκομικά προϊόντα, το κρέας, τα ψάρια, τα οστρακοειδή και διάφορους σπόρους (φασόλια, μπιζέλια, δημητριακά, καρύδια). Στα οστά ο φώσφορος βρίσκεται σε αναλογία 12% ως φωσφορικό ασβέστιο.

1.1.5.2 Μη συμβατικές πηγές φωσφόρου-τεχνολογίες ανάκτησης

Ο φώσφορος στην λυματολάσπη

Πολλά οργανικά απόβλητα περιέχουν σημαντικά ποσά φωσφόρου σε διάφορες μορφές: οργανικό, που απορροφάται σε μικρό βαθμό από τα φυτά, και ανόργανο, που απορροφάται σε μεγαλύτερο. Η λυματολάσπη ως οργανικό απόβλητο περιέχει τα μεγαλύτερα ποσά σε φώσφορο μετά το οστεάλευρο. Ωστόσο, σε παγκόσμιο κλίμακα, το οστεάλευρο παράγεται σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση με την λυματολάσπη. Για τον λόγο αυτό η λυματολάσπη θεωρείται μία πολλά υποσχόμενη πηγή φωσφόρου (Bartłomiej Cieslik et al. 2016, Cordell et al., 2011). Σήμερα, η περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία βιολογικής επεξεργασίας για απομάκρυνση φωσφόρου χρησιμοποιεί εναλλασσόμενες αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες και ονομάζεται ενισχυμένη απομάκρυνση βιολογικού φωσφόρου (enhanced biological phosphorus removal, EBPR). Το πρώτο βήμα είναι η διεξαγωγή της αναερόβιας διαδικασίας κατά την οποία οι οργανισμοί της ενεργοποιημένης ιλύος υδρολύουν τα πολυφωσφορικά άλατα και απελευθερώνουν φωσφόρο με τη μορφή ορθοφωσφορικών ενώσεων, απορροφώντας απλές οργανικές ενώσεις από το περιβάλλον και αποθηκεύοντάς τις με τη μορφή πολυ-β-υδροξυβουτυλικού οξέος. Στη συνέχεια, η ενεργοποιημένη ιλύς περνά σε έναν οξυγονωμένο θάλαμο, όπου τα βακτηρίδια που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου από αυτή που είναι απαραίτητη για τις φυσιολογικές τους ανάγκες, αρχίζουν να «αποθηκεύουν» τον φώσφορο, υπό τη μορφή του πολυφωσφορικού, στα κύτταρα τους. (Bartłomiej Cieslik et al. 2016, de-Bashan and Bashan, 2004, Xie et al., 2011, Zhou et al., 2016, Tarayre et al., 2016).

Τα βακτήρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι πολλά, συμπεριλαμβανομένων μεταξύ άλλων των: *Aeromonas*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Comamonas-Pseudomonas*, *Flavobacterium-Cytophaga*, *Moraxella*, *Xanthomonas*, *Paracoccus*, *Bacillus*, *Bacterium Coryne*. Η διαδικασία μπορεί επίσης να ενισχυθεί από μικροφύκη και άλλους αυτότροφους οργανισμούς (Tarayre et al., 2016). Σε αυτήν την περίπτωση η ιλύς, μπορεί να διατηρήσει πολύ μεγάλες ποσότητες θρεπτικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου και του φωσφόρου.

Το μεγαλύτερο μέρος του φωσφόρου αποθηκεύεται στα κύτταρα της χλωρίδας της ενεργοποιημένης ιλύος με τη μορφή τριφωσφορικής αδενosίνης και το 10% περίπου του φωσφόρου καθιζάνει ως χλωριούχα άλατα σιδήρου και αργιλίου, με προσθήκη θρομβωτικών (coagulant) με βάση αργίλιο και σίδηρο (PIX και PAX) που προστίθενται στη διαδικασία (Tan and Lagerkvist, 2011, Tarayre et al., 2016). Η χρήση της προαναφερθείσας εναλλασσόμενης αναερόβιας και αερόβιας διαδικασίας έχει ως αποτέλεσμα υψηλό βαθμό συγκέντρωσης φωσφόρου στην ιλύ (από 1% έως 5% και σε ακραίες περιπτώσεις έως και 15%, εάν χρησιμοποιηθεί κατάλληλη τεχνολογία με πολύ υψηλά φορτία φωσφόρου στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων φωσφόρου, στην ξηρή ύλη του υπολείμματος) (Tao and Xia, 2007).

Εκτός από τη συγκέντρωση φωσφόρου στα υπόγεια ύδατα που συνδέονται κυρίως με την εκβιομηχάνιση των οικισμών από τους οποίους συλλέγονται τα λύματα, πολλοί ακόμη παράγοντες επηρεάζουν την ικανότητα της ιλύος να διατηρεί τον φώσφορο. Σε αυτούς τους παράγοντες συμπεριλαμβάνονται το pH, η θερμοκρασία, το COD, ο βαθμό οξυγόνωσης, η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, το οργανικό κλάσμα ή ακόμη και η ηλικία και η κατάσταση της ιλύος. (de-Bashan and Bashan, 2004, De Lucas et al., 2007).

Η βελτίωση της τεχνολογίας απομάκρυνσης του φωσφόρου έχει μεγάλη σημασία καθώς από την Οδηγία 2000/60 / EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα ύδατα ορίζεται ότι η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση αζώτου και φωσφόρου στα απόβλητα των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων είναι αντίστοιχα 2,2 mg N / L και 0,15 mg P / L στα επεξεργασμένα απόβλητα.

Η παραπάνω οδηγία έρχεται ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι ορισμένες περιοχές, όπως η περιοχή της Βαλτικής, είναι ιδιαίτερα ευάλωτες στον ευτροφισμό (Saktaywin et al., 2005).

Οι νεότερες τάσεις στην επεξεργασία λυμάτων τείνουν προς την χωριστή συλλογή ούρων και κοπράνων που επιτυγχάνεται με εφαρμογή τεχνολογιών διαχωρισμού. Ωστόσο, μια τέτοια προσέγγιση απαιτεί την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας, όχι μόνο στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, αλλά και σε ολόκληρη την πόλη. Για πρακτικούς, λοιπόν, λόγους, δεν εφαρμόζεται προς το παρόν. Παρόλα αυτά, ένα οικονομικό και οικολογικό σύστημα ανάκτησης φωσφόρου θα είναι αναγκαίο στο εγγύς μέλλον. (Ashleyetal., 2011, Cordelletal.,2011, Cordelletal., 2009)

Ανάκτηση φωσφόρου από λυματολάσπη και στραγγίσματα

Η απλούστερη μέθοδος ανάκτησης φωσφόρου από τη λυματολάσπη είναι η άμεση χρήση της ενεργοποιημένης ιλύος ως λίπασμα. Η λυματολάσπη μπορεί να περιέχει σημαντικές ποσότητες δυνητικά επικίνδυνων οργανικών ρύπων, όπως αρωματικούς υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα. Οι νομικές διατάξεις που περιορίζουν τη χρήση της λυματολάσπης ως λίπασμα καθίστανται όλο και πιο αυστηρές. Ιδιαίτερα αυστηρές είναι οι διατάξεις που ορίζουν τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην ιλύ που εισάγεται στο έδαφος (Zhou et al, 2016, Tarayreetal. , 2016). Για το λόγο αυτό, οι τεχνολογίες επεξεργασίας ιλύος και έμμεσης ανάκτησης φωσφόρου καθίστανται όλο και πιο δημοφιλείς.

Λόγω της εισαγωγής νέων νόμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η χρήση ιλύος, ακατάλληλης για γεωργία, έχει ήδη απαγορευτεί στις περισσότερες χώρες μέλη. Ως εκ τούτου, νέες τεχνολογίες επεξεργασίας ιλύος αναπτύσσονται όλο και ταχύτερα και εφαρμόζονται σε έναν αυξανόμενο αριθμό μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, τόσο μικρών όσο και μεγάλων. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι η λυματολάσπη συχνά χρησιμοποιείται άμεσα ως λίπασμα, ειδικά σε χώρες του τρίτου κόσμου, κυρίως λόγω έλλειψης πόρων για την εφαρμογή τεχνολογιών αποτέφρωσης λυματολάσπης και ανάκτησης φωσφόρου (Cordell et al., 2011). Η λυματολάσπη υποβάλλεται σε ξήρανση προκειμένου να αυξηθεί η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου, καθώς το οργανικό κλάσμα φωσφόρου φαίνεται να είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμο από το ανόργανο (Li et al., 2014). Οι τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μονάδες επεξεργασίας μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες: (i) ανάκτηση φωσφόρου από λυματολάσπη και στραγγίσματα και (ii) ανάκτηση φωσφόρου από τέφρες λυματολάσπης.

Προς το παρόν, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου είναι αυτές που βασίζονται στην καταβύθιση φωσφορικών αλάτων από λυματολάσπη ή στραγγίσματα. Τα φωσφορικά άλατα μπορούν να καταβυθισθούν με τη μορφή στρουβίτων, υδροξυαπατιτών ή φωσφορικού ασβεστίου. Οι αντίστοιχες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου είναι ευρέως γνωστές, δεδομένου ότι έχουν ήδη εφαρμοστεί σε πολλές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, κυρίως στην Ιαπωνία (Yuan et al., 2012). Το σημαντικότερο πλεονέκτημά τους είναι η δυνατότητα λήψης υψηλής ποιότητας φωσφορικών αλάτων, οι οποίες μπορούν να βρουν άμεση εφαρμογή στη γεωργία. Ο καταβυθισμένος υδροξυαπατίτης περιέχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και επομένως θεωρείται ασφαλής για το περιβάλλον (Nakakubo et al., 2012).

Επιπλέον, ο στρουβίτης θεωρείται ελάχιστα διαλυτός, πράγμα που σημαίνει ότι ακόμη και σε περίπτωση εφαρμογής τεράστιου ποσού τέτοιου λιπάσματος στο έδαφος, η πιθανότητα ρύπανσης του περιβάλλοντος με υψηλό φορτίο φωσφόρου και η ενίσχυση της διαδικασίας του ευτροφισμού είναι χαμηλή (Kataki et al., 2016, Shu et al., 2006). Ένα άλλο πλεονέκτημα της εφαρμογής μιας τέτοιας τεχνολογίας συνδέεται με το αυθόρμητο φαινόμενο καταβύθισης του στρουβίτη.

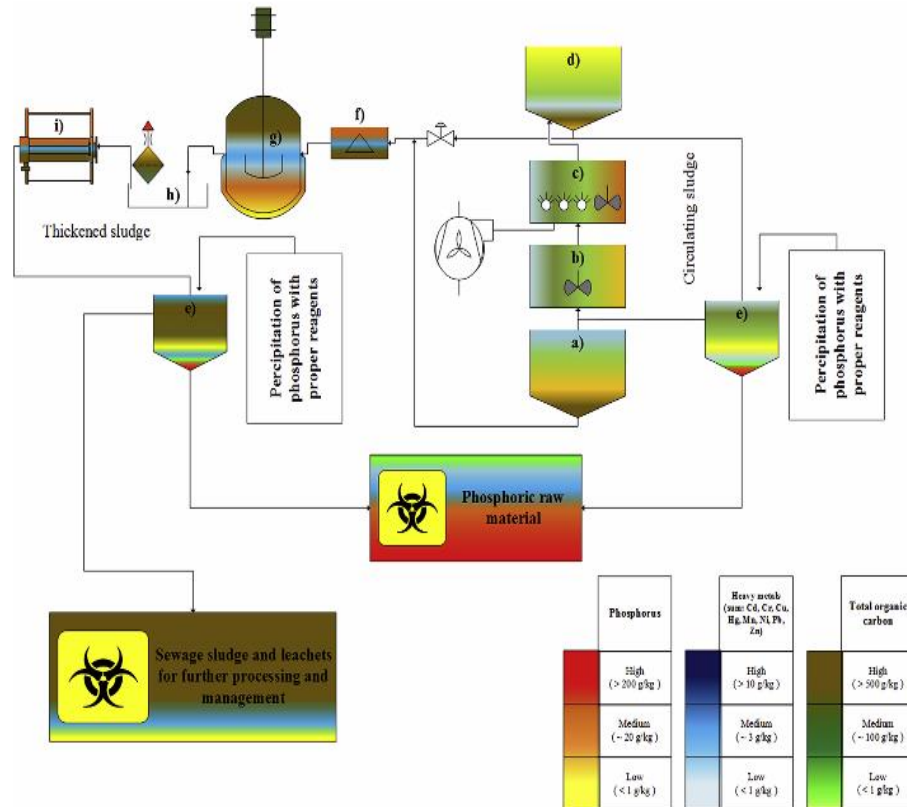
Σε ορισμένες ειδικές συνθήκες, ειδικά εάν μια μονάδα επεξεργασίας λυματολάσπης διεξάγει τη διαδικασία ανάκτησης βιοαερίου, ο στρουβίτης μπορεί να προκαλέσει φράξιμο των σωλήνων. Αυτό το πρόβλημα συμβαίνει στις περισσότερες από αυτές τις εγκαταστάσεις όταν οι συγκεντρώσεις Mg^{2+} , NH_4^- και PO_4^{3-} είναι υψηλές και το pH είναι στην περιοχή $7.0 < pH < 10.7$. Οι ενώσεις που καταβυθίζονται είναι: ο στρουβίτης ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), το άμορφο φωσφορικό ασβέστιο ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$), ο μονετίτης ($CaHPO_4$), το όξινο φωσφορικό μαγνήσιο ($MgHPO_4$) και ο ασβεστίτης ($CaCO_3$). Στους αγωγούς πρέπει να γίνεται συντήρηση τουλάχιστον μία φορά κάθε οκτώ μήνες, διαφορετικά η εγκατάσταση δεν θα μπορεί να λειτουργήσει. Η εφαρμογή ενός συστήματος ανάκτησης στρουβίτη πριν από την εγκατάσταση ανάκτησης βιοαερίου μπορεί να λύσει σε μεγάλο βαθμό αυτό το πρόβλημα. (Jafferetal. 2002, LeCorreetal., 2005). Επιπλέον, η εφαρμογή μιας τέτοιας τεχνολογίας μπορεί να ενισχύσει τη διαδικασία απομάκρυνσης N, έως και 12,5% (de-Bashan and Bashan, 2004). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές λαμβάνονται απευθείας από λυματολάσπη, υπάρχει η πιθανότητα εισαγωγής δυνητικά επικίνδυνων οργανικών ρύπων ή επικίνδυνων παθογόνων μικροοργανισμών

στο περιβάλλον. Οι ενώσεις, λοιπόν, που παρασκευάζονται κατ' αυτόν τον τρόπο πρέπει να υποβάλλονται σε εξυγίανση και ενδεχομένως απομάκρυνση ή εξουδετέρωση του οργανικού φορτίου. Ταυτόχρονα, η υψηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης θα μπορούσε ενδεχομένως να αναστείλει τη διαδικασία κρυστάλλωσης με συμπλοκοποίηση ασβεστίου και κατακράτηση, από οργανική ύλη, ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Πολλές παράμετροι όπως το pH, το COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο), η περιεκτικότητα σε P, Mg και K, η θερμοκρασία, ο χρόνος και η ένταση της οξυγόνωσης έχουν σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (de-Bashan and Bashan, 2004, Havukainen et al., 2016).

Όσον αφορά τα στραγγίσματα, η διεξαγωγή της ανάκτησης αυτά δεν εγγυάται την πλήρη ανάκτηση του φωσφόρου (έως 40% απόδοση ανάκτησης) ή τη διαχείριση όλων των αποβλήτων επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της υπόλοιπης πλεονάζουσας ιλύος (Biplob et al., 2009). Επιπλέον, το κόστος παραγωγής 1 kg φωσφόρου που λαμβάνεται με αυτόν τον τρόπο είναι περίπου 1 ευρώ το οποίο είναι τρεις φορές υψηλότερο σε σύγκριση με τις κανονικές τιμές λιπασμάτων. Άλλοι συγγραφείς αναφέρουν ότι το λειτουργικό κόστος μιας εγκατάστασης ανάκτησης στρουβίτη είναι 50.000 £ ετησίως, ενώ τα κέρδη μπορεί να ανέρχονται από 16.000 έως 20.000 £ ετησίως (Jaffer et al., 2002). Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι τεχνολογίες αυτές, παρά την εισαγωγή πολλών βελτιώσεων, θεωρούνται από μερικούς επιστήμονες ελλιπείς, ξεπερασμένες και οικονομικά ασύμφωρες.

Ωστόσο, οι τεχνολογίες αυτές έχουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Κάποιοι συγγραφείς ισχυρίζονται ότι ο στρουβίτης μπορεί να ανακτηθεί έως και 97% εάν η συγκέντρωση Mg στην λυματολάσπη είναι επαρκώς υψηλή. Η καλύτερη αναλογία P: Mg είναι 1:1,05, αλλά σε βιομηχανική κλίμακα (technical scale) θα πρέπει γενικά να διατηρηθεί στο επίπεδο 1:1,3. Η μοριακή αναλογία P:N πρέπει να είναι τουλάχιστον 1:1. Γενικά, η λυματολάσπη δεν περιέχει επαρκείς ποσότητες μαγνησίου, με αποτέλεσμα η απόδοση της διαδικασίας ανάκτησης να φτάνει μόνο το 72%. Σε αυτές τις περιπτώσεις προστίθεται συχνά $MgCl_2$, ή άλλη πηγή Mg (τέφρα από ξύλο, μαγνησίτης (magnesite), μαγνησία (magnesia), θαλασσινό νερό ή υποπροϊόντα παραγωγής MgO), γεγονός που προφανώς προκαλεί αύξηση του κόστους (de-Bashan and Bashan, 2004, Jaffer et al., 2002, Katakaki et al., 2016).

Το σχήμα 1 παρουσιάζει ένα διάγραμμα ανάκτησης φωσφόρου από λυματολάσπη ή στραγγίσματα, παραθέτοντας, επίσης, συγκεντρώσεις σημαντικών ρύπων που εμφανίζονται σε αυτά. Η διαδικασία ανάκτησης η οποία γίνεται μετά τη ζύμωση μπορεί να γίνει πριν (με 31% απόδοση ανάκτησης) ή μετά τη διαδικασία πάχυνσης (85% απόδοση ανάκτησης). Εντούτοις, σε αυτές τις περιπτώσεις, το πρόβλημα της απόφραξης των σωληνώσεων παραμένει (Nakakubo et al., 2012, Pastor et al., 2008).



Εικόνα 6: Ανάκτηση φωσφόρου από τέφρα λυματολάσπης. a) σιλό λυματολάσπης, b) ξηραντήρας, c) κλίβανος-φούρνος ρευστοποιημένης κλίνης, d) εναλλάκτης θερμότητας, e) φίλτρα, f) αντιδραστήρας επεξεργασίας καυσαερίων (exhaustgas), g) καμινάδα, h) σιλό τέφρας, i) σιλό ιπτάμενη τέφρας, j) αντιδραστήρας ανάκτησης φωσφόρου, k) εγκατάσταση για την επεξεργασία στερεών υπολειμμάτων (Li et al., 2015, Nakakubo et al., 2012, Garrido-Baserba et al., 2014, Cordella et al., 2011)

Ορισμένοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι στρουβίτης μπορεί να καταβυθιστεί μέσω μιας διεργασίας βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών ουσιών πριν από την επεξεργασία των λυμάτων, προκαλώντας 83-85% ανάκτησης φωσφόρου (Benisch et al., 2009). Άλλοι ισχυρίζονται ότι η καθίζηση του στρουβίτη ποτέ δεν θα θεωρηθεί ικανοποιητικά αποδοτική λόγω της υψηλής ζήτησης σε αμμωνία (Tao and Xia, 2007).

Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου από στραγγίσματα και λυματολάσπη που βασίζονται σε ανάκτηση κλασμάτων φωσφόρου εκτός από απατίτη. Η ξήρανση της λυματολάσπης μπορεί να οδηγήσει στη λήψη ανόργανων μορφών φωσφόρου, όπως $MgSiP_2$, $NaAl(p_2O_7)$, SiP_2O_7 ή $AlSi_2P_3O_{12}$ με υδρόλυση σε πίεση 3,5 bar και 140 °C (διεργασία KREPRO) ή με εκχύλιση με θειικό οξύ (διεργασία Bio Con). Παρ' όλα αυτά, το προϊόν που λαμβάνεται απ' τις παραπάνω διεργασίες μπορεί να περιέχει τόσο βαρέα μέταλλα όσο και οργανικούς ρύπους και να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία (Li et al., 2014, Pettersson et al., 2008).

Ανάκτηση φωσφόρου από τέφρα λυματολάσπης

Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη βιβλιογραφία, η ανάκτηση φωσφόρου στο άμεσο μέλλον θα πρέπει να επικεντρώνεται στην τέφρα που προέρχεται την αποτέφρωση λυματολάσπης. Δημοσιεύεται πολύ περισσότερη βιβλιογραφία που ασχολείται με την ανάκτησης φωσφόρου από την θερμικά επεξεργασμένη λυματολάσπη σε σχέση με την απευθείας ανάκτηση από λυματολάσπη και στραγγίσματα. Η τέφρα από τη θερμική επεξεργασία της λυματολάσπης, κυρίως λόγω της σημαντικής μείωσης του όγκου (70-90%) των αποτεφρωμένων υλικών, περιέχει πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις φωσφόρου (Guedes et al., 2014, Biplob et al., 2009). Η περιεκτικότητα του φωσφόρου στην ιλύ υπολογίζεται ότι κυμαίνεται από 1 έως 5% (έως και 15% εάν χρησιμοποιηθεί κατάλληλη τεχνολογία με πολύ υψηλά φορτία φωσφόρου στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων), ενώ στην τέφρα το περιεχόμενο είναι από 5 έως το 11% (μέγιστες συγκεντρώσεις έως και πάνω από 20%) (Ottosen et al., 2013, Biplob et al., 2009). Ορισμένοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι η συγκέντρωση φωσφόρου στην λυματολάσπη είναι περίπου 0,12 g / L, ενώ η τέφρα μετά την αποτέφρωση της λυματολάσπης μπορεί να περιέχει από 70 έως 134 g/kg του εν λόγω στοιχείου (Couto et al., 2015). Από τη τέφρα μπορεί να ανακτηθεί 5 έως 10 φορές περισσότερος φώσφορος σε σχέση με τη λυματολάσπη και τα στραγγίσματα. Αυτές οι τεχνολογίες είναι οικονομικά βιώσιμες μόνο σε μεγάλες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, κυρίως λόγω της ανάγκης για μεγάλες δαπάνες που συνδέονται με την κατασκευή μιας εγκατάστασης η οποία θα ικανοποιεί όλα τα οικολογικά κριτήρια για την αποτέφρωση της ιλύος. Τέτοιες τεχνολογίες χρησιμοποιούνται ήδη, για παράδειγμα στην Ολλανδία (Cordell et al., 2011).

Για παράδειγμα να αναφερθεί ότι 2 εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας στην Πολωνία επεξεργάζονται το μεγαλύτερο μέρος της λυματολάσπης που παράγεται από 220 συνολικά μονάδες. Η αποτέφρωση της λυματολάσπης γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία περίπου 850 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία, ο φωσφόρος παίρνει μορφή πτητικών οξειδίων, τα οποία στη συνέχεια συμπυκνώνονται με ψύξη σε μια θερμοκρασία 400-600 °C για να σχηματιστούν P₄O₁₀, ένωση η οποία συγκρατείται στην συνέχεια από τα φίλτρα. Επιπλέον, η διεξαγωγή της ανάκτησης φωσφόρου είναι πιο αποτελεσματική όταν η τέφρα περιέχει υψηλότερη συγκέντρωση φωσφόρου (Beck and Unterberger, 2006, Cieslik et al., 2017).

Τυπικά, η τέφρα περιέχει περισσότερο φώσφορο από τα κλάσματα σκωρίας ή τα κλάσματα ιπτάμενης τέφρας. Όταν η διαδικασία αποτέφρωσης διεξάγεται σε μια ρευστοποιημένη κλίνη, δεν δημιουργούνται κλάσματα σκωρίας ενώ υπάρχει πιθανότητα η ιπτάμενη τέφρα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο για ελαφριά οικοδομικά υλικά (Tan and Lagerkvist, 2011, Pettersson et al., 2008; Takahashiet al., 2001). Παρά τα συχνά χαμηλή ποζολανική δραστηριότητα του κλάσματος ιπτάμενης τέφρας, τέτοια απόβλητα μπορούν να σταθεροποιηθούν μαζί με το κλάσμα τέφρας, από το οποίο έχει προηγουμένως απομακρυνθεί ο φώσφορος. Τα κύρια στοιχεία της τέφρας είναι τα εξής: Ca, Si, Al, Fe, P και O. Τα περισσότερα από αυτά εμφανίζονται ως οξείδια σχηματίζοντας ενώσεις όπως CaO, SiO₂, Al₂O₃ ή Fe₂O₃ (Takahashiet al., 2001). Η υψηλή συγκέντρωση σε CaO και SiO₂, που είναι τα κύρια συστατικά της τέφρας μετά την απομάκρυνση φωσφόρου, είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο η τέφρα δε θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό σε οικοδομικά υλικά (Biplobetal., 2009, Ottosenetal., 2013). Μία τέτοια προσέγγιση επιτρέπει τη διαχείριση όλων των στερεών αποβλήτων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης της λυματολάσπης και των διαδικασιών ανάκτησης φωσφόρου, καθιστώντας ικανό τον σχεδιασμό τεχνολογίας που δεν θα παράγει στερεά απόβλητα.

Στο κλάσμα τέφρας, ο φώσφορος συχνά εμφανίζεται ως Fe₄ (P₄O₁₂)₃, Al(PO₃)₃, κυρίως επειδή οι ενώσεις AlCl₃, Al₂ (SO₄)₃, FeCl₃, Fe₂ (SO₄)₃ χρησιμοποιούνται ευρέως ως παράγοντες καταβύθισης φωσφόρου (Biplobetal., 2009, Petterssonetal., 2008, Ottosenetal., 2013). Φαίνεται ότι εάν οι ενώσεις που βασίζονται σε αλουμίνιο χρησιμοποιούνται για την καθίζηση των φωσφορικών, η εκχύλιση είναι 10-95% πιο αποδοτική. Παρ' όλα αυτά, η υψηλή συγκέντρωση μιας ένωσης Al μπορεί να

προκαλέσει μεγαλύτερη απειλή για το περιβάλλον από τις υψηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων που βασίζονται σε Fe. (Pettersson et al., 2008). Ωστόσο, οι διαδικασίες όξινης απομάκρυνσης φωσφόρου δεν είναι οι μόνες διαθέσιμες στην αγορά.

Εναλλακτικά αναφέρεται ότι μπορεί να γίνει άμεση χρήση της τέφρας ως πηγή φωσφόρου ή λίπασμα. Κατά τη διάρκεια της καύσης λυματολάσπης η μεγάλη πλειοψηφία των δυνητικά επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, καθώς και όλα τα παράσιτα και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί εξουδετερώνονται πλήρως (Pettersson et al., 2008, Guedes et al., 2014). Για την απομάκρυνση των κλασμάτων των βαρέων μετάλλων μπορεί να γίνει μία ποικιλία μεθόδων θερμικής επεξεργασίας προς δημιουργία πτητικών χλωριδίων. Σε περίπτωση στην οποία οι συγκεντρώσεις ακόμη στα εναπομείναντα βαρέα μέταλλα υπερβαίνει τα νόμιμα όρια μπορεί να αποκλείσει την εφαρμογή του υλικού που έχει ληφθεί στον τομέα της γεωργίας (Vogel et al., 2014, Havukainen et al., 2016). Επίσης, ορισμένοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι η τέφρα που αποκτάται κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης λυματολάσπης σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700 °C είναι ακατάλληλη για χρήση ως λίπασμα, κυρίως λόγω της μη βιοδιαθέσιμης μορφής του φωσφόρου στην τέφρα που απαντάται στα αναφερόμενα υλικά. (Ottosen et al., 2013, Guedes et al., 2014, Nakakubo et al 2012, Pettersson et al., 2008; Yuan et al., 2012). Επιπλέον, όλες οι ενώσεις N εξατμίζονται ως NO_x, πράγμα που οδηγεί επίσης σε μείωση της λιπαντικής ικανότητας του ληφθέντος υλικού. Ως εκ τούτου, συχνά καθίσταται επιθυμητή η εφαρμογή πιο δαπανηρών μεθόδων για παραλαβή φωσφόρου (Yuan et al., 2012).

Ο φώσφορος λαμβάνεται συνήθως από την τέφρα μέσω εκχύλισης (extraction) με ανόργανα ή οργανικά οξέα όπως H₂SO₄, HNO₃, HCl, H₃PO₄ κιτρικά ή οξαλικά οξέα. Η εκχύλιση με H₂SO₄ θεωρείται η λιγότερο δαπανηρή διαδικασία ενώ η εκχύλιση με H₃PO₄ θεωρείται η πιο ακριβή. Επιπλέον, η εκχύλιση με θειικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση μικρών ποσοτήτων βαρέων μετάλλων, λόγω του γεγονότος ότι συμβαίνουν λιγότερες αντιδράσεις συμπλοκοποίησης. Ακόμη και στην περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης Pb, το στοιχείο αυτό εκχυλίζεται σε ποσότητες τρεις φορές μικρότερες από ό, τι όταν χρησιμοποιείται HCl ως το μέσο εκχύλισης. Επιπλέον, το HCl μπορεί να μειώσει την ποιότητα των δομικών υλικών, σε περίπτωση που τα κατάλοιπα της διεργασίας χρησιμοποιηθούν για αυτό τον σκοπό. (Takahashi et al., 2001, Pettersson et al., 2008; Ottosen et al., 2013).

Στην περίπτωση της διαδικασίας SEPHOS, το πιο κατάλληλο pH για την εκχύλιση είναι 1,5. Σε χρόνο 2-4 ώρες είναι εφικτή η ανάκτηση σχεδόν 100% του φώσφορου, μαζί με 90% Ca και 65% του Al. Στην περίπτωση χρήσης του ληφθέντος υλικού ως λιπάσματος το αλουμίνιο, το κάδμιο και άλλα κλάσματα βαρέων μετάλλων, που εξάγονται σε υψηλές ποσότητες κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας μακράς διαδικασίας, μπορεί να εμποδίσουν την ανάπτυξη των φυτών, να προκαλέσουν νέκρωση και μακροπρόθεσμα περιβαλλοντική ρύπανση. Τα κύρια συστατικά του ληφθέντος υγρού εκχυλίσματος είναι P, K, Ca, Mg και S. Το λαμβανόμενο υγρό υλικό φωσφόρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο ως λίπασμα, αλλά και στη βιομηχανία (χαρακτηριστικό παράδειγμα η φαρμακευτική βιομηχανία) (Tan and Lagerkvist, 2011; Biplob et al, 2009). Εάν οι συγκεντρώσεις στα βαρέα μέταλλα είναι υψηλές στο εκχύλισμα, είναι δυνατή η καταβύθισή τους χρησιμοποιώντας καυστική σόδα. Είναι επίσης δυνατή η απευθείας εκχύλιση με NaOH, αλλά η απόδοση της διαδικασίας ανάκτησης σε αυτήν την περίπτωση φτάνει μόλις το 40% (Biplob et al., 2009, Nakakubo).

Σήμερα όλο και περισσότερες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου από τέφρα ερευνώνται. Από αυτές αξίζει να αναφερθεί η ηλεκτροδιάλυση με ανάκτηση ποσοστού 32-84%, η οποία περιγράφεται από τους Couto et al., 2015, Guedes et al., 2014). Κατά τη διάρκεια της αναφερθείσας διαδικασίας, δημιουργείται κλάσμα γύψου. Για τον λόγο αυτό θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες για την εκτίμηση της πιθανότητας της χρήσης των υπολειμμάτων της διεργασίας ως πρόσθετα σε δομικά υλικά.

Με την πάροδο του χρόνου θεσπίζονται κανονισμοί που απαγορεύουν την υγειονομική ταφή της ιλύος, ενώ επιτάσσουν ότι τα στερεά υπολείμματα μετά την αποτέφρωση της ιλύος θα πρέπει να υπόκεινται σε διαχείριση οικολογικά και οικονομικά βιώσιμη. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σύμφωνα με ορισμένες αναφορές στη βιβλιογραφία, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν υπολείμματα από την εκχύλιση φωσφόρου ως πρόσθετα σε κτίρια.(Ottosen et al., 2013). Ως εκ τούτου, είναι πολύ πιθανό ότι μπορεί να σχεδιαστεί τεχνολογία που θα επιτρέπει όχι μόνο την ανάκτηση φωσφορικών υλικών, αλλά και ολοκληρωμένη διαχείριση όλων των στερεών αποβλήτων που παράγονται κατά τη θερμική επεξεργασία της λυματολάσπης. Σε μια τέτοια περίπτωση το κλάσμα τέφρας πρέπει να υποστεί επεξεργασία για να ανακτηθεί το υγρό κλάσμα φωσφόρου. Μετά τη διαδικασία

εξαγωγής φωσφόρου το κλάσμα όξινων στερεών υπολειμμάτων πρέπει να διαχωριστεί. Τα στερεά κατάλοιπα μετά την επεξεργασία των αερίων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης της λυματολάσπης διαχωρίζονται διαμέσου φίλτρων. Και τα δύο κλάσματα μπορούν να αναμιχθούν με σταθεροποιητικό παράγοντα και τσιμέντο, παράγοντας κατασκευαστικά δομικά υλικά. Στην περίπτωση αυτή, όλα τα απόβλητα που παράγονται τόσο στην θερμική επεξεργασία της ιλύος όσο και στην διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου θα υπόκεινται σε οικονομικά και οικολογικά βιώσιμη διαχείριση.

1.2 Απομάκρυνση ανιόντων από φυσικά ορυκτά

Προσροφητική ικανότητα ορυκτών

Τα αργυλοπυριτικά ορυκτά εμφανίζουν υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής. Ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα περιέχουν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο η απομάκρυνση του οποίου καθίσταται απαραίτητη προκειμένου τα απόβλητα αυτά να προωθηθούν για άλλες εφαρμογές ή να καταλήξουν στους φυσικούς αποδέκτες. Η προσρόφηση και η ιοντοεναλλαγή είναι φυσικές διεργασίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα τα τελευταία χρόνια για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (κυρίως βιομηχανικά).

Εκτός από βαρέα μέταλλα, τα ορυκτά είναι ικανά να δεσμεύουν και αμέταλλα, όπως ο φώσφορος, έπειτα από την επιφανειακή τους τροποποίηση. Στην διεθνή βιβλιογραφία παρατηρείται εκτεταμένη έρευνα σχετικά με τα φυσικά ορυκτά που προηγουμένως έχουν υποστεί κάποιου είδους τροποποίηση προκειμένου να αποκτήσουν την ικανότητα δέσμευσης διαφόρων ανιόντων.

1.2.1 Δομή, ιδιότητες και χρήσεις ζεόλιθου

Δομή και ιδιότητες

Ως φυσικός ζεόλιθος ορίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεολιθών. Αυτά είναι ένυδρα αργυλοπυριτικά ορυκτά του Ca και του Na. Στα διάφορα κενά του πλέγματος των ζεόλιθων εμφανίζονται μόρια H₂O. Οι ζεόλιθοι ως

τεκτοπυριτικά ορυκτά αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, με αναλογία (Al+Si):O ίση με 2.



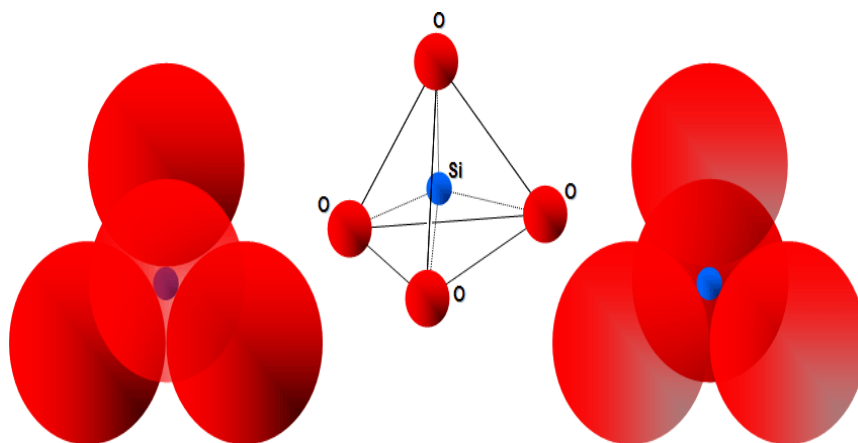
Εικόνα 7: Ορυκτό ζεόλιθος (ανάκτηση από <https://zeolife.gr/tag/petrota/>)

Οι ζεόλιθοι έχουν ανακαλυφθεί από το 1756 από τον Cronstedt ο οποίος παρατήρησε ότι κάποια ορυκτά χάνουν νερό κατά την θέρμανσή τους χωρίς να αλλάζει η δομή τους. Το όνομα του ζεόλιθου προέρχεται από τις λέξεις ζέον και λίθος εξαιτίας της τάσης που παρουσιάζουν να ατμίζουν κατά την θέρμανση.

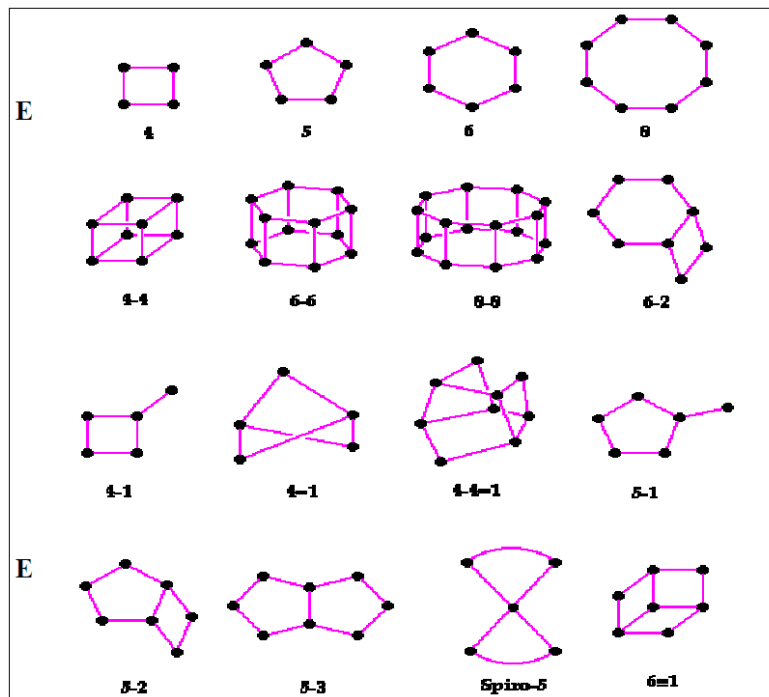
Είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα , με διάφορους χρωματισμούς, από διαφανείς ή άχρωμους μέχρι λευκούς και κόκκινους. (Gottardi, G. and E. Galli, 1985.).

Χαρακτηρίζονται από τρισδιάστατη δομή που αποτελείται από οκτάεδρα αργιλίου και τετράεδρα πυριτίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (μέχρι τώρα είναι γνωστοί 130 διαφορετικοί σχηματισμοί δομών, κάποιοι από τους οποίους παρατίθενται στην εικόνα 9). Επίσης είναι αρνητικά φορτισμένοι και ως εκ τούτου έλκουν κατιόντα τα οποία δεσμεύονται στο εσωτερικό τους. (Marcus, B. K. and W. E. Cornier, 1999. Going green with zeolites. Chemical Engineering Progress, 1999. <http://www.aiche.org>). Εν αντιθέσει με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι στη δομή τους εμφανίζουν κενούς χώρους (κανάλια ή κοιλότητες) που έχουν μέγεθος 0,3-0,8 nm. Οι μεγάλοι κενοί χώροι που υπάρχουν στις δομές των ζεόλιθων καθιστούν ικανή την είσοδο (καθώς και την ανταλλαγή και την έξοδο) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων (εικόνα 10) όπως βορίου, ασβεστίου, καλίου, νατρίου και μορίων όπως νερού, νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων. Λόγω της δομής τους χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Οι

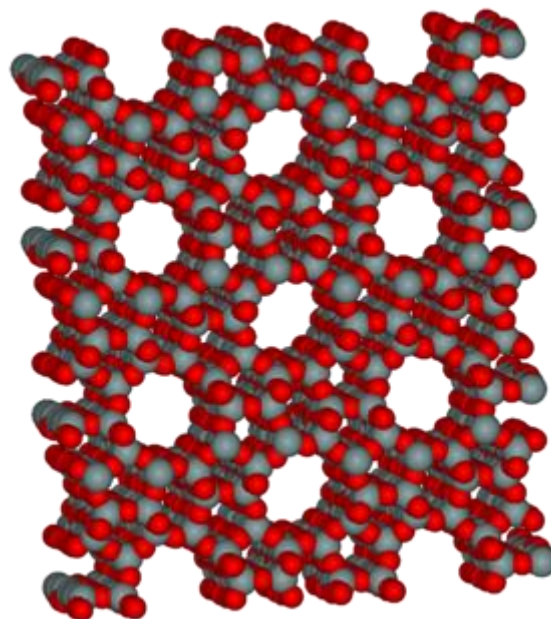
πόροι καταλαμβάνουν όγκο περίπου 50% του αφυδατωμένου ορυκτού. Οι ζεόλιθου έχουν την ικανότητα να αποβάλλουν και να απορροφούν κατιόντα διατηρώντας την κρυσταλλική τους δομή. Έχουν σημαντικές διαφορές από τα ορυκτά της αργίλου, παρόλο που στη σύνθεσή τους ομοιάζουν καθώς τόσο τα ορυκτά της αργίλου όσο και οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους παρατηρείται στην κρυσταλλική δομή τους. Οι ζεόλιθοι έχουν σταθερή τρισδιάστατη κυψελοειδή δομή που αποτελείται από οκτάεδρα αργιλίου, τετράεδρα πυριτίου και από κανάλια και πόρους που συνδέονται μεταξύ τους. Αντίθετα, τα πιο πολλά ορυκτά της αργίλου έχουν φυλλώδη κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά εμφανίζουν διόγκωση ή συρρίκνωση όταν υγραίνονται. Το νερό μπορεί να διέρχεται ελεύθερα διαμέσου αυτών των καναλιών χωρίς να επηρεάζει την δομή του ζεόλιθου.



Εικόνα 8: Τετράεδρα πυριτίου (ανάκτηση από http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page10)



Εικόνα 9: Βασικές δομές του ζεόλιθου (ανάκτηση από <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>)



Εικόνα 10: Κυψελωτή δομή ζεόλιθου (ανάκτηση από <http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite->)

Το φυσικό περιβάλλον τους είναι οι αλμυρές αλκαλικές λίμνες, οι ωκεανοί και οι ηφαιστειακοί σχηματισμοί οι οποίοι διαμορφώθηκαν από την επίδραση αερίων και ατμών. (Gottardi, G. and E. Galli, 1985.). Οι παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου ο οποίος θα σχηματιστεί είναι η διάρκεια του σχηματισμού, η πίεση, η θερμοκρασία, το pH του περιβάλλοντος που σχηματίζεται το ορυκτό και η σύνθεση του πετρώματος. (Marcus, B. K. and W. E. Cornier, 1999. Going green with zeolites.) Εκτός από τους ζεόλιθους οι οποίοι είναι 50, έχουν παρασκευαστεί πιο πολλά από 150 είδη συνθετικών ζεολίθων οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη δομή. Οι ευρύτερα γνωστοί συνθετικοί ζεόλιθου είναι οι SZM-5 και οι τύπου Y, B, X, A. (Virta, R. L., 1998.)

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι διαφέρουν από τους φυσικούς στα εξής σημεία: η δομή των συνθετικών είναι λιγότερο σταθερή σε όξινο περιβάλλον, στους φυσικούς ο λόγος πυρίτιο/αργίλιο κυμαίνεται από 2/1 έως 5/1 ενώ στους συνθετικούς ο αντίστοιχος λόγος είναι 1/1, και, τέλος, οι φυσικοί ζεόλιθοι προκύπτουν από πολύχρονες φυσικές διεργασίες ενώ οι συνθετικοί κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας.

Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν ένα σύνολο από χαρακτηριστικά που τους προσδίδουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον: κάποια είδη εμφανίζουν ανθεκτικότητα στην ραδιενέργεια, ενώ άλλα σε όξινες και άλλα σε αλκαλικές συνθήκες. Είναι θερμικά σταθεροί, λειτουργούν ως καταλύτες και, λόγω των καναλιών, έχουν μικρό ειδικό βάρος. Επίσης έχουν εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (C.E.C.). Τέλος μπορούν να εγκλωβίζουν ιόντα και μόρια στους πόρους τους, ανάλογα με το μέγεθός τους (εκλεκτική προσρόφηση).

Πίνακας 1: Βασικές Ιδιότητες ζεόλιθων

Ιδιότητα	
C.E.C (cation exchange capacity)	Έως και 400 cmol·kg ⁻¹
Θερμική σταθερότητα	500-1000 °C
Κοιλότητες	0,66-1,18 nm
Κανάλια	0,22-0,80 nm

Κοιτάσματα φυσικού ζεόλιθου εμφανίζονται κυρίως στο Τέξας, στο Νέο Μεξικό, στη Νεβάδα, στην Καλιφόρνια, στην Αριζόνα και στις Η.Π.Α (Virta, R. L., 1998).

Κοιτάσματα ζεόλιθου απαντώνται και στην Ελλάδα στους Νομούς Ροδόπης και Έβρου και σε νησιά του αιγαίου πελάγους όπως η Μήλος, η Σάμος και η Σαντορίνη. Οι μορφές ζεόλιθου που απαντώνται στον Ελλαδικό χώρο είναι κυρίως ο μορντενίτης (καθαρότητα από 23 έως 79 %) και ο κλινοπιλόλιθος. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα στους ελληνικούς ζεόλιθους κυμαίνεται από 96 έως 216 cmol kg⁻¹, ενώ εν γένει, η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα κυμαίνεται από 200 έως 300 cmol kg⁻¹. (Filippidi and Fournaraki. 2000).

Χρήσεις

Οι ζεόλιθου βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Βασικότερες από αυτές είναι στον κατασκευαστικό τομέα ως δομικά υλικά, στην ιατρική, την φαρμακευτική, στην βιομηχανία ως καταλύτες, την κοσμητική, στην γεωργία και την κτηνοτροφία που χρησιμοποιούνται ως φορείς θρεπτικών συστατικών για τα κτηνοτροφικά ζώα και τα φυτά καθώς και σε ζωοτροφές όπου συμβάλλει στην απορρόφηση τοξικών ουσιών βλαβερών για τα ζώα. Επίσης ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται σε ενυδρεία συμβάλλοντας στην απομάκρυνση τοξινών και αμμωνιακών ιόντων που είναι επιβλαβείς για τα ψάρια ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει και στην βελτίωση της ποιότητας του νερού των ενυδρείων. Λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του και της ορυκτολογικής του σύστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση κατιόντων, ραδιενεργών στοιχείων (Cs⁺, Sr²⁺), αμμωνιακών ιόντων και βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα, για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του νερού άρδευσης και του πόσιμου νερού, για την αποσκλήρυνση υδάτων, για την βελτίωση των υδροτοπικών συστημάτων, την απομάκρυνση οσμών και χημικών ενώσεων και για την απορρόφηση αερίων. (Mumpton, F. A., 1999)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται συχνά για την απομάκρυνση ιόντων από υγρά απόβλητα.

Ακόμα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση του εδάφους που έχει ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία (Mercer, B.W. and L.L.Ames. 1978.) Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθου έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν οργανικές ενώσεις και μέταλλα από υδατικά διαλύματα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων ποικίλουν από 20 έως 99 %, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τις οργανικές ενώσεις είναι από 30 έως 53 %. Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως φυσικά φίλτρα σε νερά άρδευσης επιτυγχάνοντας μείωση της αλατότητας, της συγκέντρωσης των

ολικών διαλυμένων στερεών και, ως εκ τούτου, μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Επιπρόσθετα ρυθμίζουν το pH υδάτων προς το ουδέτερο. (Filippidis and Fournaraki 2000, Katsou,2011)

Τέλος, με την προσθήκη φυσικών ζεόλιθων σε αγροτικές καλλιέργειες, σε μονάδες διαχείρισης υδάτων και σε τεχνητούς υγροτόπους, μειώνεται η έκπλυση ιχνοστοιχείων και η μετακίνησή τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, εκτονώνεται το πρόβλημα του ευτροφισμού στα ύδατα, εξοικονομείται το νερό άρδευσης έως και 50 % στις αγροτικές καλλιέργειες και συνολικά βελτιώνεται η ποιότητα των υδάτων. (Filippidis and Fournaraki 2000).

1.2.2 Κλινοπτιλόλιθος $(Ca,Mg,Na,K)_6 (Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$

Ο κλινοπτιλόλιθος αποτελεί τον πιο συνηθισμένο φυσικό ζεόλιθο και έχει χημικό τύπο $(Ca,Mg,Na,K)_6 (Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$. Μαζί με τον μοντερνίτη είναι τα πιο συχνά είδη που παρατηρούνται στην Ελλάδα και το ποσοστό καθαρότητάς του κυμαίνεται από 23 έως 79%. Απαντάται σε διάφορες περιοχές στην Αμερική και την Ευρώπη όπως η Κούβα, η Καλιφόρνια, η Οκλαχόμα, η Ρωσία, η Γαλλία, η Βουλγαρία και η Σερβία.

Ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του χεϋλανδίτη. Η κύρια διαφορά τους είναι ότι ο κλινοπτιλόλιθος περιέχει περισσότερο κάλιο και πυρίτιο. Επίσης εμφανίζει 16% περισσότερο κενό όγκο σε σχέση με τον χεϋλανδίτη και οι πόροι του είναι 0,2 nm μεγαλύτεροι από αυτούς του ανακίμη (συχνά απαντούμενος φυσικός ζεόλιθος).

Το ορυκτό αυτό μακροσκοπικά εμφανίζει την εικόνα μίας μικρής, κοκκώδους, ομοιογενούς και ελαφρώς πράσινης μάζας. Οι κρύσταλλοί του δεν εμφανίζουν προσμίξεις και οι κρυσταλλικές ακμές του είναι αιχμηρές. Ο κρύσταλλός του αποτελείται από οκτάεδρα αργιλίου και τετράεδρα πυριτίου που συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μεγάλους και μικρούς κενούς χώρους. Η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο κυμαίνεται από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού και από κατιόντα όπως K^+ , Na^+ , Ca^{2+} τα οποία εναλλάσσονται με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος.

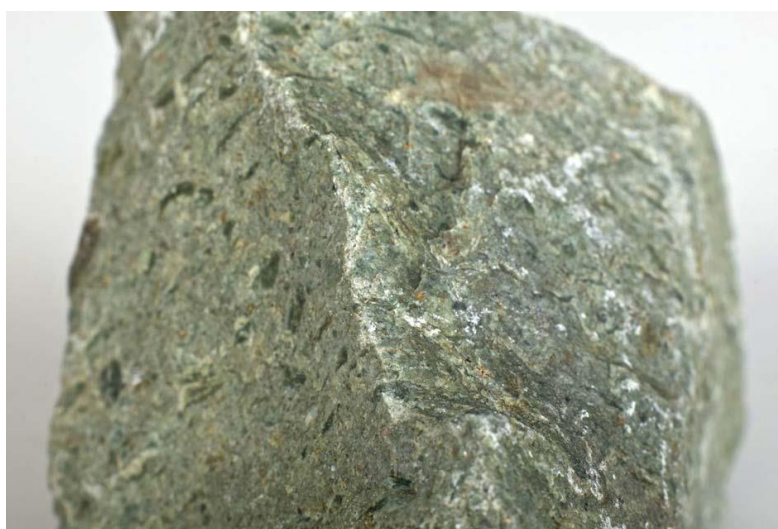
Βασικότερα εναλλακτικά κατιόντα για τον κλινοπτιλόλιθο είναι το K^+ και το Na^+ . (Kowalezyk, Petal.,2006).

Εμφανίζει χημική σταθερότητα στους 600-800 °C και η C.E.C. του είναι 200 cmolkg^{-1} . (B.S. Krishnaetal., (2001), pp. 65–71).

Παρακάτω παρατίθεται η εκλεκτικότητά του σε διάφορα ιόντα:

$Cs > Rb > K > NO_4 > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li$.

(Mumpton, F. A., 1999)



Εικόνα 11: ορυκτό κλινοπτιλόλιθος
(ανάκτηση από <https://www.howtodetoxheavymetals.com/clinoptilolite-zeolites-how-to-detox-your-body/>)

Χρήσεις Κλινοπτιλόλιθου

Από τοξικολογικές μελέτες έχει προκύψει ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι τελείως ακίνδυνος. Οι εφαρμογές του εκτείνονται σε διάφορους τομείς όπως η γεωργία όπου χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από αστικά και γεωργικά απόβλητα καθώς και από το νερό ύδρευσης και άρδευσης. Η απομάκρυνση αυτή επιτυγχάνεται λόγω της δομής του που επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια. Ακόμη, χρησιμοποιείται για να απομακρύνει βαρέα μέταλλα από νερά ύδρευσης, άρδευσης και από τον υδροφόρο ορίζοντα. Επίσης χρησιμοποιείται επικουρικά μαζί με αζωτούχα λιπάσματα σε εδάφη φτωχά σε άζωτο. Ακόμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό καθώς πέρα από το N,

ελευθερώνει με αργό ρυθμό και κατιόντα που έχει δεσμεύσει στα κανάλια του. Ταυτόχρονα με την ελευθέρωση των κατιόντων επιτυγχάνεται και η δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων όπως το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το βάριο, το καίσιο και το στρόντιο.

Στην κτηνοτροφία χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων, ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις και ως μέσο για την απομάκρυνση της αμμωνίας από απόβλητα ζώων. (Mumpton, F. A., 1999)

Ο κλινοπτιλόλιθος μετά από χημική μετατροπή έχει την δυνατότητα να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα όπως θειικά, νιτρικά, αρσενικά, χρωμικά και ιόντα σεληνίου.

1.2.3 Βερμικουλίτης

Ο βερμουλίτης έχει χρώμα που ποικίλει από λευκό έως καστανό. Προέρχεται από εξαλλοίωση μαρμαρυγιών (κυρίως φλογοπίτη και βιοτίτη). Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για αποσαθρωμένες μαρμαρυγίες στις οποίες τα ιόντα K^+ ανάμεσα στα μοριακά στρώματα αναπληρώνονται από κατιόντα Fe^{2+} και Mg^{2+} . Τις περισσότερες φορές είναι ενδοστρωματομένος με άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. χλωρίτης/βερμικουλίτης, μικτή φάση γνωστή ως κορρενσίτης, μαρμαρυγίας/βερμικουλίτης, μικτή φάση γνωστή ως υδροβιοτίτης κ.α)

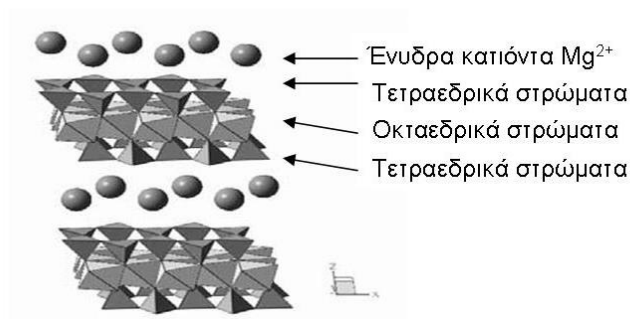
Έχει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα 100-150 meq/100g καθώς και την ικανότητα να αυξάνει τον όγκο του έως και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό όγκο σε περίπτωση ορυκτού. Τα κύρια σημεία στα οποία απαντάται είναι οι Η.Π.Α, η Βραζιλία, το Ζιμπάμπουε, η Κίνα και η Νότια Αφρική.

Δομή

Η δομή του αποτελείται από ένα φύλλο οκτάεδρου Al και δύο τετράεδρα Si εκατέρωθεν. Στα οκτάεδρα Al εμφανίζεται ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Fe^{2+} ή Al. Ο βερμικουλίτης έχει την ικανότητα να δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ παρεμποδίζοντάς την διάθεσή του στους φυτικούς οργανισμούς.

Ο βερμικουλίτης αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (τάλκη) που διαχωρίζονται από στρώματα μορίων νερού. Τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν χώρο της τάξης 4,98 °Α (περίπου ίσο με το πάχος δύο μορίων νερού).

Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού.



Εικόνα 11: Δομή Mg-Βερμικουλίτη

Ιδιότητες

Όπως προαναφέρθηκε ο βερμικουλίτης μπορεί να αυξήσει τον όγκο του μέχρι και 100 φορές υπό θέρμανση και έχει υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής.

Επίσης έχει ειδικό βάρος 0,9-1,4 g/cm³, πορώδες 96% και pH 7-7,2. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.) κυμαίνεται από 65 έως 140 meq/100g και τον καθιστά ικανό να αποθηκεύει θρεπτικά στοιχεία. Σε μίγμα με τύρφη δίνει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού, μέχρι και 35% του βάρους του σε νερό. Ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο σε υποστρώματα μειώνοντας την απώλεια καλίου, φωσφόρου, και αζώτου λόγω απορροής. Σε αμιγή μορφή χρησιμοποιείται σε σπορεία και σε πάγκους ριζοβολίας φυτευμάτων. Τέλος, αποστειρώνεται έως το πολύ 2 φορές και μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως 2 καλλιεργητικές περιόδους.

Χρήσεις Θερμικά επεξεργασμένου βερμικουλίτη

Ο θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας όπως στο περιβάλλον, την γεωργία και τις οικοδομικές εργασίες. Η παρασκευή του επιτυγχάνεται με θέρμανση στους 800 °C, θερμοκρασία στην οποία το υλικό εμφανίζει μεγάλη διαστολή. Οι χρήσεις του ποικίλουν ανάλογα με την κοκκομετρία του υλικού. Χαρακτηριστικές χρήσεις του είναι ως πρόσθετο σε χαρτί, μέσω αύξησης του ιξώδους σε έλαια, πληρωτικό σε ασφαλτοστρώσεις και σε

ελαστικά με λεία επιφάνεια, διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες, φίλτρο για τη δέσμευση ρύπων από αγροτικές δραστηριότητες και βιομηχανίες, διακοσμητικό σε γυψομάρμαρα, μονωτικό υλικό, στα εκρηκτικά για μείωση της επικινδυνότητάς τους, στην προστασία χαλύβδινων δοκών και γενικά σαν επίστρωση κατά της υγρασίας, σε μίγματα compost για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών και ως προσροφητικό σε κτηνοτροφικές μονάδες.

Χρήσεις μη επεξεργασμένου βερμικουλίτη

Ο μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται κυρίως στον καθαρισμό του νερού απομακρύνοντας τοξικά μέταλλα όπως Cd, Zn, Pb.

(http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf)

1.2.4 Μέθοδοι τροποποίησης φυσικών ορυκτών

1.2.4.1 Εισαγωγή

Ο φώσφορος στα υδατικά διαλύματα εμφανίζεται σε τέσσερις διαφορετικές μορφές ανάλογα με το pH. Οι μορφές αυτές είναι το τρισθενές ανιόν, PO_4^{3-} , το δισθενές ανιόν, HPO_4^{2-} , το φωσφορικό ιόν, H_2PO_4^- , και το φωσφορικό οξύ, H_3PO . Για τον λόγο αυτό δε μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων μέσω του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής καθώς τα φυσικά ορυκτά φέρουν ομώνυμο φορτίο με τα φωσφορικά ιόντα. Ως εκ τούτου καθίσταται αναγκαία η τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών. Η οργανική ουσία που χρησιμοποιήθηκε για αυτό τον σκοπό είναι το δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιοβρωμίδιο (HDTMA-Br).

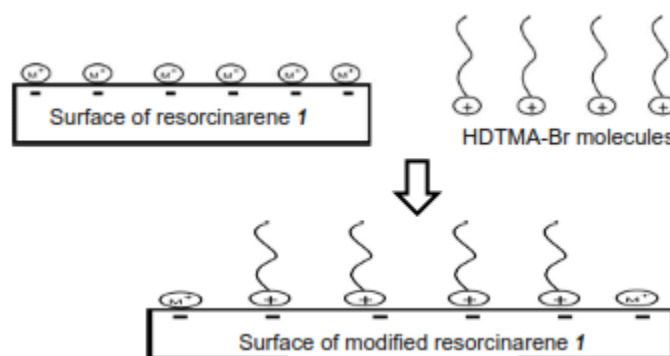
1.2.4.2 Οργανική τροποποίηση ζεόλιθου

Όπως έχει επισημανθεί ο ζεόλιθος έχει αρνητικό επιφανειακό φορτίο ως αποτέλεσμα της ισόμορφης υποκατάστασης των Si^{4+} και Al^{3+} στα τετράεδρα Si. Το φορτίο αυτό, που εξισορροπείται από θετικά ιόντα όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} , απωθεί τα ανιόντα. Λόγω των ανωτέρω ο φυσικός ζεόλιθος μπορεί να προσροφήσει ανιόντα μόνο κατόπιν αλλαγής του επιφανειακού του φορτίου. Η αλλαγή αυτή πραγματοποιείται με τα άλατα των τασιενεργών αμίνων με αλογόνα, όπως HDTMA-Br, HDTMA- H_2SO_4 και HDTMA-Cl και από οργανικές τασιενεργές ενώσεις όπως είναι οι διάφορες αμίνες. Η ένωση HDTMA-Br έχει βρεθεί ότι πραγματοποιεί την

καλύτερη τροποποίηση σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις που αναφέρθηκαν ενώ ταυτόχρονα ο ζεόλιθος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς αυτή την ένωση. (Li, Z., Anghel and I., & Bowman, R. S., 1998).

Οι τεταρτοταγείς αμίνες εμφανίζουν υδρόφιλες και υδρόφοβες ιδιότητες και τις περισσότερες φορές πρόκειται για ευδιάλυτα μόρια. Διαθέτουν μία μεγάλη ανθρακική αλυσίδα και ένα θετικά φορτισμένο άκρο. Τα κανάλια του ζεόλιθου είναι μικρότερα σε μέγεθος από τις διαστάσεις των αμινών με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η είσοδός τους στο εσωτερικό αλλά να περιορίζεται στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου. Τις περισσότερες φορές η τροποποίηση του εξωτερικού φορτίου γίνεται με άλας βρωμίου ή χλωρίου της τεταρτοταγούς αμίνης HDTMA. Στην ένωση αυτή το θετικά φορτισμένο άκρο ενώνεται με 16 άτομα άνθρακα δημιουργώντας μία επιμήκη ανθρακική αλυσίδα. Έχει διαπιστωθεί πως όσο περισσότερους άνθρακες έχει η αλυσίδα τόσο σταθερότερα συγκρατεί ο ζεόλιθος την τεταρτοταγή αμίνη. (Bowman et al., 2000).

Το φορτίο του ζεόλιθου μετατρέπεται από αρνητικό σε ουδέτερο σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία: όταν το οργανικό μόριο έρχεται σε επαφή με τον ζεόλιθο σε ποσότητα ισοδύναμη ή μικρότερη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C) του, το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του ανταλλάσσεται με τα κατιόντα της επιφάνειας του ορυκτού. Έτσι στην επιφάνεια του ζεόλιθου δημιουργείται ένα μονομοριακό στρώμα οργανικών μορίων.

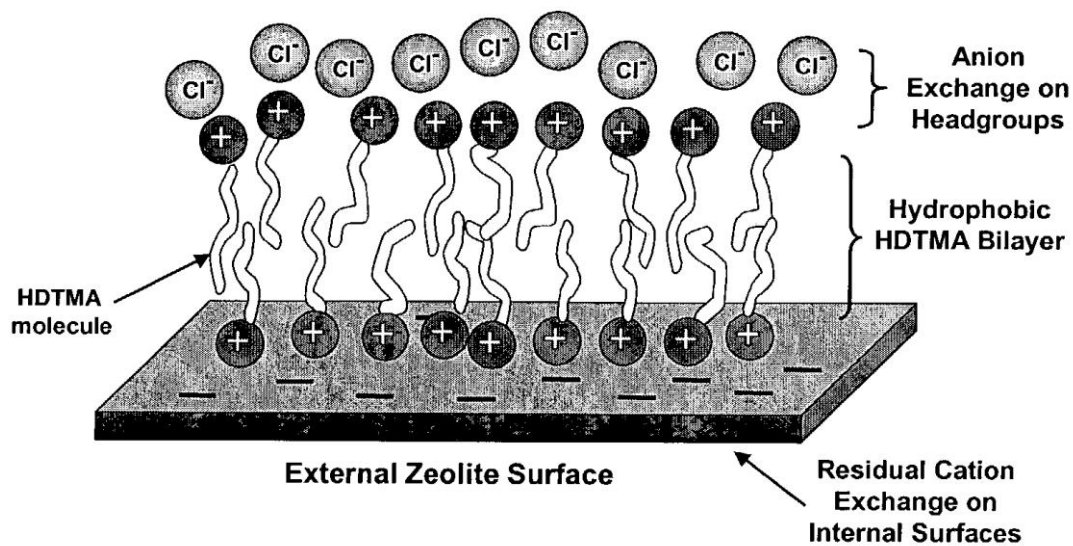


Εικόνα 12: Σχηματισμός μονομοριακού στρώματος (ανάκτηση από https://www.researchgate.net/figure/293194327_fig3_Figure-3-Mechanism-of-interaction-between-HDTMA-with-the-surface-of-resorcinarene-I)

Στην περίπτωση που το οργανικό μόριο υπερβαίνει σε ποσότητα την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων του ζεόλιθου, δημιουργείται διμοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων. Το υδρόφοβο τμήμα του οργανικού μορίου συνδέεται με δυνάμεις Vanderwaals με τα μόρια του πρώτου στρώματος και το υδρόφιλο άκρο που είναι θετικά φορτισμένο παραμένει ελεύθερο μετατρέποντας το εξωτερικό φορτίο του ζεόλιθου σε θετικό. (Li, Z., Anghel and I., & Bowman, R. S., 1998)

Η διμοριακή στοιβάδα συγκρατείται ασθενέστερα σε σχέση με την μονομοριακή. Αυτό συμβαίνει διότι στην μονομοριακή στοιβάδα αναπτύσσονται ισχυρότερες δυνάμεις (ηλεκτροστατικές) μεταξύ αυτής και του αρνητικού φορτίου του ζεόλιθου συγκριτικά με τις δυνάμεις (vanderwaals) που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο μονομοριακών στρωμάτων. Ωστόσο η διμοριακή στοιβάδα εμφανίζει και αυτή σημαντική αντοχή στην έκπλυση με οργανικά και υδατικά διαλύματα επιτρέποντας μόνο σε ένα μικρό μέρος των οργανικών μορίων να απομακρυνθούν από την έκπλυση. Αν η ποσότητα του οργανικού μορίου υπερβεί τη διπλάσια της εξωτερικής ικανότητας ανταλλαγής του ζεόλιθου συγκρατείται ασθενώς από επιφανειακούς δεσμούς δημιουργώντας συσσωματώματα οργανικών μορίων. Τα συσσωματώματα αυτά μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν κατά την έκπλυση.

Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι για ποσότητα οργανικών μορίων, όπως τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα, μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων του ζεόλιθου, το επιφανειακό φορτίο του ζεόλιθου μετατρέπεται από αρνητικό σε θετικό. Γίνεται έτσι εφικτό ο ζεόλιθος να συγκρατεί αρνητικά ιόντα στην επιφάνειά του. Ταυτόχρονα αποκτά την δυνατότητα να συγκρατεί μη πολικές οργανικές ενώσεις χάρις στις ανθρακικές αλυσίδες των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες στην επιφάνειά του. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατόπιν της μετατροπής του επιφανειακού του φορτίου ο ζεόλιθος διατηρεί ένα μέρος της ικανότητας του να συγκρατεί κατιόντα στις εξωτερικές θέσεις ανταλλαγής των οποίων το φορτίο δεν τροποποιήθηκε. Τέλος μπορεί να συγκρατεί κατιόντα, μόρια και μη πολικές ενώσεις στα κανάλια που δημιουργούνται στη δομή του. (Bowman et al., 2000).



Εικόνα 13: Προσρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων, κατιόντων και ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο (ανάκτηση από <https://www.google.com/patents/US7311839>)

Στο παραπάνω μοντέλο αναπτύσσονται ηλεκτροστατικής φύσεως δυνάμεις μεταξύ των θετικά φορτισμένων μορίων HDTMA και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του ζεόλιθου, δυνάμεις VanderWaals μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου μονομοριακού στρώματος, ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ανιόντων του διαλύματος και των θετικά φορτισμένων μορίων του δεύτερου μονομοριακού στρώματος, δυνάμεις vanderwaals μεταξύ του υδρόφοβου τμήματος των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας και των μη πολικών οργανικών μορίων, δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των υδρόφιλων τμημάτων των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας και δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των ανιόντων εξουδετέρωσης και του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας του ζεόλιθου.

Διαπιστώνεται έτσι ότι ο οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος εμφανίζει προσροφητικές ικανότητες σε ρύπους που εμφανίζουν θετικό ή αρνητικό φορτίο αλλά και σε ρύπους που δεν παρουσιάζουν φορτίο. Η παραπάνω ικανότητα σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παρασκευής του (450\$/tn) το καθιστούν ικανό για την εξυγίανση αρδευτικού κα πόσιμου νερού, υδάτινων όγκων που λειτουργούν ως φυσικοί αποδέκτες υδάτων που έχουν επιβαρυνθεί από ρυπαντικά στοιχεία, υγρατόπων, υδάτων του υπογείου υδροφόρου ορίζοντα καθώς και βιομηχανικών, γεωργικών και αστικών αποβλήτων. (Haggerty et al., 1994, Θάνος, 2013)

1.2.4.3 Φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με $Fe(II)$ και Fe^0

Σύγχρονες έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση σίδηρου μηδενικού σθένους (Fe^0), στη μορφή νάνο ή μικρο σωματιδίων μπορεί να αποτελέσει μέθοδο ικανή να αντιμετωπίσει προβλήματα που σχετίζονται με ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Πιο συγκεκριμένα η τεχνολογία αυτή έχει εφαρμοσθεί αποτελεσματικά για την αναγωγή νιτροβενζονίου, πολυχλωριομένου διφαινυλίου, βενζενίων, αιθανίων, χλωριομένων μεθανίων και αρκετών άλλων οργανικών ρυπαντών. Η μέθοδος αποσκοπεί στην αναγωγή διαφόρων ρυπαντών σε μορφές φιλικότερες προς το περιβάλλον.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου οφείλεται στις μοριακές και ατομικές δομές που έχουν τα νανοϋλικά. Οι δομές αυτές τους αποδίδουν πολύ καλές χημικές, καταλυτικές, ηλεκτρονικές, οπτικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες. Όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η επιφάνειά τους μεγαλώνει. Ως αποτέλεσμα η επιφάνεια εμφανίζει υψηλότερη ενέργεια καθώς έχει περισσότερους ακόρεστους δεσμούς. Έτσι, τα άτομα της επιφάνειας έχουν ισχυρή τάση να αλληλοεπιδρούν και να προσροφούν άλλα μόρια ή άτομα προκειμένου να σταθεροποιηθούν. Η μεγάλη επιφάνεια σε συνδυασμό με τον μικρό όγκο που παρουσιάζουν τους προσδίδει μεγάλη αποτελεσματικότητα. Τα νανοϋλικά εμφανίζουν με το πέρασμα του χρόνου όλο και περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές. (Θάνος, 2013)

1.2.4.4 Φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με κατιόντα μετάλλων

Τα τελευταία χρόνια εκτός από τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους τροποποίησης φυσικών ορυκτών, μελετάται και η δυνατότητα δέσμευσης συγκεκριμένων ανιόντων όπως αρσενικών ($H_2AsO_4^-$) και χρωμικών (CrO_4^- ή $HCrO_4^{2-}$) χρησιμοποιώντας κατιονικές μορφές των φυσικών ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα η μέθοδος αυτή αφορά στην επεξεργασία φυσικών ζεόλιθων με ένα ή περισσότερα κατιόντα μετάλλων μεταβαίνοντας στις αντίστοιχες κατιονικές μορφές τους.

Έχει εξεταστεί η δέσμευση ανιόντων από κατιονικές μορφές φυσικών ορυκτών όπως: μορφή αργύρου (Ag^+), μορφή θαλλίου (Tl^+), υδραργύρου (Hg^+) μολύβδου (Pb^{2+}), νατρίου (Na^+), βαρίου (Ba^{2+}), καλίου (K^+), νικελίου (Ni^{2+}), ασβεστίου (Ca^{2+}) και σιδήρου (Fe^{3+}).

Από τις προαναφερθείσες μελέτες διαπιστώθηκε ότι οι μορφές του μολύβδου και του αργύρου παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης ιωδιούχων ομάδων. Ωστόσο, η μορφή του μολύβδου παρουσίασε υψηλότερη σταθερότητα σε πειράματα εκρόφησης ιωδιούχων ομάδων σε υδατικά διαλύματα και σε διαλύματα χλωριούχου νατρίου.

Η τεχνολογία αυτή αποτελείται από δύο στάδια. Αρχικά γίνεται η τροποποίηση των φυσικών ορυκτών με κατιόντα μετάλλων προκειμένου να δημιουργηθούν οι κατιονικές μορφές τους και κατόπιν δεσμεύονται τα ανιόντα από την υδατική φάση

στην επιφάνεια των ορυκτών. Ο μηχανισμός του πρώτου σταδίου είναι η ιοντοεναλλαγή που πραγματοποιείται ανάμεσα στα εναλλάξιμα κατιόντα του διαλύματος τροποποίησης. Τα κατιόντα τροποποίησης παίρνουν τις κατάλληλες θέσεις στο πλέγμα και τα αρχικά εναλλάξιμα ιόντα του εκάστοτε ορυκτού ελευθερώνονται στο διάλυμα. Στο δεύτερο στάδιο η κατιονική μορφή του ορυκτού έρχεται σε επαφή με το διάλυμα όπου υπάρχουν τα ανιόντα που πρόκειται να δεσμευθούν. Κατ' αυτό τον τρόπο ξεκινάει εκ νέου ανταλλαγή των ιόντων τροποποίησης με τα κατιόντα του διαλύματος. Καθώς αυτά εξέρχονται από τα κανάλια του ορυκτού, τα ανιόντα του διαλύματος (I^- , $HCrO_4^-$) έρχονται σε επαφή με τα ιόντα τροποποίησης σχηματίζοντας δυσδιάλυτα άλατα (ιωδιούχος άργυρος, χρωμικός μόλυβδος κλπ). Τα άλατα αυτά, εν συνεχεία, προσροφώνται με την μορφή ιζήματος στην επιφάνεια των ορυκτών. (Gradev et al. 2002, Θάνος, 2013)

1.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών

Παρακάτω παρατίθεται βιβλιογραφική ανασκόπηση πάνω στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών.

Πίνακας 2: Επισκόπηση μελετών απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών

Τίτλος	Συγγραφείς	Έτος	Ορυκτό	Τροποποίηση	Ανιόν	Μέθοδος ανάκτησης	Σχόλια
Phosphorus adsorption-desorption on a surfactant-modified natural zeolite: a laboratory study	Nina S. Dionisiou et al.	2012	Ζεόλιθος	Τροποποίηση με HDTMA-Br	Φωσφορικά ανιόντα	Εκρόφηση με απιονισμένο νερό	Υψηλή προσροφητική ικανότητα του SMZ. Αύξηση της ικανότητας προσρόφησης με αύξηση του pH. Χαμηλά ποσοστά εκρόφησης με εκροφητικό μέσο το απιονισμένο νερό.
Simultaneous recovery of ammonium and phosphate from simulated treated wastewater effluents by activated calcium and magnesium zeolites	Xialei You	2017	Ζεόλιθος	Τροποποίηση με HDTMA-Br	Φωσφορικά ανιόντα	-	Μέγιστη ροφητική ικανότητα εμφάνισε ο τροποποιημένος ζεόλιθος με νάτριο (Ze-Na)
Comparison of the efficiency of modified	<u>Arezou Naghash</u> et	2015	Ζεόλιθος	Τροποποίηση με HDTMA-Br	Φωσφορικά ανιόντα	-	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων του SMZ-HDTMA

clinoptilolite with HDTMA and HDP surfactants for the removal of phosphate in aqueous solutions	al.			Και με HDP-Br			μεγαλύτερη από του CP και του SMZ-HDP . Ευνοείται η απομάκρυνση για αλκαλικά pH (pH=12)
Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg(OH) ₂	<u>Mohamed El Bouraie</u> et al.	2017	Μπεντονίτης	Τροποποίηση με Mg(OH) ₂	Φωσφορικά ανιόντα	-	Ιδανικό pH απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων: pH=7 T=45 °C, γρήγορη αποκατάσταση της ισορροπίας (t=2h)
Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species	<u>F. Houhoune</u> et al.	2017	Μπεντονίτης	Τροποποίηση με HDTMA-Br	Ουρανικά ανιόντα	-	Ευνοϊκό pH απομάκρυνσης ουρανικών ιόντων pH=10

2 Πειραματικό πρωτόκολλο

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Πιο συγκεκριμένα, παρακάτω, περιγράφονται τα υλικά, η διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των απαιτούμενων παραμέτρων.

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα πειράματα που έλαβαν χώρα.

Πίνακας 3: Σύνοψη βασικών παραμέτρων των πειραμάτων απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών.

a/a	Είδος πειράματος	Αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (mg/L)	Είδος ορυκτού	C ορυκτού (g/L)	pH
1	Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα	20	Ζεόλιθος	10	11
2	Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα	20	Μπεντονίτης	10	11
3	Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα	20	Ζεόλιθος	10	2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
4	Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα	20	Μπεντονίτης	10	2 3 4 5 6 7 8 9 10
5	Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα	5 10 15 20 25 50	Ζεόλιθος	10	11

		75			
6	Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα	20	Ζεόλιθος	1 5 10 15 20 50	11

Πίνακας 4: Σύνοψη βασικών παραμέτρων των πειραμάτων εκρόφησης φωσφορικών ανιόντων από τα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά.

α/α	Είδος πειράματος	Αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (mg/L)	Είδος ορυκτού	C ορυκτού (g/L)	pH	α/α
1	Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο	25	Ζεόλιθος	10	Απιονισμένο νερό	9
2	Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο	25	Ζεόλιθος	10	0.1 0.5 1 3 (εκρ, μέσο: NaCl)	9
3	Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο	25	Ζεόλιθος	10	0.1 0.5 1 3 (εκρ, μέσο: KCl)	9
4	Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο	25	Ζεόλιθος	10	3 (εκρ, μέσο: NaCl)	7 8 9 10 11 12
5	Εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο	25	Ζεόλιθος	10	3 (εκρ, μέσο: KCl)	7 8 9 10 11 12

2.1 Υλικά και μέθοδοι

Τα πειράματα της παρούσας Διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν στην Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών στο ΕΜΠ.

Για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

Υλικά

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:
Ορυκτά: τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος. Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από 85% κλινοπτιλόλιθο. Αμφότερα τα ορυκτά προμηθεύτηκαν από την εταιρεία S&B industrial minerals S.A.



Εικόνα 14: Ορυκτά μπεντονίτης και ζεόλιθος (προσωπικό αρχείο)

Αντιδραστήρια: τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Trimethyl-hexadecyl ammonium bromide, HDTMA-Br ($C_{19}H_{42}BrN$) της εταιρίας ARCOS Organics,

- Καυστικό νάτριο (NaOH) συγκέντρωσης 0,1 N της Merck,
- Υδροχλώριο (HCl) συγκέντρωσης 0,1N
- Χλωριούχο νάτριο (NaCl) της εταιρίας Panreac
- Χλωριούχο κάλιο (KCl) της εταιρίας Merck
- kit φωτομετρικής ανάλυσης ορθοφωσφορικών της εταιρίας Merck, (Phosphate Test Kit, Merck No 114848)

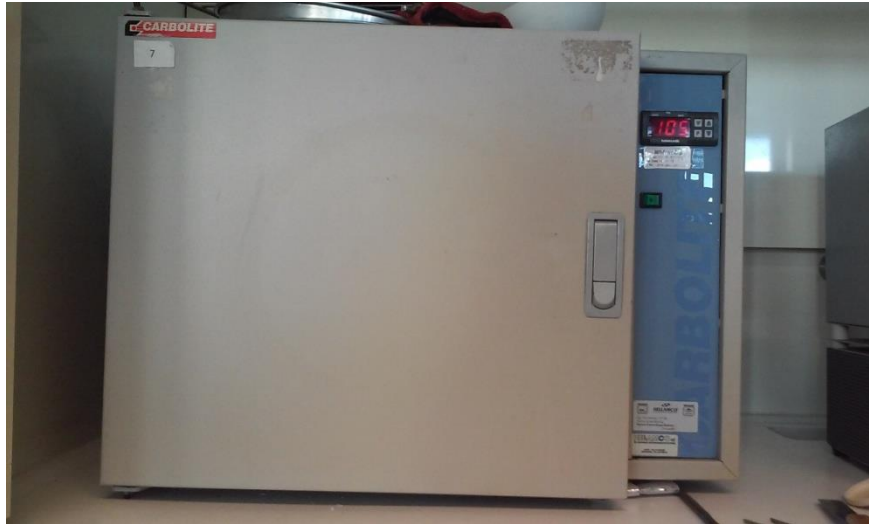
Όργανα

Εργαστηριακές συσκευές: Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batches), συσκευή διήθησης υπό κενό, πιπέτες, κωνικές και ογκομετρικές φιάλες σιφόνια, χωνιά, δοκιμαστικοί σωλήνες, ποτήρια ζέσεως, βάσεις ανάδευσης, ξηραντήρες και μαγνητικοί αναδευτήρες.



Εικόνα 15: Ξηραντήρας (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Φούρνος Carbolite της Hellamco: ο φούρνος χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά.

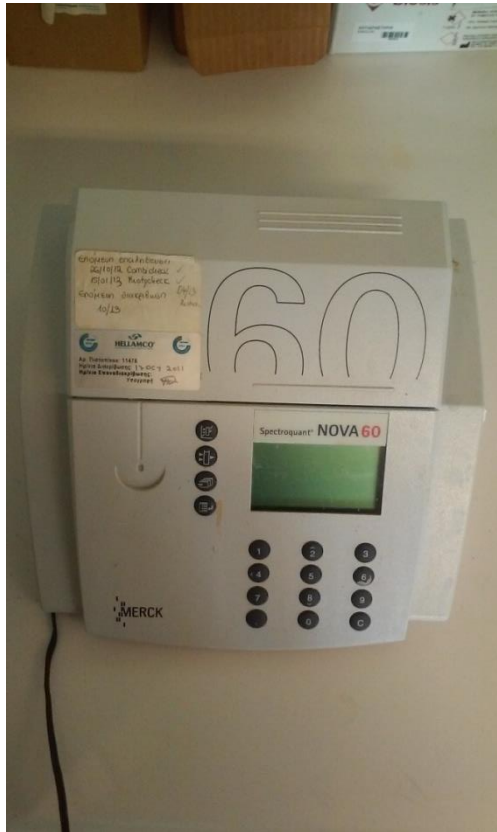


Εικόνα 16: Φούρνος Carbolite της Hellamco (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Κόσκινο: κόσκινο Retch για την παραλαβή της επιθυμητής κοκκομετρίας των ορυκτών.

Όργανα μέτρησης: εργαστηριακός ζυγός KernAls 120-4 και pH-μετρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco.

Φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck: χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των φωσφορικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 17: Φωτόμετρο SpectroquantNOVA 60 της Merck (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Spectroquant NOVA 60 της Merck: χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα στα μίγματα του HDTMA-Br και ορυκτού για να δούμε κατά πόσο τροποποιήθηκαν τα ορυκτά.



Εικόνα17:Spectroquant NOVA 60 της Merck (πηγή: προσωπικό αρχείο)

2.2 Τροποποίηση ορυκτών

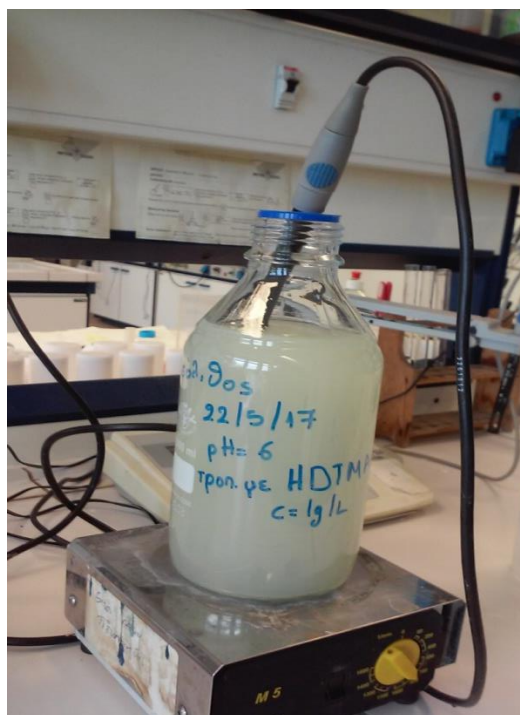
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος. Η κοκκομετρία του ζεόλιθου κατά την παραλαβή του ήταν 2-5 mm ενώ του μπεντονίτη ήταν μικρότερη από 0,18 mm. Η καθαρότητα των ορυκτών κατά την παραλαβή τους ήταν περίπου 75-85%. Το ειδικό βάρος του ζεόλιθου είναι: $2.01-2.26 \text{ gcm}^{-3}$ ενώ για τον μπεντονίτη 2.34 gcm^{-3} .

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, που προηγήθηκε της τροποποίησης ήταν η προετοιμασία των ορυκτών. Αρχικά μειώνεται η κοκκομετρία του ζεόλιθου με την διαδικασία της λειοτρίβισης. Ο μπεντονίτης κατά την παραλαβή του είχε την επιθυμητή κοκκομετρία οπότε δεν χρειάστηκε περαιτέρω επεξεργασία. Εν συνεχεία, τα ορυκτά με την επιθυμητή κοκκομετρία (<180μm) εκπλένονται προκειμένου να απομακρυνθεί η σκόνη και διάφορες προσμίξεις που πιθανόν να υπήρχαν στην επιφάνειά τους. Σημειώνεται ότι στα ορυκτά δεν πραγματοποιήθηκε καμία χημική επεξεργασία. Κατόπιν, τα ορυκτά οδηγούνται σε φούρνο στους 105 °C και καταλήγουν σε ξηραντήρα. Η τροποποίηση των ορυκτών πραγματοποιείται στις βέλτιστες συνθήκες pH και περιεκτικότητας για το εκάστοτε ορυκτό.

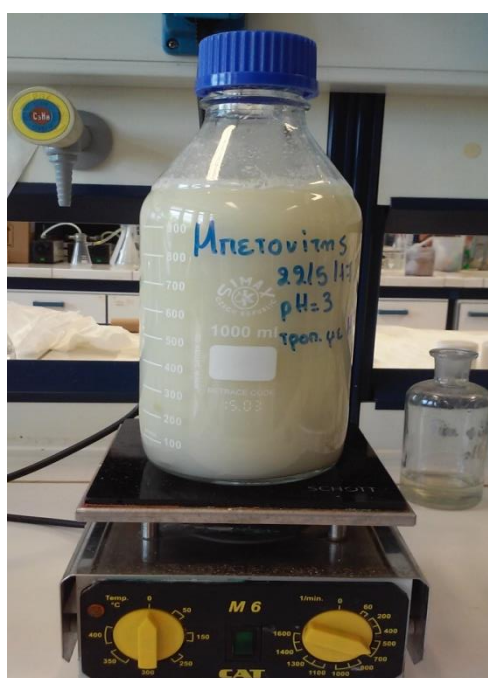
Οι βέλτιστες συνθήκες προέκυψαν έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση συναφών μελετών (Θάνος, 2013) από την οποία προκύπτουν τα παρακάτω (Θάνος, 2013):

Πίνακας 5: Βέλτιστες συνθήκες τροποποίησης των υπό εξέταση ορυκτών

	Ζεόλιθος	Μπεντονίτης
Περιεκτικότητα HDTMA-Br	1 g/L	2 g/L
pH	6	3
Συγκέντρωση ορυκτού	5 g/L	5 g/L



Εικόνα 18: Τροποποίηση ζεόλιθου με HDTMA-Br (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 19: Τροποποίηση μπεντονίτη με HDTMA-Br (πηγή προσωπικό αρχείο)

Η επιφανειακή τροποποίηση λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια οργανικού διαλύματος HDTMA-Br. Ο μηχανισμός της τροποποίησης έχει αναλυθεί στην ενότητα 2.2.3.

Συγκεκριμένα, ζυγίζονται οι κατάλληλες ποσότητες HDTMA-Br μοριακού βάρους $M_r=364,55$ και διαλύονται σε 1L απιονισμένου νερού εντός ογκομετρικών φιαλών 1L. Η διάλυση γίνεται υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία 50 °C, καθώς το HDTMA-Br σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι δυσδιάλυτο και δημιουργεί κρυστάλλους.

Για τον **ζεόλιθο**: παρασκευάζεται διάλυμα HDTMA-Br περιεκτικότητας 1g/L.

Για τον **μπεντονίτη**: παρασκευάζεται διάλυμα HDTMA-Br περιεκτικότητας 2g/L.

Κατόπιν, σε batchestou 1L τοποθετήθηκαν 5g από το κάθε ορυκτό με 1000ml από το διάλυμα HDTMA-Br που παρασκευάστηκε προηγουμένως. Στα μίγματα που προέκυψαν ρυθμίστηκε το pH με χρήση υδατικών διαλυμάτων HCl 0,1N και NaOH 0,1N στο βέλτιστο pH τροποποίησης για το κάθε ορυκτό. Το βέλτιστο pH βρέθηκε βιβλιογραφικά (Θάνος, 2013) και αντιστοιχεί σε pH=6 για τον ζεόλιθο και pH=3 για τον μπεντονίτη.

Τα μίγματα που προκύπτουν αναδεύονται σε 700-800rpm με μαγνητικό αναδευτήρα για 24 ώρες (24h) ώστε να πραγματοποιηθεί η επιφανειακή τους τροποποίηση. Ακολουθεί φυγοκέντρηση και διήθηση ώστε να παραληφθεί το τροποποιημένο ορυκτό και στη συνέχεια εκ νέου έκπλυση των ορυκτών με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων. Έπειτα, τα ορυκτά οδηγήθηκαν σε φούρνο στους 105 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατόπιν τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα εν αναμονή της χρησιμοποίησής τους για την απομάκρυνση φωσφόρου στους ακόλουθους πειραματικούς κύκλους.

2.3 Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων

2.3.1 1^{ος} πειραματικός κύκλος: Εξαγωγή μοντέλου κινητικής (πειράματα απομάκρυνσης 1 & 2)

Για το στάδιο της παρασκευής διαλύματος φωσφορικών ανιόντων, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $K_2PO_4 \cdot 3H_2O$. Η επιθυμητή συγκέντρωση των φωσφορικών ήταν 20mg/L. Η συγκέντρωση αυτή επιλέχθηκε ώστε να προσομοιάζει στη συγκέντρωση που συναντάται σε ένα πραγματικό ρεύμα υγρών αποβλήτων, και συγκεκριμένα στα στραγγίσματα (Kulikowska and Klimiuk, 2007). Για τον λόγο αυτό ζυγίστηκαν

0,152gK₂PO₄ · 3H₂O μοριακού βάρους Mr=228,2 που διαλύθηκαν σε 1L απιονισμένου νερού εντός ογκομετρικής φιάλης 1L.

Η ποσότητα της ένωσης που χρησιμοποιήσαμε προκύπτει από απλούς στοιχειομετρικούς υπολογισμούς: Στα 228,2g ένωσης υπάρχουν 31 gP. Οπότε για να υπάρχουν στο διάλυμα 20 mgP απαιτούνται $X = [(228,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3}) / 31] = 0,152 \text{ gK}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εξαγωγή μοντέλων κινητικής απομάκρυνσης των φωσφορικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά με HDTMA-Br. Σε κωνικές φιάλες των 100mL τοποθετήθηκαν 1g από το εκάστοτε τροποποιημένο ορυκτό (συγκέντρωση ορυκτού 10g/L). Στην συνέχεια, για να πετύχουμε συγκέντρωση φωσφορικών 20mg/L προστέθηκαν 20ml από το διάλυμα φωσφορικών που αναφέρθηκε παραπάνω μαζί με 80 ml απιονισμένου νερού, σε κάθε κωνική φιάλη. Τα διαλύματα των δύο ορυκτών ρυθμίστηκαν στο pH=11 για τον ζεόλιθο και στο pH=7 για τον μπεντονίτη, με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0,1N και τοποθετήθηκαν προς ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600rpm για 24 ώρες (24h). Η επιλογή των συγκεκριμένων τιμών pH έγινε έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση συναφών μελετών για το βέλτιστο pH απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων. Πιο συγκεκριμένα το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 11 για τον ζεόλιθο, όπως προτείνεται από τους Dionisiou, N. S. et al., 2013 που πραγματοποίησαν αντίστοιχα πειράματα. Για τον μπεντονίτη το pH ρυθμίστηκε στο 7 όπως προτείνεται από τους Houhoune F. et al, 2016 που πραγματοποίησαν αντίστοιχα πειράματα. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης λαμβάνονταν δείγματα των 5 ml με χρήση πιπέτας ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 21, 22, 23 και 24 h). Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα διέρχονταν από φυγόκεντρο για τον διαχωρισμό της υδατικής από την στερεή φάση.



Εικόνα 20: Φυγόκεντρος (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Από την υδατική φάση που προέκυπτε λαμβάνονταν 0,5 ml στα οποία προσθέτονταν 4,5 ml απιονισμένου νερού (αραίωση 1:10, προκειμένου η συγκέντρωση φωσφορικών να είναι στο εύρος ανάγνωσης του φωτόμετρου). Τα 5ml που προέκυπταν τοποθετούνταν σε δοκιμαστικό σωλήνα μαζί με τα standard του kit των φωσφορικών. Εν συνεχεία αναδεύονταν για να αναμιχθούν και τελικώς οδηγούνταν εντός κυψελίδας για την λήψη μέτρησης από το φωτόμετρο.

Κατόπιν υπολογίστηκε το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών από τον τύπο:

$$\text{Ποσοστό απομάκρυνσης(\%)} = (C_{\text{τυφλό}} - C_{\text{τελικό}}) / C_{\text{τυφλό}}$$

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα δύο εξεταζόμενα ορυκτά σε

κάθε ένα από τα χρονικά σημεία που αναφέραμε προηγουμένως. Οι μετρήσεις του φωτόμετρου χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του μοντέλου της κινητικής απομάκρυνσης.

2.3.2 2^οπειραματικό κύκλος: Επίδραση του pH στην προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων (πειράματα απομάκρυνσης 3&4)

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ανιόντων από τα ορυκτά μπεντονίτη και ζεόλιθο συναρτήσει του pH. Σε κωνικές φιάλες των 100mL τοποθετήθηκε 1g από το εκάστοτε τροποποιημένο ορυκτό. Στην συνέχεια, για να επιτευχθεί συγκέντρωση φωσφορικών 20mg/L, προσθέσαμε 20ml από το διάλυμα φωσφορικών που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο μαζί με 80 ml απιονισμένου νερού, σε κάθε κωνική φιάλη. Εξετάστηκαν οι τιμές pH από 2 έως 12 για τον ζεόλιθο και από 2 έως 10 για τον μπεντονίτη. Η ρύθμιση του pH σε κάθε διάλυμα έγινε με την χρήση HCl 0,1N και NaOH 0,1N. Τα διαλύματα αφού ρυθμιστούν στην εκάστοτε επιθυμητή τιμή pH τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα προς ανάδευση στα 600rpm.

Μετά την πάροδο δύομιση ωρών (2,5h) από την έναρξη της ανάδευσης λαμβάνεται μέτρηση από το φωτόμετρο για κάθε κωνική φιάλη ξεχωριστά με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο. Η επιλογή της ώρας παραλαβής δείγματος για μέτρηση επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα του προηγούμενου πειραματικού κύκλου, όπως θα αναλυθεί στην επόμενη ενότητα.

2.3.3 3ος πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης φωσφορικών στην προσρόφηση τους από τροποποιημένο ζεόλιθο

(πείραμα απομάκρυνσης 5)

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ανιόντων από τον ζεόλιθο συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών. Σε κωνικές φιάλες των 100mL τοποθετήθηκαν από 1g ζεόλιθου (συγκέντρωση ζεόλιθου 10g/L). Μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις φωσφορικών 5,10,15,20,25,50,75 και 100 mg/L ενώ το pH ρυθμίστηκε σε κάθε κωνική φιάλη σε pH=11 με χρήση

NaOH 0,1N (pHστο οποίο παρατηρήθηκε στον προηγούμενο κύκλο πειραμάτων η μεγαλύτερη απομάκρυνση φωσφορικών). Αφού ρυθμίστηκε το pHστην επιθυμητή τιμή, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600 rpm. Μετά από 2μιση ώρες (2,5h) λαμβάνεται μέτρηση από το φωτόμετρο με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο.

2.3.4 4^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων(πείραμα απομάκρυνσης 6)

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ανιόντων από τον ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης του ζεόλιθου. Σε κωνικές φιάλες των 100 mL κατασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης φωσφορικών 20 mg/Lμε τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο. Ανά μία κωνική φιάλη προστέθηκε ποσότητα ζεόλιθου 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 και 5 g/Lδίνοντας συγκεντρώσεις ορυκτού 1,5,10,15,20 και 50g/L, αντίστοιχα. Το pHρυθμίστηκε σε κάθε φιάλη σε pH=11 με χρήση NaOH 0,1N.Αφού ρυθμίστηκε το pHστην επιθυμητή τιμή, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600 rpm. Μετά την πάροδο 2,5 ωρών (2,5h) λήφθηκε μέτρηση από το φωτόμετρο με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο.

2.4 Εκρόφιση φωσφορικών ιόντων

2.4.1 5^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων (απιονισμένο νερό, KCl, NaCl) στην εκρόφιση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο. (πειράματα εκρόφισης 1, 2 & 3)

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε το ποσοστό εκρόφισης φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο που προηγουμένως είχε προσροφήσει φωσφορικά ανιόντα από 3 διαφορετικά εκροφητικά μέσα.



Εικόνα 21: Τροποποιημένος ζεόλιθος και τροποποιημένος ζεόλιθος που έχει προσροφήσει φωσφορικά (πηγή προσωπικό αρχείο)

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα NaCl, KCl και απιονισμένο νερό.

Με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο κατασκευάστηκαν σε τρία batches του ενός λίτρου το καθένα, διαλύματα φωσφορικών ανιόντων συγκέντρωσης 25 mg/L και συγκέντρωσης ζεόλιθου 10g/L.

Τα τρία αυτά batches τα διακρίνουμε στα batch A, B και Γ. Η διάκριση αυτή είναι σκόπιμη για την ακρίβεια των μετρήσεων. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα για δύομιση ώρες (2,5h). Εν συνεχεία, μετρήθηκε η συγκέντρωση φωσφορικών στην υγρή φάση, απομονώθηκε μέσω φυγοκέντρωσης η

στερεά φάση από κάθε batch ξεχωριστά και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 105 °C για δύομιση ώρες (2,5h).

Στη συνέχεια μελετήθηκε η εκρόφιση φωσφορικών ανιόντων με διαλύματα KCl και NaCl σε διάφορες συγκεντρώσεις (0.1, 0.5, 1 και 3 M). Πιο συγκεκριμένα σε κωνικές φιάλες των 100 mL προστέθηκε 1 g τροποποιημένου ζεόλιθου (συγκέντρωση 10 g/L) που προηγουμένως είχε προσροφήσει φωσφορικά ανιόντα. Μελετήθηκε το απιονισμένο νερό και διαλύματα NaCl και KCl ως εκροφητικά μέσα. Τα διαλύματα αυτά τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600 rpm για 24 ώρες. Στην συνέχεια λήφθηκε μέτρηση από το φωτόμετρο για κάθε κωνική φιάλη ξεχωριστά με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο. Κατά την εκρόφιση των φωσφορικών ανιόντων από τα διάφορα διαλύματα αλάτων η τιμή του pH ήταν περίπου pH=9 (pH χωρίς ρύθμιση)

2.4.2 6^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση του pH στην εκρόφιση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο. (πειράματα 10&11)

Στον έκτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε το ποσοστό εκρόφισης φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο που προηγουμένως είχε προσροφήσει φωσφορικά ανιόντα συναρτήσει του pH. Οι τιμές pH που μελετήθηκαν ήταν 7,8,9,10,11,12. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων KCl και NaCl που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 3M.

Με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο σε batch των 2 λίτρων παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων 25 mg/L. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν 20 g τροποποιημένου ζεόλιθου (συγκέντρωση ζεόλιθου 10g/L). Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα για δύομιση ώρες (2,5h). Εν συνεχεία, μέσω φυγοκέντρησης απομονώθηκε η στερεά φάση από κάθε batch ξεχωριστά και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 105 °C για δύομιση ώρες (2,5h).

Σε κωνικές φιάλες των 100 mL προστέθηκε 1 g τροποποιημένου ζεόλιθου (συγκέντρωση ζεόλιθου 10 g/L, που προηγουμένως είχε προσροφήσει φωσφορικά ανιόντα. Στα διαλύματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH των διαλυμάτων NaCl και KCl στην εκρόφιση φωσφορικών ανιόντων για τις τιμές pH που προαναφέρθηκαν. Τα διαλύματα αυτά τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600 rpm για 24 ώρες (24h). Στην συνέχεια λήφθηκε μέτρηση από το φωτόμετρο

για κάθε κωνική φιάλη ξεχωριστά με τρόπο όμοιο με αυτόν που αναφέρθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο.

3 Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν, επεξεργαστούν και σχολιασθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία.

3.1 Μέτρηση TOC

Στην παρούσα εργασία η μέτρηση TOC πραγματοποιήθηκε από το Total Organic Analyzer (TOC-V). Ο υπολογισμός του ολικού οργανικού φορτίου (TOC) πραγματοποιήθηκε τόσο στα φυσικά, μη τροποποιημένα ορυκτά όσο και στα τροποποιημένα δείγματα αλλά και στα δείγματα που έχουν προσροφήσει φωσφορικά ιόντα. Ο σκοπός της μέτρησης αυτής ήταν να επιβεβαιωθεί η διαδικασία της οργανικής τροποποίησης αλλά και να αξιολογηθεί η διαδικασία προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης TOC για τα φυσικά και για τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά.

Ορυκτό	TOC (%w/w) φυσικών ορυκτών	TOC (%w/w) οργανικά τροποποιημένων ορυκτών
Ζεόλιθος	0	5,2
Μπεντονίτης	0	23,9

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η οργανική τροποποίηση των ορυκτών πραγματοποιήθηκε επιτυχώς. Επίσης, το υψηλότερο ποσοστό προσροφούμενου ολικού οργανικού φορτίου που εμφανίζει ο μπεντονίτης μπορεί να δικαιολογηθεί απ' το γεγονός ότι μπορεί να προσροφά οργανικά μόρια εκτός από την επιφάνειά του και στον ενδοστρωματικό του χώρο (εσωτερικό της δομής του) (Krishna et al., 2001)

3.2 1^{ος} πειραματικός κύκλος: Μελέτη κινητικής

Η μελέτη της κινητικής απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων πραγματοποιήθηκε για τα ορυκτά ζεόλιθο και μπεντονίτη. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στον αντίστοιχο χρόνο που έλαβε χώρα η μέτρηση, το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων αλλά και η ικανότητα προσρόφησης q_e των φωσφορικών ιόντων.

Αναφορικά με την ικανότητα προσρόφησης αυτή ορίζεται έτσι όπως περιγράφεται παρακάτω.

Ικανότητα προσρόφησης (q_t)

Η ικανότητα προσρόφησης q_t (mg/g) είναι μέγεθος το οποίο εκφράζει την ικανότητα προσρόφησης ενός ρυπαντή ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου σε κάποια χρονική στιγμή εξέλιξης του φαινομένου t , και δίνεται από την σχέση:

$$q_t = (C_o - C_t) * V/m$$

όπου C_o η αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση του ρυπαντή (στην προκειμένη περίπτωση, των φωσφορικών ανιόντων) στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή $t=0$, C_t η συγκέντρωση του ρυπαντή στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή t , V_o όγκος του διαλύματος και m η μάζα του προσροφητικού υλικού (στην προκειμένη περίπτωση, των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών).

Τη χρονική στιγμή της αποκατάστασης της ισορροπίας του φαινομένου, το q_t συμβολίζεται με q_e , το οποίο υπολογίζεται από την ίδια σχέση στην οποία το C_t συμβολίζεται με C_e .

3.2.1 Μπεντονίτης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης κινητικής για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από οργανικά τροποποιημένο μπεντονίτη με HDTMA-Br.

Πίνακας 6: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του χρόνου t για pH=7

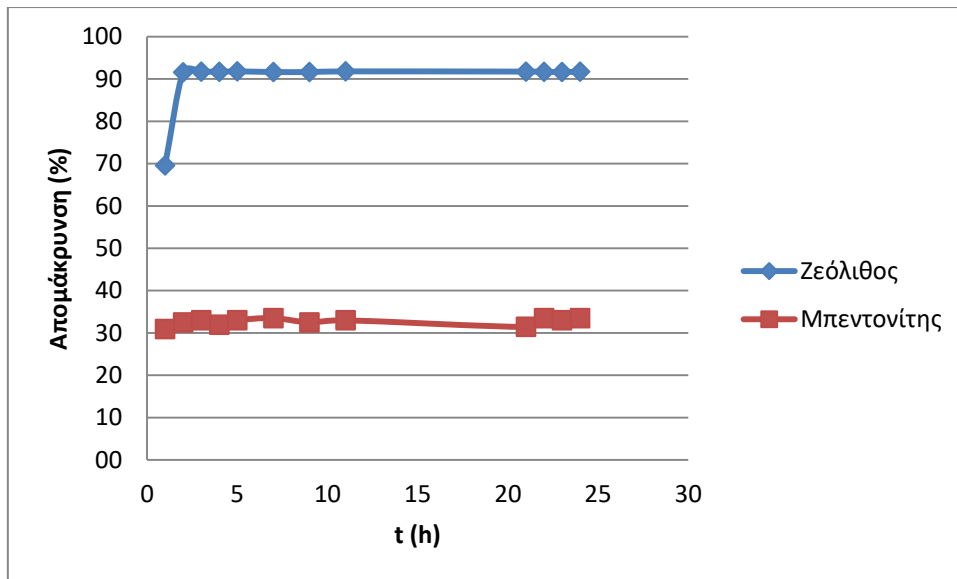
Ορυκτό: Μπεντονίτης			
t (h)	C_t(mg/l)	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)	q μπεντονίτη (mg PO₄⁻/g ορυκτού)
1	5.9	69.6	1.35
2	1.63	91.6	1.78
3	1.6	91.8	1.78
4	1.61	91.7	1.78
5	1.59	91.8	1.78
7	1.62	91.6	1.78
9	1.62	91.6	1.78
11	1.59	91.8	1.78
21	1.6	91.8	1.78
22	1.61	91.7	1.78
23	1.62	91.6	1.78
24	1.6	91.8	1.78

3.2.2 Ζεόλιθος

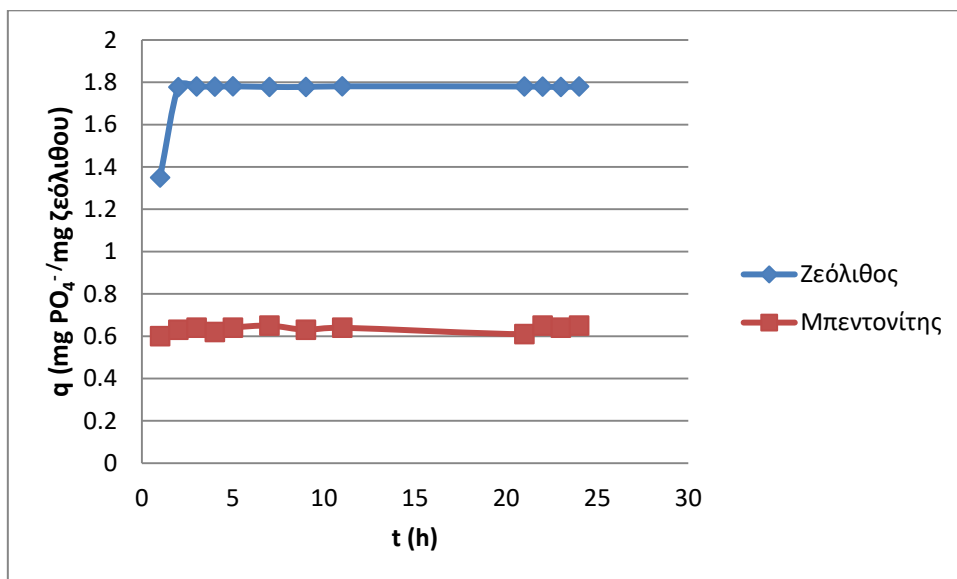
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης κινητικής για οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο με HDTMA-Br.

Πίνακας 7: απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του χρόνου t για pH=11

Ορυκτό: Ζεόλιθος			
t (h)	C_t (mg/l)	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)	q ζεόλιθου (mg PO₄⁻/g ορυκτού)
1	13.4	30.9	0.60
2	13.1	32.5	0.63
3	13	33.0	0.64
4	13.2	32.0	0.62
5	13	33.0	0.64
7	12.9	33.5	0.65
9	13.1	32.5	0.63
11	13	33.0	0.64
21	13.3	31.4	0.61
22	12.9	33.5	0.65
23	13	33.0	0.64
24	12.9	33.5	0.65



Διάγραμμα 1: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 2: Προσροφητική ικανότητα τροποποιημένων ορυκτών συναρτήσει του χρόνου t.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων έχει ολοκληρωθεί πρακτικά μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης του διαλύματος. Μετά την πάροδο των δύο ωρών ανάδευσης δεν παρατηρείται περαιτέρω απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων. Ωστόσο στα πειράματα που ακολουθούν τα ορυκτά αφήνονταν στον αναδευτήρα για 2,5 προκειμένου να διασφαλιστεί ότι απομάκρυνση έχει ολοκληρωθεί πλήρως.

Στο σημείο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί το κατά πόσο γίνεται απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων με τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά και όχι απλώς καταβύθιση λόγω της ρύθμισης του pH. Για το λόγο αυτό, έλαβαν χώρα τα παρακάτω πειράματα ελέγχου:

- 1) Σε κωνική φιάλη των 100mL παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης φωσφορικών 20mg/L **απουσία ορυκτού**, με τρόπο όμοιο με αυτό που αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.3.1. Τα διάλυμα ρυθμίστηκε σε pH=11 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0,1N και τοποθετήθηκαν προς ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600rpm για 2,5 ώρες.
- 2) Σε κωνική φιάλη των 100mL παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης φωσφορικών 20mg/L και συγκέντρωσης **μη τροποποιημένου ζεόλιθου** 10 g/l, με τρόπο όμοιο με αυτό που αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.3.1. Τα διάλυμα ρυθμίστηκε σε pH=11 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0,1N και τοποθετήθηκαν προς ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600rpm για 2,5 ώρες. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε με **μη τροποποιημένο μπεντονίτη**
- 3) Σε κωνική φιάλη των 100mL κατασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης φωσφορικών 20mg/L και συγκέντρωσης **τροποποιημένου ζεόλιθου** 10 g/l, με τρόπο όμοιο με αυτό που αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.3.1. Τα διάλυμα ρυθμίστηκε σε pH=11 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0,1N και τοποθετήθηκαν προς ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα στα 600rpm για 2,5 ώρες. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε για **τροποποιημένο μπεντονίτη** με την ρύθμιση του pH να γίνεται στο 7 με διάλυμα HCl 0,1N.

Η αρχική συγκέντρωση φωσφορικών στα υδατικά διαλύματα, όπως μετρήθηκε στο φωτόμετρο ήταν και στα τρία πειράματα 21,2 mg/l.

- Στο πρώτο πείραμα, απουσία ορυκτού, η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων ήταν 26,1%
- Στο δεύτερο πείραμα παρουσία μη τροποποιημένου ορυκτού η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων ήταν 27,1 % για το διάλυμα του ζεόλιθου και 25,4 για το διάλυμα του μπεντονίτη

- Στο τρίτο πείραμα ο οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος απομάκρυνε το 91,2% των φωσφορικών ιόντων και ο οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης το 38,4 %.

Η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων στα πρώτα δύο πειράματα γίνεται με καταβύθιση φωσφορικών ενώσεων. Στο τρίτο πείραμα, εκτός της απομάκρυνσης φωσφόρου λόγω καταβύθισης, πραγματοποιείται και ρόφηση φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών. Έτσι δικαιολογείται και η αύξηση της απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων κατά το τρίτο πείραμα.

3.3 2^οπειραματικό κύκλος: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση φωσφορικών

Για την μελέτη της απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά: ζεόλιθο και μπεντονίτη, συναρτήσεως του pH, πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις ολόκληρου του πειραματικού κύκλου. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων για τις διάφορες τιμές του pH που μελετήθηκαν, το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων αλλά και η ικανότητα προσρόφησης q_e των φωσφορικών ιόντων. Η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ήταν 21,1mg/L για την πρώτη επανάληψη του πειραματικού κύκλου και 21,7 mg/L για την δεύτερη επανάληψη. Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις λήφθηκαν μετά την πάροδο 2,5 ωρών.

3.3.1 Μπεντονίτης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ρόφησης φωσφορικών ιόντων από οργανικά τροποποιημένο μπεντονίτη με HDMA-Br, συναρτήσεως του pH.

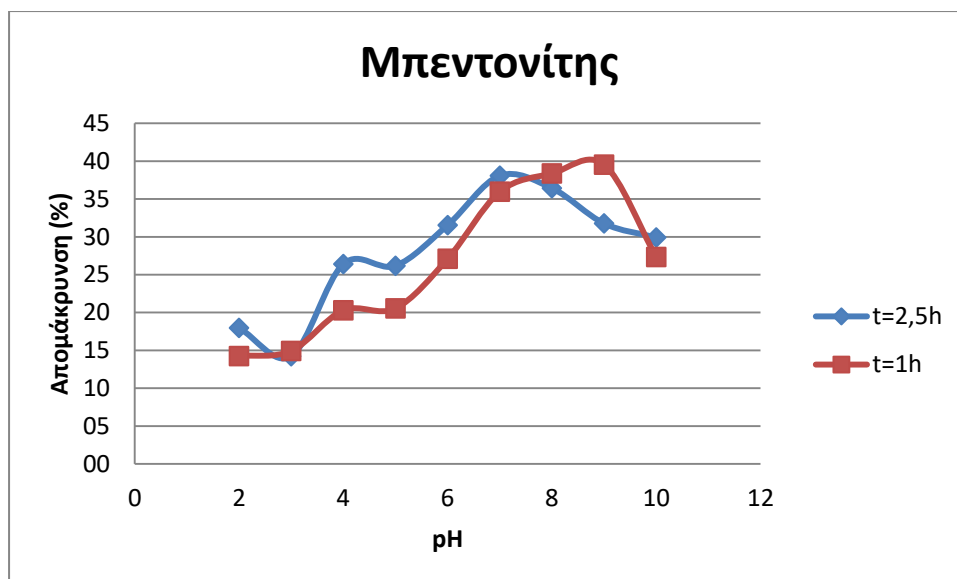
Πίνακας 8: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσεως του pH σε t=1h για pH=7

pH	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	C _τ	Απομάκρυνση	C _τ	Απομάκρυνση	C _τ	Απομάκρυνση

	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)
2	18,2	13,7	18,5	14,7	18,35	14,2
3	18,3	13,3	18,1	16,6	18,20	14,9
4	17,2	18,5	16,9	22,1	17,05	20,3
5	16,9	19,9	17,1	21,2	17,00	20,6
6	15,4	27,0	15,8	27,2	15,60	27,1
7	13,9	34,1	13,5	37,8	13,70	36,0
8	12,2	42,2	14,2	34,6	13,20	38,4
9	14,1	42,7	14,8	36,4	12,95	39,5
10	15,2	28,0	15,9	26,7	15,55	27,3

Πίνακας 9: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του pH σε t=2,5h για pH=7

pH	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)
2	17,8	15,6	17,30	20,3	17,55	18,0
3	18,5	12,3	18,20	16,1	18,35	14,2
4	15,4	27,0	16,10	25,8	15,75	26,4
5	15,4	27,0	16,20	25,3	15,80	26,2
6	14,4	31,8	14,90	31,3	14,65	31,5
7	13,2	37,4	13,30	38,7	13,25	38,1
8	13,8	34,6	13,40	38,2	13,60	36,4
9	14,5	31,3	14,70	32,3	14,60	31,8
10	14,8	29,9	15,20	30,0	15,00	29,9



Διάγραμμα 1: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο μπεντονίτη συναρτήσει του pHγια t=1hκαι t=2,5h

3.3.2 Ζεόλιθος

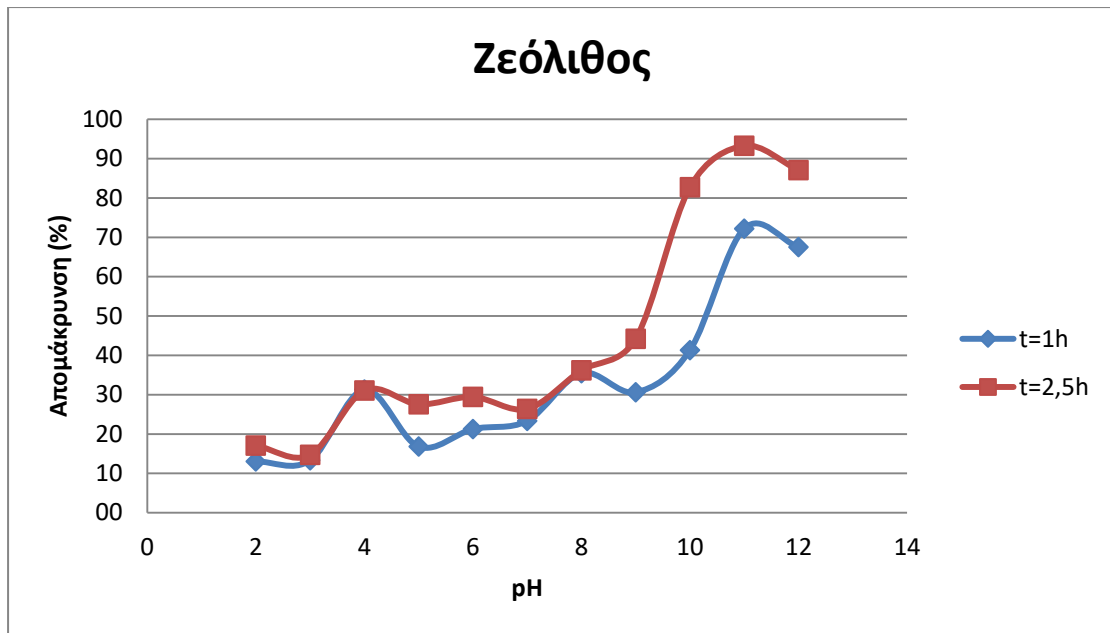
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ρόφησης φωσφορικών ιόντων από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο με HDMA-Br, συναρτήσει του pH.

Πίνακας 10: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH σε t=1h

pH	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)
2	19,1	9,5	18,1	16,6	18,60	13,0
3	18,3	13,3	18,8	13,4	18,55	13,3
4	14,6	30,8	14,8	31,8	14,70	31,3
5	17,7	16,1	17,9	17,5	17,80	16,8
6	16,7	20,9	17,0	21,7	16,85	21,3
7	16,6	21,3	16,2	25,3	16,40	23,3
8	14,1	33,2	13,5	37,8	13,80	35,5
9	14,6	30,8	15,1	30,4	14,85	30,6
10	12,8	39,3	12,3	43,3	12,55	41,3
11	5,7	73,0	6,2	71,4	5,95	72,2
12	7,0	66,8	6,9	68,2	6,95	67,5

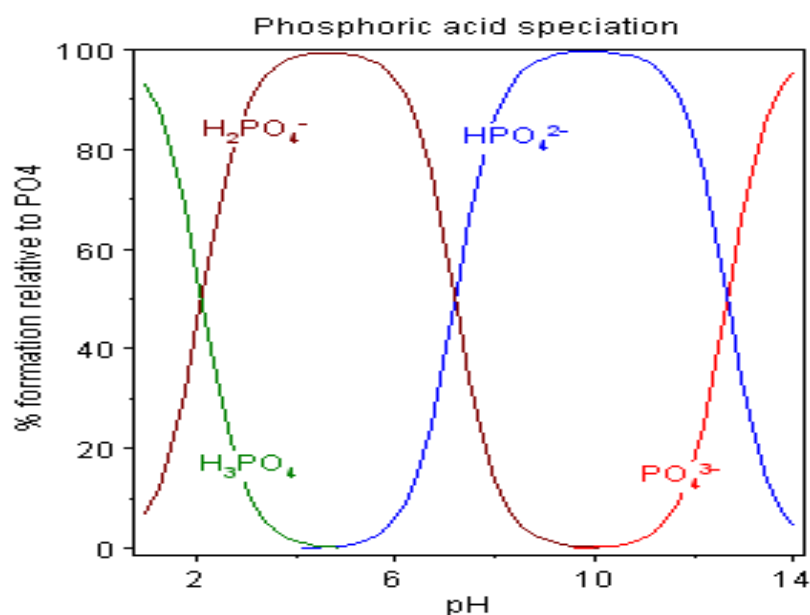
Πίνακας 11: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH σε t=2,5h

pH	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	C _τ (mg/L)	Απομάκρυνση (%)
2	17,20	18,5	18,30	15,7	17,75	17,1
3	18,30	13,3	18,20	16,1	18,25	14,7
4	14,90	29,4	14,60	32,7	14,75	31,1
5	15,40	27,0	15,60	28,1	15,50	27,6
6	14,90	29,4	15,30	29,5	15,10	29,4
7	15,50	26,5	16,00	26,3	15,75	26,4
8	13,90	34,2	13,40	38,3	13,65	36,2
9	10,80	48,8	13,10	39,6	11,95	44,2
10	3,30	84,4	4,10	81,1	3,70	82,7
11	1,51	92,8	1,37	93,7	1,44	93,3
12	2,80	86,7	2,72	87,5	2,76	87,1



Διάγραμμα 2: Απομάκρυνση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH για t=1h και t=2,5h

Στα υδατικά διαλύματα το φωσφορικό ιόν εμφανίζεται σε τέσσερις διαφορετικές μορφές, ανάλογα με την τιμή του pH που υπάρχει στο διάλυμα. Σε τιμές pH από 12 έως 14 κυριαρχεί το τρισθενές ανιόν PO_4^{3-} . Σε συνθήκες pH από 6,5 έως 12 κυριαρχεί το δισθενές ανιόν HPO_4^{2-} . Σε όξινες συνθήκες, με τιμές pH από 2 έως 6,5 κυριαρχεί το δισόξινο φωσφορικό ιόν H_2PO_4^- και σε συνθήκες pH χαμηλότερες από 2,5 κυριαρχεί η μορφή H_3PO_4 . Από το παρακάτω διάγραμμα, όπου παρουσιάζεται η κατανομή των μορφών του φωσφορικού ιόντος συναρτήσει του pH, διαπιστώνεται ότι είναι δυνατό οι διάφορες μορφές να συνυπάρχουν ανά δύο. (Dionisiou, N. S. et al., 2013)



Εικόνα 22: Μορφές των φωσφορικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH (ανάκτηση από <http://enacademic.com/dic.nsf/enwiki/14394>)

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα του ποσοστού απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του pH για τον τροποποιημένο ζεόλιθο, η τιμή του pH επηρεάζει άμεσα την ικανότητα του ζεόλιθου να απομακρύνει τα φωσφορικά ανιόντα. Για όξινες τιμές του pH παρατηρείται χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης (18% και 16% για pH=2 στις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα). Με την αύξηση του pH σταδιακά αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης. Η μέγιστη απομάκρυνση (93% για την πρώτη επανάληψη και 94% για την δεύτερη επανάληψη) παρατηρείται για pH=11. Περαιτέρω αύξηση του pH προκαλεί μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης φωσφορικών ανιόντων. Τα παραπάνω συμπεράσματα επαληθεύονται και από τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου.

Από τα διαγράμματα του ποσοστού απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του pH για τον τροποποιημένο μπεντονίτη διαπιστώνεται ότι η τιμή του pH δεν επηρεάζει ισχυρά την απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τον μπεντονίτη. Πιο συγκεκριμένα, για όξινες τιμές του pH παρατηρείται χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης (16% και 20% για pH=2 στις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα). Με αύξηση του pH σταδιακά αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης. Η μέγιστη απομάκρυνση στον πρώτο πειραματικό κύκλο παρατηρήθηκε για pH=7 με

37% και 39% απομάκρυνση φωσφορικών στις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα.

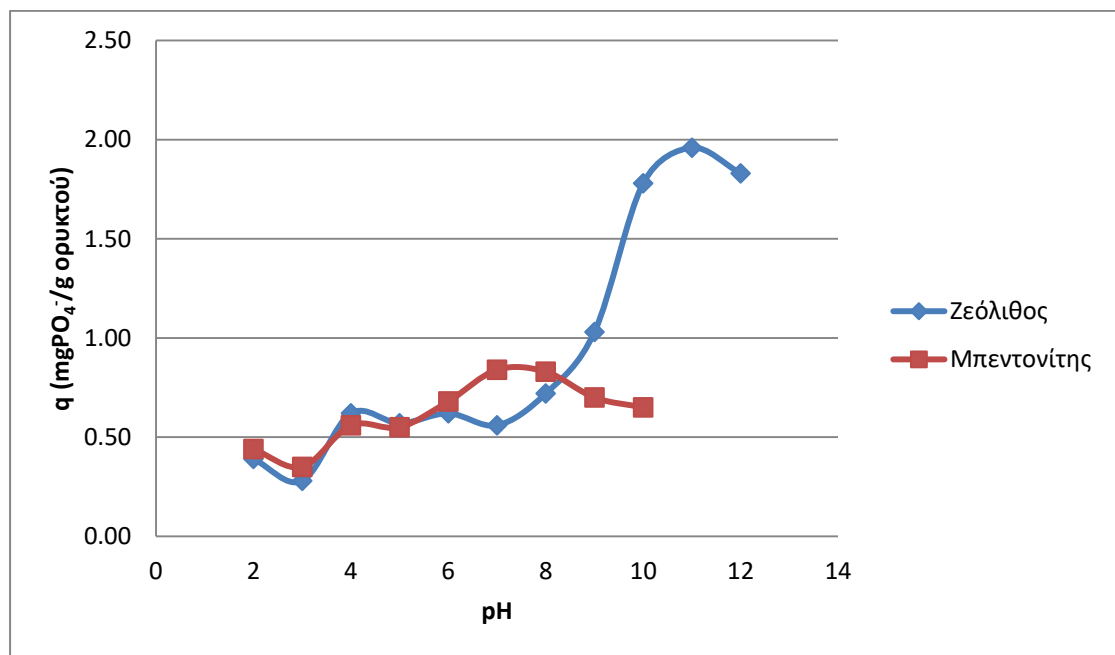
Σύμφωνα με τους Dionisiou. et al., 2013, και Θάνος, 2013 η απομάκρυνση ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο (με HDTMA-Br) γίνεται με ανταλλαγή ανιόντων. Πιο συγκεκριμένα, τα ανιόντα ανταλλάσσονται με Br⁻, που προέρχονται από το HDTMA-Br στην επιφάνεια του ζεόλιθου, και συγκρατούνται με ηλεκτροστατικό δεσμό. Επιπλέον, ο ηλεκτροστατικός δεσμός είναι ισχυρότερος για τα πολυσθενή ανιόντα σε σχέση με τα μονοσθενή και ισχυρότερος για τα ανιόντα με μικρότερη ενυδατωμένη ιονική ακτίνα. Με βάση αυτό και λαμβάνοντας υπόψη ότι τα μονοσθενή και δισθενή ανιόντα P έχουν παρόμοιες ενυδατωμένες ιονικές ακτίνες εκτιμώμενες στα 0,4 nm, η αύξηση της απομάκρυνσης P κατά την αύξηση του pH θα μπορούσε να οφείλεται σε ισχυρότερο ηλεκτροστατικό δεσμό μεταξύ του οργανικά τροποποιημένου ζεόλιθου και δισθενών ανιόντων P από τα μονοσθενή ανιόντα P. (Schroeder, 1984).

Για pH μεγαλύτερο του 11 απαντάται, όπως προαναφέρθηκε, το τρισθενές ανιόν PO₄⁻³. Ο ηλεκτροστατικός δεσμός που δημιουργείται είναι ισχυρότερος από αυτόν που δημιουργούσαν τα δισθενή και τα μονοσθενή ιόντα του φωσφόρου. Ωστόσο σύμφωνα με τον μηχανισμό της ανταλλαγής ιόντων απαιτούνται τρεις θέσεις ανταλλαγής στο τροποποιημένο ορυκτό. Ταυτόχρονα για pH μεγαλύτερο του 11 αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου (OH⁻). Έτσι αυξάνεται και ο ανταγωνισμός των φωσφορικών ιόντων και των ιόντων υδροξειδίου. Για τους δύο παραπάνω λόγους όταν το pH υπερβαίνει την τιμή 11 μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ανιόντων.

Πίνακας 12: Ικανότητα προσρόφησης των ορυκτών μπεντονίτη και ζεόλιθο συναρτήσει του pH

P H	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος Όρος	
	q _{μπεντονίτη} (mg PO ₄ /g ορυκτού)	q _{ζεόλιθου} (mg PO ₄ /g ορυκτού)	q _{μπεντονίτη} (mg PO ₄ /g ορυκτού)	q _{ζεόλιθου} (mg PO ₄ /g ορυκτού)	q _{μπεντονίτη} (mg PO ₄ /g ορυκτού)	q _{ζεόλιθου} (mg PO ₄ /g ορυκτού)
2	0,33	0,39	0,44	0,34	0,39	0,37
3	0,26	0,28	0,35	0,35	0,31	0,32
4	0,57	0,62	0,56	0,71	0,57	0,67

5	0,57	0,57	0,55	0,61	0,56	0,59
6	0,67	0,62	0,68	0,64	0,68	0,63
7	0,79	0,56	0,84	0,57	0,82	0,57
8	0,73	0,72	0,83	0,83	0,78	0,78
9	0,66	1,03	0,70	0,86	0,68	0,95
10	0,63	1,78	0,65	1,76	0,64	1,77
11	-	1,96	-	2,03	-	2,00
12	-	1,83	-	1,90	-	1,86



Διάγραμμα 3: Προσοφητική ικανότητα των ορυκτών μπεντονίτη και ζεόλιθο συναρτήσει του pH για $t=2,5$ h

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των φωσφορικών είναι ανάλογη του μεγέθους q στον παρόντα πειραματικό κύκλο καθώς η συγκέντρωση φωσφορικών και ορυκτού παραμένουν σταθερές. Έτσι, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων που απομακρύνονται είναι συνάρτηση του pH. Η μέγιστη τιμή του q είναι 0,84 mg/g για τον μπεντονίτη και 2,03 mg/g για τον ζεόλιθο για pH 7 και 11 αντίστοιχα.

3.3.3 Επιλογή ορυκτού

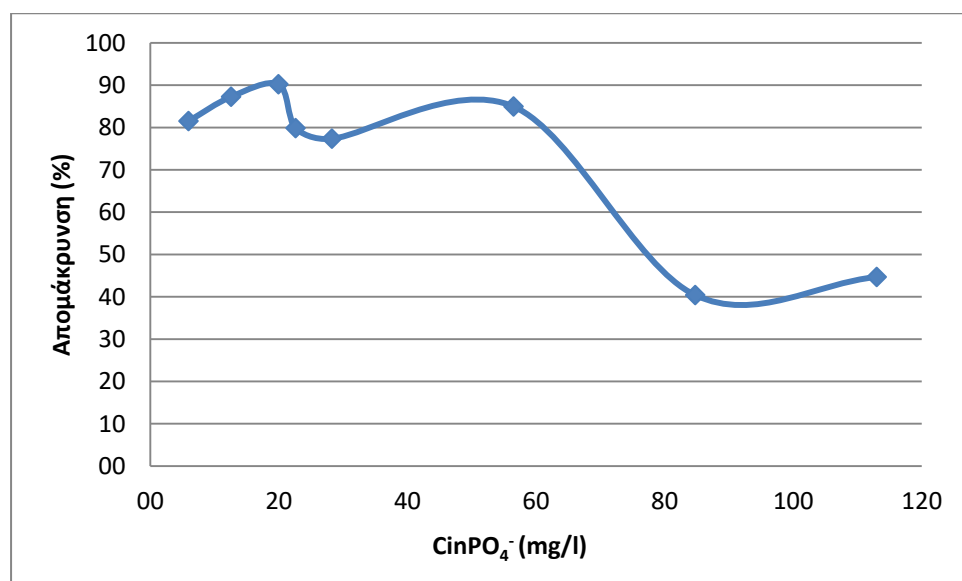
Από τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης φωσφορικών για τον μπεντονίτη συναρτήσει του pH, παρατηρείται ότι η υψηλότερη απομάκρυνση είναι 42,7% και εμφανίζεται στο pH=9. Το ποσοστό αυτό κρίνεται αρκετά χαμηλό σε σύγκριση με τις απομακρύνσεις ιόντων που παρατηρούνται στην βιβλιογραφία. Ακολούθως το ποσοστό απομάκρυνσης κρίνεται χαμηλό και για να ακολουθήσει εκρόφιση φωσφορικών ιόντων καθώς έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση συναφών μελετών, βρέθηκε ότι επιχειρείται εκρόφιση από οργανικά τροποποιημένα ορυκτά που έχουν ροφήσει τουλάχιστον 70 % των ιόντων. Για τον λόγο αυτό στους υπόλοιπους πειραματικούς κύκλους μελετήθηκε μόνο ο ζεόλιθος.

3.4 3^{ος} πειραματικό κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης φωσφορικών στην απομάκρυνσή τους από τροποποιημένο ζεόλιθο

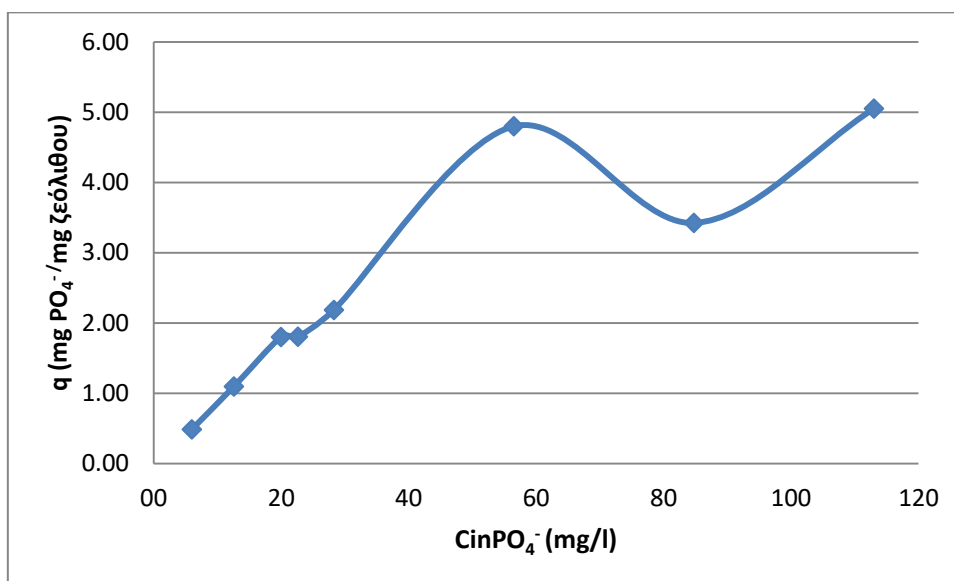
Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην απομάκρυνσή τους από τροποποιημένο ζεόλιθο πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις ολόκληρου του πειραματικού κύκλου. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων για της διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών που μελετήθηκαν, το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων αλλά και η ικανότητα προσρόφησης q_e των φωσφορικών ιόντων μετά την πάροδο 2,5 ωρών.

Πίνακας 13: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφορικών σε $t=2,5h$ για $pH=11$

$C_{in}PO_4^{-}$ (mg/L)	$C_{in}PO_4^{-}$ (mg/L)	1 ^η επανάληψη			2 ^η επανάληψη			Μέσος όρος		
		C_r (mg/L)	Απομάκρ. (%)	$Q_{\xi\epsilon\omicron\lambda\theta\omicron\nu}$ (mgPO ₄ ⁻ /g ορυκτού)	C_r (mg/L)	Απομάκρ. (%)	$Q_{\xi\epsilon\omicron\lambda\theta\omicron\nu}$ (mgPO ₄ ⁻ /g ορυκτού)	C_r (mg/L)	Απομάκρ. (%)	$Q_{\xi\epsilon\omicron\lambda\theta\omicron\nu}$ (mgPO ₄ ⁻ /g ορυκτού)
5	5,9	0,8	86,5	0,5	1,4	76,5	0,5	1,1	81,5	0,5
10	12,6	1,3	89,6	1,1	1,9	84,9	1,1	1,6	87,3	1,1
15	19,9	1,7	91,5	1,8	2,2	89,0	1,8	2,0	90,2	1,8
20	22,6	5,0	77,9	1,8	4,1	81,9	1,9	4,6	79,9	1,9
25	28,3	5,7	79,8	2,3	7,1	74,9	2,1	6,4	77,3	2,2
50	56,5	8,9	84,2	4,8	8,1	85,7	4,8	8,5	85,0	4,8
75	84,8	52,0	38,6	3,2	49,0	42,2	3,6	50,5	40,4	3,4
100	113,0	60,0	46,9	5,3	65,0	42,5	4,8	62,5	44,7	5,1



Διάγραμμα 4: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφορικών σε $t=2,5h$ με $pH=11$



Διάγραμμα 5: Ικανότητα προσρόφησης τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει της συγκέντρωσης φωσφορικών για $t=2,5$ h και $pH=11$

Στα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην απομάκρυνσή τους από τον τροποποιημένο ζεόλιθο. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο διάλυμα παρατηρείται μείωση της απομάκρυνσής τους. Ειδικότερα, για συγκεντρώσεις φωσφορικών από 5 g/L έως 50 g/L η απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων παραμένει περίπου σταθερή και κυμαίνεται από 80% έως 90%. Τα ποσοστά απομάκρυνσης φαίνεται να μειώνονται ιδιαίτερα όταν η συγκέντρωση φωσφορικών γίνεται μεγαλύτερη των 50 g/L. Πιο συγκεκριμένα για συγκεντρώσεις 75 g/L και 100 g/L φωσφορικών, η απομάκρυνση κυμαίνεται από 40% έως 45%. Αυτό συμβαίνει διότι για συγκεκριμένη συγκέντρωση ορυκτού υπάρχουν πεπερασμένες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Για κάποια οριακή συγκέντρωση φωσφορικών όλες οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης έχουν πληρωθεί. Έτσι, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων οδηγεί στην μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης φωσφορικών.

Από το διάγραμμα 5 συμπεραίνουμε ότι η μάζα φωσφορικών που απομακρύνεται ανά μονάδα ορυκτού αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση φωσφορικών. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται καθώς για μεγαλύτερη συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

δεσμεύονται περισσότερες ενεργές θέσης του ορυκτού από φωσφορικά ιόντα μέσω του μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων που προαναφέρθηκε στη παράγραφο 4.2.

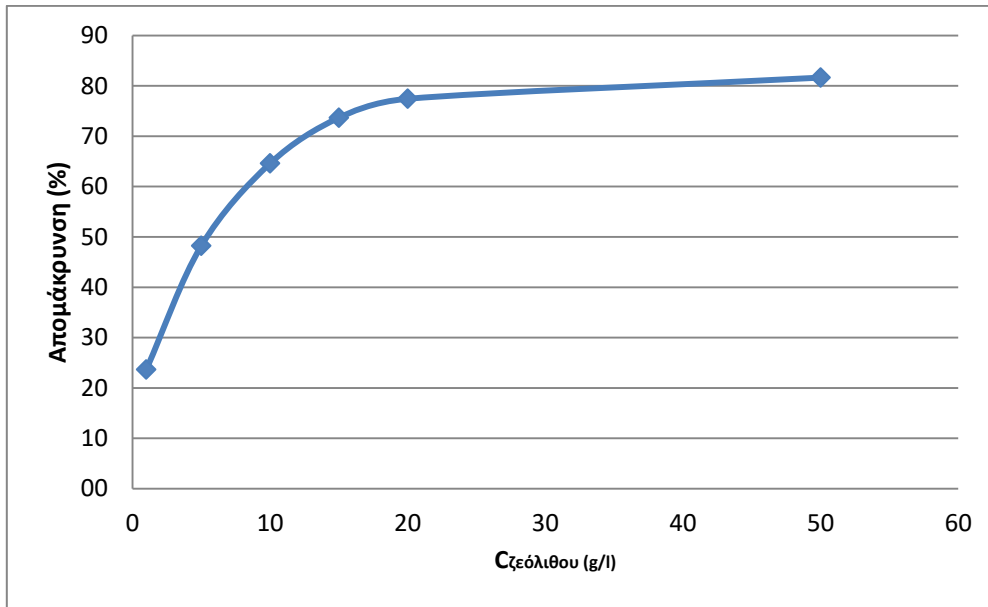
3.5 4^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων

Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις ολόκληρου του πειραματικού κύκλου. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων για τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις ορυκτού που μελετήθηκαν, το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων αλλά και η ικανότητα προσρόφησης q_e των φωσφορικών ιόντων μετά την πάροδο 2,5 ωρών. Η αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα ήταν 22,6 mg/L.

Πίνακας 14: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου σε $t=2,5h$

C _{ζεόλιθου} (g/l)	1 ^η επανάληψη			2 ^η επανάληψη			Μέσος όρος		
	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 2,5 h	Απομάκρ. (%)	q _{ζεόλιθου} PO ₄ ⁻ /g ορυκτού)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 2,5 h	Απομάκρ. (%)	q _{ζεόλιθου} PO ₄ ⁻ /g ορυκτού)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 2,5 h	Απομάκρ. (%)	q _{ζεόλιθου} PO ₄ ⁻ /g ορυκτού)
1	14,3	25,2	8,3	15	22,1	7,6	14,7	23,7	8,0
5	9,5	46,5	2,6	8,7	50,0	2,8	9,1	48,2	2,7
10	5,7	63,3	1,7	5,1	65,9	1,8	5,4	64,6	1,8
15	3,5	73,0	1,3	3,2	74,3	1,3	3,4	73,7	1,3

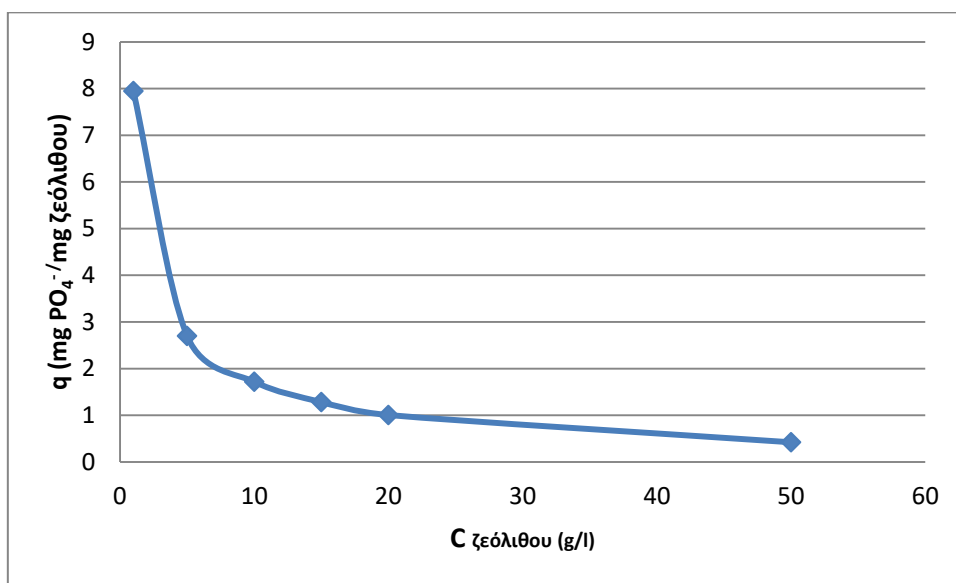
20	2,9	75,7	1,0	2,1	79,2	1,0	2,5	77,4	1,0
50	1,3	82,7	0,4	1,8	80,5	0,4	1,6	81,6	0,4



Διάγραμμα 6: Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου σε $t=2,5h$

Πίνακας 15: Ικανότητα προσρόφησης τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει της συγκέντρωσής του

C _{ζεόλιθου} (g/l)	q _{ζεόλιθου} (mg PO ₄ /g ορυκτού)		
	1 ^η επανάληψη	2 ^η επανάληψη	Μέσος Όρος
1	8,30	7,60	7,95
5	2,62	2,78	2,70
10	1,69	1,75	1,72
15	1,27	1,29	1,28
20	0,99	1,03	1,01
50	0,43	0,42	0,42



Διάγραμμα 3: Ικανότητα προσρόφησης τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει της συγκέντρωσής του

Στα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ζεόλιθου στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης φωσφορικών από το διάλυμα. Ειδικότερα, για συγκέντρωση ορυκτού 1g/L παρατηρείται απομάκρυνση 25,2 % και 22,1 % για τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης αυξάνονται και φτάνουν στην μέγιστη τιμή τους για την μέγιστη συγκέντρωση ορυκτού που εξετάστηκε, η οποία ήταν τα 50 g/L. Στην συγκέντρωση αυτή παρατηρήθηκε απομάκρυνση 82,7 % και 80,5 % για τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η αυξημένη συγκέντρωση του ορυκτού συνεπάγεται περισσότερες διαθέσιμες εναλλάξιμες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του ορυκτού για απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων.

Ωστόσο η μάζα των φωσφορικών που απομακρύνονται ανά μονάδα μάζας ορυκτού μειώνεται, γεγονός που δείχνει ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι λιγότερο αποτελεσματική. Αυτό συμβαίνει διότι η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα την μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στην διάχυση των ιόντων. Επίσης η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη

συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων και ακολούθως η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί συγκριτικά σε προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή.

3.6 5^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο.

Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων NaCl και KCl στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις ολόκληρου του πειραματικού κύκλου. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων για της διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις των αλάτων που μελετήθηκαν και το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων μετά την πάροδο 2,5 ωρών.

Εκρόφηση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο με εκροφητικό μέσο NaCl

Πίνακας 16: Αρχική συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα, συγκεντρώσεις φωσφορικών ανιόντων στο διάλυμα μετά από 2,5 ώρες ανάδευση για τα λίτρα Α,Β,Γ και μάζες προσροφημένων φωσφορικών ανιόντων από τον τροποποιημένο ζεόλιθο των λίτρων Α,Β,Γ

$C_{\text{PO}_4 \text{ real}}$ στο δ/μα ζεόλιθου (mg/l)	26,3
---	------

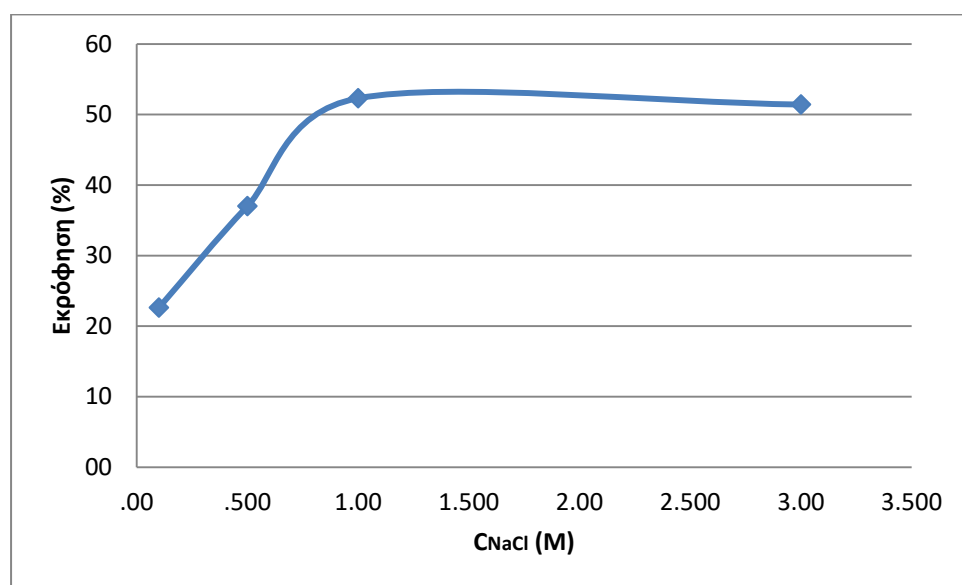
	C_{PO_4} διάλυμα (mg/l)	m_{PO_4} σε 10g ζεόλιθου (mg)
Batch A	7,3	19,0
Batch B	6,8	19,5
Batch Γ	7,6	18,7

*Στην πρώτη επανάληψη του πειραματικού κύκλου χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος από το Batch Γ ενώ στην δεύτερη επανάληψη χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος από το Batch A για

τις συγκεντρώσεις NaCl 0,1 και 1 M και από το Batch B για τις συγκεντρώσεις 0,5 και 3 M.

Πίνακας 17: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης NaCl

C _{NaCl} (M)	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	C _τ (mg/L) στις 24h	Εκρόφιση (%)	C _τ (mg/L) στις 24h	Εκρόφιση (%)	C _τ (mg/L) στις 24h	Εκρόφιση (%)
0,1	4,5	24,1	4,0	21,1	4,3	22,6
0,5	5,8	31,1	8,4	42,9	7,1	37,0
1	10,8	57,9	8,9	46,7	9,9	52,3
3	10,5	56,3	9,1	46,5	9,8	51,4



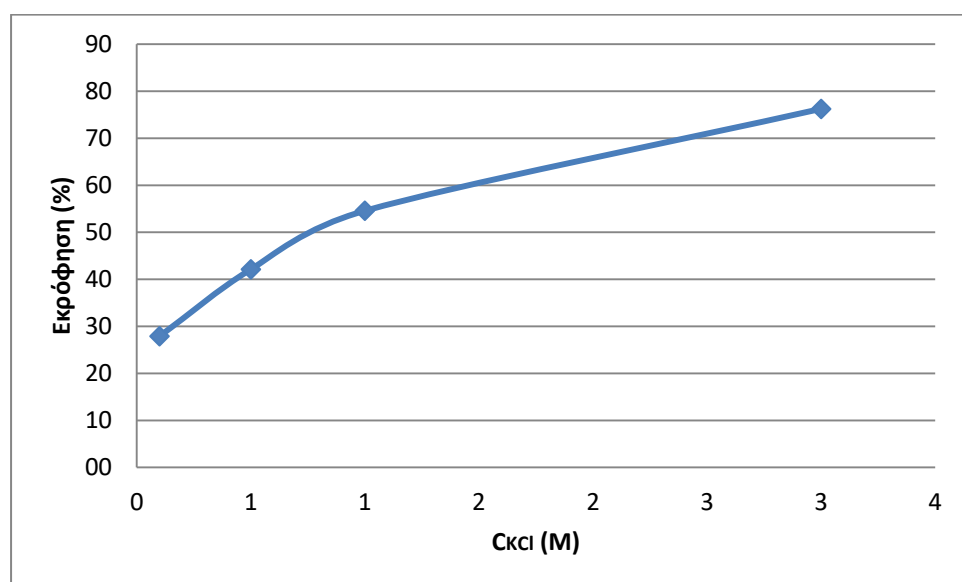
Διάγραμμα 7: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης NaCl

Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο με εκροφητικό μέσο KCl

*Στην πρώτη επανάληψη του πειραματικού κύκλου χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος από το Batch A ενώ στην δεύτερη επανάληψη χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος από το Batch B

Πίνακας 18: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης KCl

C _{KCl} (M)	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Εκρόφιση (%)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Εκρόφιση (%)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Εκρόφιση (%)
0,1	4,3	22,4	4,9	25,2	4,6	23,8
0,5	5,8	30,6	7,2	37,0	6,5	33,8
1	9,0	47,2	10,3	53,0	9,7	50,1
3	10,7	56,2	13,6	69,7	12,2	62,3



Διάγραμμα 8: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει της συγκέντρωσης KCl

Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο με εκροφητικό μέσο απιονισμένο νερό

Για την μελέτη της επίδρασης του απιονισμένου νερού ως εκροφητικού μέσου στην εκρόφιση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο πραγματοποιήθηκαν δύο (2) επαναλήψεις ολόκληρου του πειραματικού κύκλου από τις οποίες προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι στο συγκεκριμένο πειραματικό κύκλο λήφθηκαν μετρήσεις στις δύομιση ώρες (2,5h). Στην πρώτη επανάληψη η

συγκέντρωση προσροφημένων φωσφορικών ήταν 18,65 mg/L και στην δεύτερη 18,95 mg/L.

Πίνακας 19: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο για εκροφητικό μέσο απιονισμένο νερό

Απιονισμένο νερό	C_T (mg/L) στις 2,5 h	Απομάκρυνση (%)
1 ^η επανάληψη	4,5	24,1
2 ^η επανάληψη	4,3	22,7

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του KCl προκαλεί αύξηση της εκρόφισης των φωσφορικών ιόντων. Η μέγιστη εκρόφιση παρατηρείται για συγκέντρωση KCl 3M και είναι 62,3 %. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το NaCl με την μέγιστη εκρόφιση στις συγκεντρώσεις 1M και 3M. Η χρήση του απιονισμένου νερού ως εκροφητικού μέσου δεν είχε παρόμοια αποτελεσματικότητα καθώς η μέγιστη εκρόφιση ήταν 24,1%. Κατά συνέπεια το απιονισμένο νερό δεν αποτελεί ικανοποιητικό εκροφητικό μέσο για εκρόφιση φωσφορικών από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.2 η ρόφιση των φωσφορικών ιόντων πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού εναλλαγής ιόντων μεταξύ των φωσφορικών ιόντων και των ανιόντων Br⁻ που βρίσκονται στο υδρόφιλο άκρο της αλυσίδας των οργανικών μορίων της ένωσης HDTMA.

Η εκρόφιση των φωσφορικών ιόντων κατά την εφαρμογή των εκροφητικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν αποτελεί την αντίστροφη διαδικασία. Τα φωσφορικά ιόντα του ορυκτού εναλλάσσονται με τα ιόντα χλωρίου των δύο αλάτων. Ο προτεινόμενος αυτός μηχανισμός της εκρόφισης φωσφορικών ισχυροποιεί και τον μηχανισμό ρόφισης που προτάθηκε στην παράγραφο 4.2.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων προσφέρει στο διάλυμα περισσότερα ανιόντα χλωρίου και συνεπώς περισσότερα φωσφορικά κατιόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια του ζεόλιθου μέσω του μηχανισμού της εναλλαγής ιόντων.

3.7 6^{ος} πειραματικός κύκλος: Επίδραση του pH στην εκρόφιση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο

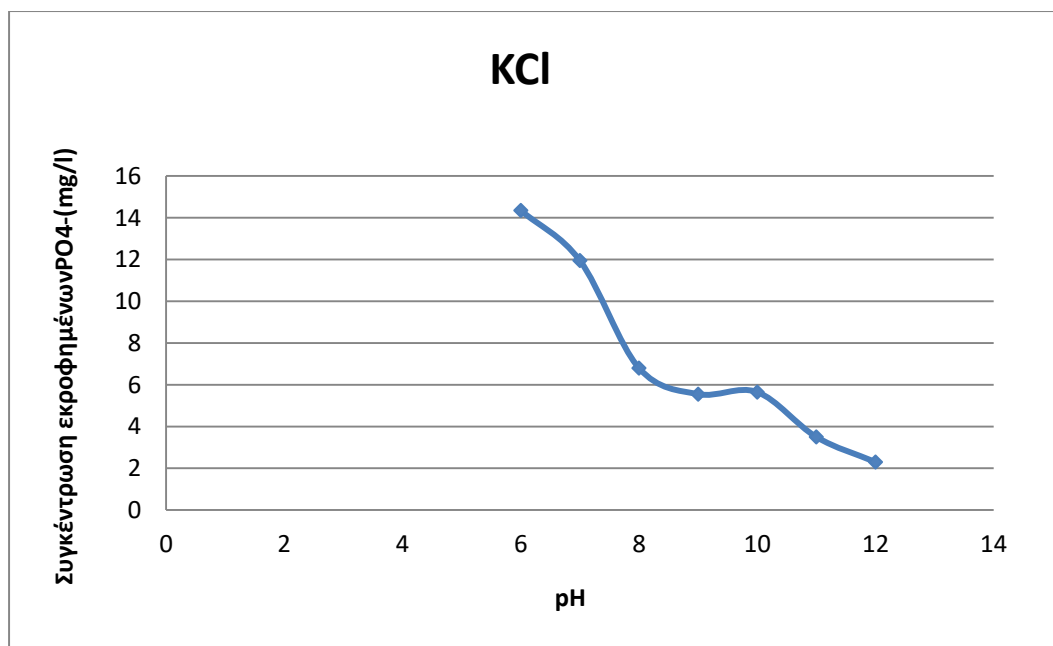
Για την μελέτη της επίδρασης της του pH στην εκρόφιση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένο ζεόλιθο πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις ολόκληρου του πειραματικού κύκλου για κάθε εκροφητικό μέσο (NaCl, KCl). Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μετά την πάροδο 2,5 ωρών για τις διάφορες τιμές που μελετήθηκαν και το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων μετά την πάροδο 2,5 ωρών.

Για την εξαγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε αναγωγή στο 1 L.

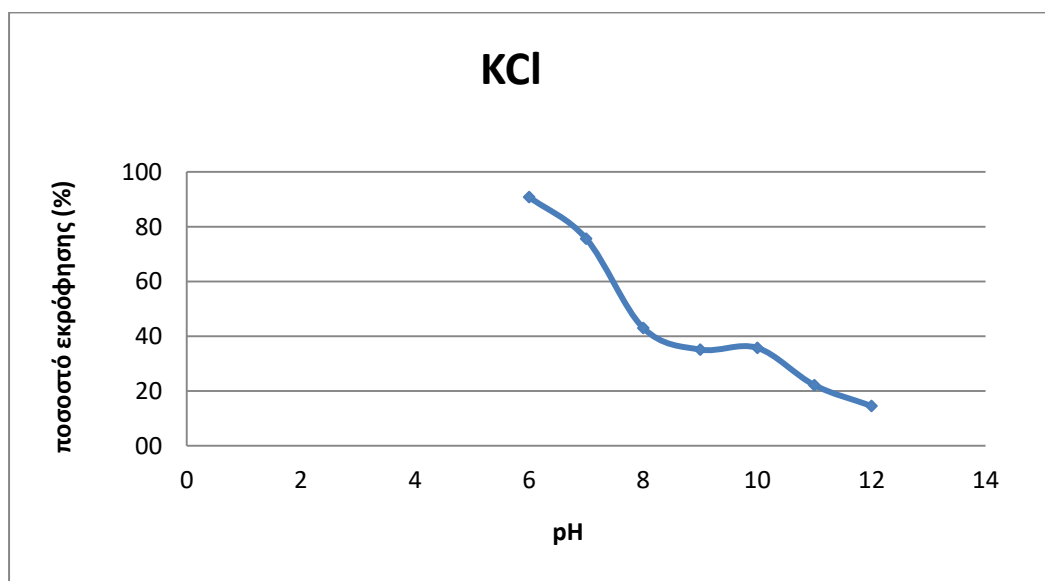
KCl

Πίνακας 20: Εκρόφιση φωσφορικών με KCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH

pH	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Απομάκρ. (%)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Απομάκρ. (%)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Απομάκρ. (%)
6	14,8	93,7	13,9	88,0	14,35	90,8
7	12,5	79,1	11,4	72,2	11,95	75,6
8	7,1	44,9	6,5	41,1	6,8	43,0
9	5,5	34,8	5,6	35,4	5,55	35,1
10	5,9	37,3	5,4	34,2	5,65	35,8
11	3,4	21,5	3,6	22,8	3,5	22,2
12	2,5	15,8	2,1	13,3	2,3	14,6



Διάγραμμα 9: Εκρόφηση φωσφορικών με KCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 10: Εκρόφηση φωσφορικών με KCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH

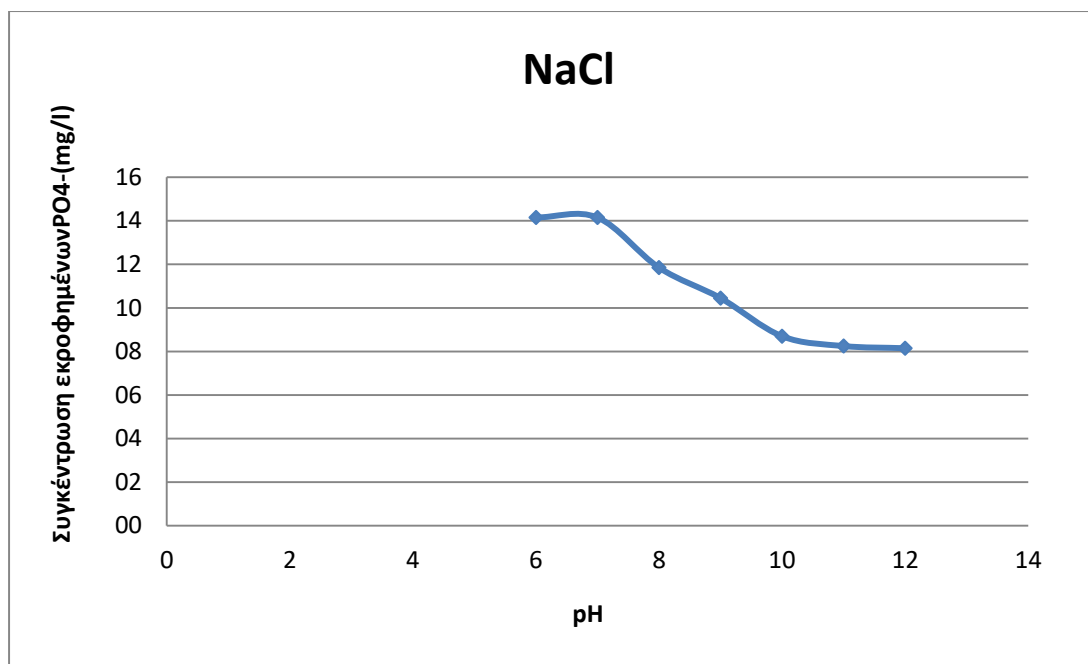
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι για εκροφητικό μέσο KCl η εκρόφηση των φωσφορικών ιόντων μειώνεται με την αύξηση του pH. Πιο συγκεκριμένα για pH=6 παρατηρούνται απομακρύνσεις 93,7% και 88,8% για τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα. Οι απομακρύνσεις αυτές είναι οι

μέγιστες που παρατηρήθηκαν συναρτήσει του pH. Η ελάχιστη εκρόφιση φωσφορικών ιόντων παρατηρήθηκε για pH=12 (μέγιστη τιμή pH που μελετήθηκε) και ήταν 15,8% και 13,3% για τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου αντίστοιχα.

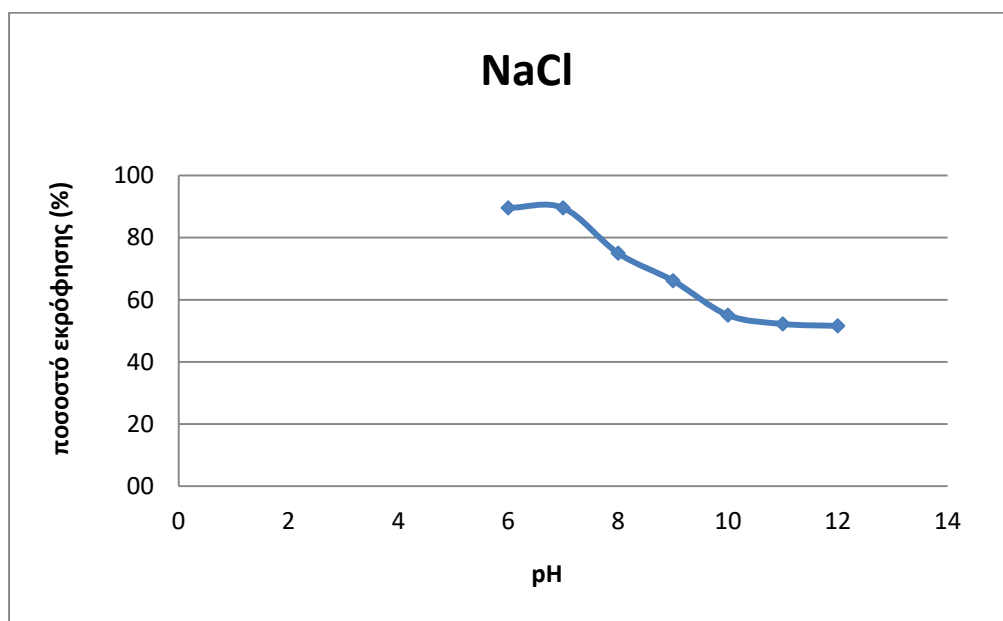
NaCl

Πίνακας 21: Εκρόφιση φωσφορικών με NaCl από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσει του pH

pH	1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		Μέσος όρος	
	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Απομάκρυνση (%)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Απομάκρυνση (%)	CPO ₄ ⁻ (mg/L) στις 24h	Απομάκρυνση (%)
6	13,9	88,0	14,4	91,1	14,2	89,6
7	14,3	90,5	14	88,6	14,2	89,6
8	11,6	73,4	12,1	76,6	11,9	75,0
9	10,8	68,4	10,1	63,9	10,5	66,1
10	8,8	55,7	8,6	54,4	8,7	55,1
11	8,5	53,8	8	50,6	8,3	52,2
12	8,1	51,3	8,2	51,9	8,2	51,6



Διάγραμμα 11: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσεως του pH



Διάγραμμα 12: Εκρόφιση φωσφορικών από τροποποιημένο ζεόλιθο συναρτήσεως του pH

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι για εκροφητικό μέσο NaCl η εκρόφιση των φωσφορικών ιόντων μειώνεται με την αύξηση του pH. Πιο συγκεκριμένα με εκροφητικό μέσο NaCl για pH=6 παρατηρούνται απομακρύνσεις 91,1% και 88,0% για τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου, αντίστοιχα. Οι

απομακρύνσεις αυτές είναι οι μέγιστες που παρατηρήθηκαν συναρτήσει του pH. Η ελάχιστη εκρόφιση φωσφορικών ιόντων παρατηρήθηκε για pH=12 (η μέγιστη τιμή pH που μελετήθηκε) και ήταν 8,1% και 8,5 για τις δύο επαναλήψεις του πειραματικού κύκλου αντίστοιχα.

4 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υγρά απόβλητα με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών και προέκυψε ότι η οργανική τροποποίηση ορυκτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα.

Η συγκεκριμένη μέθοδος πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες, καθώς βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση και άλλων ανιόντων από υδατικά διαλύματα, είναι **απλή** σαν μέθοδος, υπάρχει **διαθεσιμότητα** των ορυκτών και έχει **χαμηλό κόστος**.

Αρχικά συμπεραίνεται ότι η οργανική τροποποίηση των ορυκτών μπεντονίτη και ζεόλιθου με HDTMA-Br μπορεί να γίνει με επιτυχία στις βέλτιστες συνθήκες. Για τον **ζεόλιθο** οι **βέλτιστες συνθήκες** ήταν 1g/l HDTMA-Br, pH=6 και συγκέντρωση ζεόλιθου 5 g/l. Για τον **μπεντονίτη** οι **βέλτιστες συνθήκες** ήταν 2 g/l HDTMA-Br, pH=3 και συγκέντρωση ζεόλιθου 5 g/l.

Στο πρώτο στάδιο της μελέτης, όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων τόσο με οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο όσο και με μπεντονίτη, προέκυψε ότι ο μπεντονίτης δεν είναι αποτελεσματικός στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων παρόλο που η οργανική τροποποίησή του γίνεται με επιτυχία. Η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρήθηκε για pH=7 (43%). Το ποσοστό αυτό κρίνεται αρκετά χαμηλό σε σύγκριση με τις απομακρύνσεις ιόντων που παρατηρούνται στην βιβλιογραφία με χρήση παρόμοιων τεχνικών απομάκρυνσης. Αντίστοιχα το ποσοστό απομάκρυνσης κρίνεται χαμηλό και για να ακολουθήσει εκρόφηση φωσφορικών ιόντων καθώς έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση συναφών μελετών, βρέθηκε ότι επιχειρείται εκρόφηση από οργανικά τροποποιημένα ορυκτά που έχουν ροφήσει τουλάχιστον 70 % των ιόντων.

Σε αντίθεση με τον μπεντονίτη, ο ζεόλιθος ήταν αποτελεσματικός στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων καθώς για pH=11 παρατηρήθηκε απομάκρυνση 94 % .

Πιο συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα των πειραματικών κύκλων που έλαβαν χώρα στην παρούσα διπλωματική εργασία προκύπτουν τα ακόλουθα βασικά συμπεράσματα:

- Η μελέτη της **κινητικής** απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα με ορυκτά ζεόλιθο και μπεντονίτη έδειξε ότι η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων έχει ολοκληρωθεί πρακτικά μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης του διαλύματος.
- Από την εξέταση του **pH** του διαλύματος των φωσφορικών κατά το στάδιο της απομάκρυνσης διαπιστώνεται ότι για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων το βέλτιστο pH είναι 11 για τον ζεόλιθο και 7 για τον μπεντονίτη.
- Η επίδραση της **συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων** στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από ζεόλιθο έδειξε ότι για συγκεντρώσεις φωσφορικών έως και 50 mg/LPO₄⁻ παρατηρείται το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης. Για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την προαναφερθείσα το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σε μεγάλο βαθμό. Αυτό είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι για συγκεκριμένη συγκέντρωση ορυκτού υπάρχουν πεπερασμένες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Για δεδομένη συγκέντρωση φωσφορικών όλες οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης έχουν πληρωθεί. Έτσι, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων οδηγεί στην μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης φωσφορικών.
- Η εξέταση της επίδρασης της **συγκέντρωσης του ζεόλιθου** στην απομάκρυνση φωσφορικών έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσής του έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης. Αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του φωσφόρου. Η συγκέντρωση του φωσφόρου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_e) μειώνεται, γεγονός που δηλώνει ότι η διεργασία προσρόφησης είναι λιγότερο αποτελεσματική. Μεγαλύτερη προσρόφηση q_e επιτυγχάνεται στις μικρότερες συγκεντρώσεις τροποποιημένου ζεόλιθου. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου πραγματοποιείται συσσωμάτωση σωματιδίων το οποίο οδηγεί στην μείωση της συνολικής διαθέσιμης επιφάνειας του στερεού και στην αύξηση της αντίστασης της

διάχυσης των ιόντων. Παρόμοιο αποτέλεσμα παρατηρείται και στην περίπτωση όπου η ανάδευση δεν είναι η κατάλληλη και το ορυκτό καθιζάνει στον πάτο της κωνικής φιάλης.

- Η εξέταση της επίδρασης της **συγκέντρωσης των εκροφητικών μέσων** KCl, NaCl έδειξε ότι αύξηση της συγκέντρωσής τους οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού εκρόφησης φωσφορικών ιόντων. Από τα διάφορα διαλύματα των δύο αλάτων που μελετήθηκαν, το διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3M εμφάνισε την μεγαλύτερη εκρόφηση με ποσοστό 63% (pH=9 στο διάλυμα, χωρίς ρύθμιση). Αντίθετα η χρήση του απιονισμένου νερού ως εκροφητικού μέσου οδήγησε σε εκρόφηση που έφτασε μέχρι 24,1%. Τα ποσοστά που παρατηρούνται στην βιβλιογραφία σε αντίστοιχα πειράματα εκρόφησης ξεπερνάνε στην πλειονότητά τους το 60 %. Για τον λόγο αυτό η χρήση απιονισμένου νερού ως εκροφητικού μέσου κρίθηκε μη ικανοποιητική.
- Η μελέτη της επίδρασης του **pH στην εκρόφηση φωσφορικών ιόντων** με εκροφητικά μέσα KCl και NaCl έδειξε ότι το βέλτιστο pH εκρόφησης είναι 6 και για τα δύο εκροφητικά μέσα. Από τα διάφορα διαλύματα των δύο αλάτων που μελετήθηκαν το KCl εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα εκρόφησης στο pH=6 με ποσοστό εκρόφησης 91,0 %.

Από το σύνολο των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στην παρούσα εργασία, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η ανάδευση αποτελεί έναν από τους κύριους παράγοντες επιτυχίας της απομάκρυνσης. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων εμποδιζόταν από την αύξηση της θερμοκρασίας.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Δεδομένου ότι η απομάκρυνση πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα όπου υπήρχαν μόνο φωσφορικά ιόντα κρίνεται σκόπιμο να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα σε περίπτωση παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Τα διάφορα ανταγωνιστικά ιόντα είναι πιθανό να παρεμποδίζουν σε κάποιο βαθμό την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων.

Επίσης σημαντικό θεωρείται να πραγματοποιηθεί έρευνα που αφορά στις βέλτιστες συνθήκες επαναχρησιμοποίησης του ζεόλιθου που έχει απομακρύνει φωσφορικά

ιόντα. Επίσης προτείνεται να μελετηθεί ο αριθμός των κύκλων επαναχρησιμοποίησης του ζεόλιθου.

Τέλος πρέπει να πραγματοποιηθεί έρευνα για την απόδοση της απομάκρυνσης φωσφορικών από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο σε πραγματικές ροές αποβλήτων όπου πιθανόν υπάρχουν οργανικές ενώσεις, ανταγωνιστικά ανιόντα και κατιόντα μετάλλων, αλλά και να μελετηθεί η δυνατότητα εφαρμογής της παρούσας τεχνικής απομάκρυνσης σε πλήρη κλίμακα.

5 Βιβλιογραφία

Ashley, C. E., Carnes, E. C., Phillips, G. K., Padilla, D., Durfee, P. N., Brown, P. A., ... & Carroll, N. J. (2011). The targeted delivery of multicomponent cargos to cancer cells by nanoporous particle-supported lipid bilayers. *Nature materials*, 10(5), 389-397.

Beck, J., & Unterberger, S. (2006). The behaviour of phosphorus in the flue gas during the combustion of high-phosphate fuels. *Fuel*, 85(10), 1541-1549.

Benisch, M., Baur, R., Britton, A., Oleszkiewicz, J. A., & Neethling, J. B. (2009). Utilizing phosphorus recovery for optimization of the biological nutrient removal process. *Proc. IWA Special. Confer. Nutrient management in Wastewater Treatment Processes. Krakow*, 6-9.

Benitez-Nelson, Claudia R. «The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems.» *Earth-Science Reviews*, 17 May 2000: 109-135.

Berger, L. I. (1996). *Semiconductor materials*. CRC press.

Birgitte Lilholt Sørensen, Ole Leinikka Dall, Komal Habib. «Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge.» *Waste Management*, November 2015: 391-399.

Biswas, Biplop. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., & Kawakita, H. (2009). Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences*, 21(12), 1753-1760.

Bowman, R. S., Sullivan, E. J., & Li, Z. (2000). Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. *Natural zeolites for the third millennium*, 287-297.

Burke, S., Heathwaite, L., & Preedy, N. (2004). Transfer of phosphorus to surface waters; eutrophication. *Phosphorus in environmental technology: Principles and applications*, 120-146.

Catinat, M. (2010). Critical Raw Materials for the EU—Report of the Ad-Hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials. *EC, Brussels, Belgium*.

Cieřlik, B., & Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1728-1740.

Cordell, D., Drangert, J. O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global environmental change*, 19(2), 292-305.

Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747-758.

Couto, N., Guedes, P., Ferreira, A. R., Teixeira, M. R., Mateus, E. P., & Ribeiro, A. B. (2015). Electrolytic Process of Nanofiltration Concentrates—Phosphorus Recovery and Microcystins Removal. *Electrochimica Acta*, 181, 200-207.

Davis, J. R. (Ed.). (2001). *Copper and copper alloys*. ASM international.

De Lucas, A., Rodriguez, L., Villaseñor, J., & Fernández, F. J. (2007). Influence of industrial discharges on the performance and population of a biological nutrient removal process. *Biochemical engineering journal*, 34(1), 51-61.

- Dionisiou, N. S., Matsi, T., & Misopolinos, N. D. (2013). Phosphorus adsorption–desorption on a surfactant-modified natural zeolite: a laboratory study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1), 1362.
- De-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water research*, 38(19), 4222-4246.
- Ehbrecht, A., & Schuhmann, R. (2009). Crystallisation of calcium phosphates from waste-and processwater: Influence of the organic load. In *2nd IWA Specialized Conference ‘Nutrient Management in Wastewater treatment Processes*(pp. 1027-1032).
- Filippelli, G. M. (2008). The global phosphorus cycle: past, present, and future. *Elements*, 4(2), 89-95.
- Filippidis, A., & Kassoli-Fournaraki, A. (2000, September). Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. In *Proc. 5th Int. Conf. on Environ. Pollution*(pp. 149-155).
- Garrido-Baserba, M., Hospido, A., Reif, R., Molinos-Senante, M., Comas, J., & Poch, M. (2014). Including the environmental criteria when selecting a wastewater treatment plant. *Environmental modelling & software*, 56, 74-82.
- Gottardi, G., & Galli, E. (1985). Natural zeolites, 409 p.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1984). Chemistry of the Elements.
- Guedes, Paula et al. «Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electro-dialytic process.» *Waste Management*, May 2014: 886–892.
- Havukainen, J., Nguyen, M. T., Hermann, L., Horttanainen, M., Mikkilä, M., Deviatkin, I., & Linnanen, L. (2016). Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment. *Waste Management*, 49, 221-229.
- Houhoune, F., Nibou, D., Chegrouche, S., & Menacer, S. (2016). Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3459-3467.
- Jaffer, Y., Clark, T. A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36(7), 1834-1842.
- Kapagiannidis, A. G., Zafiriadis, I., & Aivasidis, A. (2009). Comparison between UCT type and DPAO biomass phosphorus removal efficiency under aerobic and anoxic conditions. *Water Science and Technology*, 60(10), 2695-2703.
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142-156.
- Kogel, J. E. (Ed.). (2006). *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. SME.
- Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A. P., Lebedynets, M., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2006). Porous structure of natural and modified clinoptilolites. *Journal of colloid and interface science*, 297(1), 77-85.

- Krishna, B. S., Murty, D. S. R., & Prakash, B. J. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20(1-2), 65-71.
- Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981-5985.
- Le Corre, K. S., E. Valsami-Jones, P. Hobbs, και S. A. Parsons. «Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review.» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009: 433-477.
- Li, Z., Anghel, I., & Bowman, R. S. (1998). Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19(6-7), 843-857.
- Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., ... & Zhang, Y. (2014). Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5), 372-377.
- Marcus, B. K., & Cormier, W. E. (1999). Going green with zeolites. *Chem. Eng. Prog*, 95(6), 47-53.
- Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3463-3470.
- Mercer, B. W., & Ames, L. L. (1978). Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. *Natural zeolites; occurrence, properties and uses*. Pergamon Press Co., Oxford, 451-462.
- Nakakubo, T., Tokai, A., & Ohno, K. (2012). Comparative assessment of technological systems for recycling sludge and food waste aimed at greenhouse gas emissions reduction and phosphorus recovery. *Journal of Cleaner Production*, 32, 157-172.
- Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M., & Jensen, P. E. (2013). Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere*, 91(7), 963-969.
- Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A., & Seco, A. (2008). Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, 99(11), 4817-4824.
- Pettersson, A., Åmand, L. E., & Steenari, B. M. (2008). Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 224-235.
- Saktaywin, W., Tsuno, H., Nagare, H., Soyama, T., & Weerapakkaron, J. (2005). Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery. *Water research*, 39(5), 902-910.
- Sampriti Katakia, Helen Westb, Michèle Clarke, D.C. Baruah. «Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential.» *Resources, Conservation and Recycling*, February 2016: 142-156.
- Scholz, R. W., Roy, A. H., & Hellums, D. T. (2014). Sustainable phosphorus management: a transdisciplinary challenge. In *Sustainable Phosphorus Management* (pp. 1-128). Springer Netherlands.
- Shu, H., Li, Y., Niu, X., & Wang, J. (2016). The stacking dependent electronic structure and optical properties of bilayer black phosphorus. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8), 6085-6091.

- Schroeder, D. (1984). *Soils-facts and concepts*. International Potash Institute.
- Simon, A., Borrmann, H., & Horakh, J. (1997). On the polymorphism of white phosphorus. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 130(9), 1235-1240.
- Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S., & Miyajiri, H. (2001). Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge. *Chemosphere*, 44(1), 23-29.
- Tan, Z., & Lagerkvist, A. (2011). Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3588-3602.
- Tao, X. U. E., & HUANG, X. (2007). Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 19(10), 1153-1158.
- Tarayre, C., De Clercq, L., Charlier, R., Michels, E., Meers, E., Camargo-Valero, M., & Delvigne, F. (2016). New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste. *Bioresource technology*, 206, 264-274.
- Virta, R. L. (1999). Zeolites-1998. *US. Geological Survey Mineral Survey Report*, 4.
- Vogel, C., Adam, C., Kappen, P., Schiller, T., Lipiec, E., & McNaughton, D. (2014). Chemical state of chromium in sewage sludge ash based phosphorus-fertilisers. *Chemosphere*, 103, 250-255.
- Xie, C., Zhao, J., Tang, J., Xu, J., Lin, X., & Xu, X. (2011). The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge. *Bioresource technology*, 102(3), 2455-2461.
- Yuan, Z., Pratt, S., & Batstone, D. J. (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current opinion in biotechnology*, 23(6), 878-883.
- Zhang, L., & Ninomiya, Y. (2007). Transformation of phosphorus during combustion of coal and sewage sludge and its contributions to PM 10. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 2847-2854.
- Zhou, M., & Li, Y. (2001). Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Science Society of America Journal*, 65(5), 1404-1412.
- Zhou, Y., Tang, L., Yang, G., Zeng, G., Deng, Y., Huang, B., ... & Wu, Y. (2016). Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons embedded with Pd/Fe bimetal nanoparticles for the dechlorination of 2, 4-dichlorophenol. *Catalysis Science & Technology*, 6(6), 1930-1939.
- Θάνος Αθανάσιος, «Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών», Ε.Μ.Π. Αθήνα 2013
- Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη, «Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας», Ε.Μ.Π. Αθήνα 2007, σελ. 53 73

Ιστοσελίδες

<http://agriculturalinformation4u.com/>

http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page10

<http://phosphorusfutures.net/the-phosphorus-challenge/the-story-of-phosphorus-8-reasons-why-we-need-to-rethink-the-management-of-phosphorus-resources-in-the-global-food-system/>

<http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>

http://www.geo.auth.gr/106/lessons/lesson_classif_mineral.pdf

<https://www.google.com/patents/US7311839>

<http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite->

<https://www.howtodetoxheavymetals.com/clinoptilolite-zeolites-how-to-detox-your-body/>

<https://www.ihs.com/products/phosphorus-chemical-economics-handbook.html>

https://www.researchgate.net/figure/293194327_fig3_Figure-3-Mechanism-of-interaction-between-HDTMA-with-the-surface-of-resorcinarene-I

<http://www.stonegateagricom.com/s/SupplyReserves.asp>

http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf

<https://zeolife.gr/tag/petrota/>