



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ**

Διδακτορική Διατριβή

Προσρόφηση θρεπτικών στοιχείων από υδατικά διαλύματα
και υγρά απόβλητα σε γεωυλικά

Δημήτρης Γ. Μητρόγιαννης

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Μαρία Ψυχογιού, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Μαρία Ψυχογιού, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Ιωάννης Μπαζιώτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΓΠΑ

Ιωάννης Αργυροκαστρίτης, Καθηγητής ΓΠΑ



**ΑΘΗΝΑ
2024**

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ**

Διδακτορική Διατριβή

Προσρόφηση θρεπτικών στοιχείων από υδατικά διαλύματα
και υγρά απόβλητα σε γεωυλικά

Nutrient adsorption from aqueous solutions and wastewater on geomaterials

Δημήτρης Γ. Μητρόγιαννης

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Μαρία Ψυχογιού, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Ιωάννης Μπαζιώτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΓΠΑ

Ιωάννης Αργυροκαστρίτης, Καθηγητής ΓΠΑ

Ιωάννης Μάσσας, Καθηγητής ΓΠΑ

Αριάδνη Αργυράκη, Καθηγήτρια Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Νικόλαος Κούκουζας, Διευθυντής Ερευνών (ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ)

Ιωάννης Αναστόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Προσρόφηση θρεπτικών στοιχείων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα σε γεωυλικά

Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων & Γεωργικής Μηχανικής
Εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων από γεωργοκτηνοτροφικά ή αστικά απόβλητα παρουσιάζει επιστημονικό και πρακτικό ενδιαφέρον στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και της αειφορικής γεωργίας. Ιδίως η αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών φωσφόρου (PO_4-P) γίνεται ακόμα πιο επιτακτική λαμβάνοντας υπόψη τους μη ανανεώσιμους ορυκτούς πόρους, που αποτελούν την μοναδική πρώτη ύλη παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων παγκοσμίως, και την εξάρτηση πολλών χωρών από εισαγωγές λιπασμάτων ή πρώτων υλών σε μια παγκόσμια αγορά που επηρεάζεται από γεωπολιτικές εντάσεις. Η προσρόφηση σε ορυκτά υλικά (γεωροφητές) έχει προταθεί ως μία σχετικά απλή και χαμηλού κόστους μέθοδος ανάκτησης P από υγρά απόβλητα. Οι εμπλουτισμένοι με θρεπτικά στοιχεία γεωροφητές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά υλικά, με σκοπό την βραδεία αποδέσμευση των θρεπτικών στοιχείων και τη βέλτιστη πρόσληψή τους από τα φυτά. Μια τέτοιου είδους εφαρμογή εξαρτάται από κριτήρια που σχετίζονται τόσο με το οικονομικό και περιβαλλοντικό αποτύπωμα της χημικής τροποποίησης του προσροφητικού υλικού όσο και με την πιθανή απελευθέρωση τοξικών στοιχείων ή ενώσεων από τον γεωροφήτη προς το έδαφος και τα επιφανειακά ύδατα. Επιπλέον, περιορισμένος αριθμός ερευνητικών εργασιών έχει εστιάσει σε πειράματα προσρόφησης με πραγματικά υγρά απόβλητα, στη βιοδιαθεσιμότητα του ανακτημένου/προσροφημένου P και στην αξιοποίηση των προσροφητών ως εδαφοβελτιωτικά υλικά.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελείται από πέντε πειραματικές εργασίες, στις οποίες ως κύριο προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z), μετά από επεξεργασία με διάλυμα $Ca(OH)_2$. Η συγκεκριμένη χημική ένωση παρουσιάζει πλεονεκτήματα από πλευράς χαμηλού κόστους αγοράς και ήπιων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που θα μπορούσαν να προκύψουν από την επεξεργασία του ζεόλιθου και την εφαρμογή του ως εδαφοβελτιωτικό υλικό. Στις τρεις πρώτες πειραματικές εργασίες, η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου για φωσφορικά ανιόντα μελετήθηκε σε υδατικά διαλύματα (Κεφάλαιο 3) και δύο πραγματικά υγρά απόβλητα, αστικής (νωπά ούρα, Κεφάλαιο 4) και γεωργικής προέλευσης (χωνεμένα απόβλητα ελαιотριβείου, Κεφάλαιο 5). Στις δύο τελευταίες εργασίες, που πραγματοποιήθηκαν με αναεροβίως χωνεμένα απόβλητα κτηνοτροφίας (Κεφάλαιο 6) και ελαιотριβείου (Κεφάλαιο 7), χρησιμοποιήθηκαν επίσης ιπτάμενη τέφρα (FA) λιγνίτη και ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) ως προϊόν υδροθερμικής επεξεργασίας της πρώτης. Σκοπός των δύο τελευταίων εργασιών ήταν η συγκριτική μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των τριών παραπάνω υλικών, με κοινό χαρακτηριστικό της επιφάνειά τους την παρουσία χημικών ομάδων που περιέχουν ασβέστιο (Ca). Κοινός σκοπός των πέντε πειραματικών εργασιών ήταν η διερεύνηση, σε χημικό και μοριακό επίπεδο, των μηχανισμών προσρόφησης πρωτίστως του φωσφόρου (P) και δευτερευόντως του αμμωνιακού αζώτου (NH_4-N) ή του καλίου (K^+), ανάλογα με τη χημική σύσταση κάθε αποβλήτου. Η μελέτη των μηχανισμών προσρόφησης βασίστηκε σε δοκιμές χημικής εκρόφησης και αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε συνδυασμό με ενέργεια διασποράς ακτίνων X

(SEM-EDS), ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) και φασματοσκοπίας υπερύθρου με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (IR-ATR).

Η πρώτη πειραματική εργασία (Κεφάλαιο 3) έδειξε ότι η επεξεργασία του ζεόλιθου (μεγέθους 1.19-2 mm) σε διαλύματα 0.1-1 mol Ca(OH)₂/L αύξησε σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου υλικού (CaT-Z), με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης (*R*%) του P από διαλύματα 10 και 100 mg P/L συγκριτικά με τον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ). Ο ζεόλιθος που προέκυψε από την επεξεργασία σε 0.25 mol/L Ca(OH)₂, παρουσίασε αυξημένο σημείο μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου ($pH_{pzc} = 9.98$) σε σύγκριση με τον ακατέργαστο ($pH_{pzc} = 6.14$). Για τα επόμενα πειράματα προσρόφησης επιλέχθηκε ο τροποποιημένος με 0.25 mol/L Ca(OH)₂ ζεόλιθος, καθώς δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην προσρόφηση του P μεταξύ των δειγμάτων του γεωροφητή που προέκυψαν από την επεξεργασία σε 0.1-1 mol/L Ca(OH)₂. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων πειραματικών συνθηκών στην προσρόφηση του P. Τιμές pH μεταξύ 4 και 9 δεν επηρέασαν την ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το διάλυμα των 10 mg P/L παρουσία του CaT-Z, υποδεικνύοντας την αποτελεσματική χρήση του προσροφητή σε ελαφρώς όξινης και αλκαλικές συνθήκες. Σε διαλύματα με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις P (0.5-10 mg/L) διαπιστώθηκε αύξηση της προσρόφησης με τη θερμοκρασία (15-35 °C) και χαμηλές υπολειμματικές συγκεντρώσεις P (81-238 μg/L). Τα πειράματα κινητικής στους 25 °C έδειξαν ότι η ισορροπία της προσρόφησης στο διάλυμα των 10 mg P/L επήλθε σε 5-7 ημέρες, ενώ για συγκεντρώσεις 100-500 mg P/L απαιτούνται 21-49 ημέρες. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του CaT-Z στα 500 mg P/L κυμάνθηκε από 13.34 έως 13.64 mg P/g μεταξύ 42 και 77 ημερών. Η παρουσία δισθενούς σιδήρου, διττανθρακικών, οξικών ή κιτρικών ανιόντων, όπως και της ανιονικής επιφανειοδραστικής ένωσης SDS, επέδρασε αρνητικά στην προσρόφηση του P από υδατικά διαλύματα. Οι αναλύσεις της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR-ATR) υπέδειξαν τον μηχανισμό της ανταλλαγής προσδετών (ligand exchange) μεταξύ ανθρακικών και φωσφορικών ανιόντων, ενώ οι αναλύσεις SEM-EDS επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό πολυστρωματικών φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) στην επιφάνεια του CaT-Z.

Στη δεύτερη εργασία (Κεφάλαιο 4), ο ακατέργαστος και τροποποιημένος ζεόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση P από αραιωμένα νωπά ούρα (fresh urine: FU) που αποτελούν σημαντική δευτερογενή πηγή θρεπτικών στοιχείων. Στο πρώτο δείγμα αποβλήτου (FU-1) χρησιμοποιήθηκαν και τα δύο υλικά με σκοπό τη σύγκριση μεταξύ τους, ενώ στο δεύτερο δείγμα (FU-2) χρησιμοποιήθηκε μόνο ο CaT-Z. Έμφαση δόθηκε στη διαδοχική εκρόφηση του P (NaHCO₃-P, NaOH-P, HCl-P) από τα δύο υλικά μετά την προσρόφηση στο απόβλητο FU-1, ώστε να εκτιμηθεί η συμβολή της προσρόφησης και της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση του P. Στα πειράματα με το απόβλητο FU-1, παρατηρήθηκαν χαμηλότερες υπολειμματικές συγκεντρώσεις P (0.58-135.82 mg/L) παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου σε σύγκριση με τον ακατέργαστο (6.39-259.02 mg/L). Εκτός αυτού, οι ολικές ποσότητες P που εκροφήθηκαν από τον CaT-Z ($q_{des} = 1.65-10.43$ mg P/g) στα τρία στάδια εκρόφησης, ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του NZ ($q_{des} = 1.65-10.43$ mg P/g). Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε περισσότερο P από το απόβλητο FU-1 συγκριτικά με τον ακατέργαστο. Η σύγκριση μεταξύ προσροφητικής (q_{ads}) και εκροφητικής (q_{des}) ικανότητας του CaT-Z έδειξε ότι η συμβολή της προσρόφησης (q_{ads}) στη συνολική απομάκρυνση του P από τα δύο απόβλητα ήταν μεγαλύτερη από εκείνη της κατακρήμνισης φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) στην υγρή φάση για όλα τα αραιωμένα δείγματα (5%, 10%, 50% και 75% κ.ο.) του αποβλήτου FU-1 που εξετάστηκαν. Η εκροφητική ικανότητα του CaT-Z, ως άθροισμα των

τριών σταδίων εκχύλισης, μετά την επαφή με το απόβλητο FU-1 και FU-2, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της πραγματικής συγκέντρωσης του P στον προσροφητή.

Τέλος, η διαδοχική εκκρόφηση του P από τα δύο υλικά έδειξε ότι το ποσοστό αραίωσης των αποβλήτων (και επομένως η αρχική συγκέντρωση του P) επηρέασε τη χημική μορφή (speciation) του προσροφημένου P. Συγκεκριμένα, το ισχυρώς προσροφημένο και δυσδιάλυτο κλάσμα Ca+Mg-P (HCl-P) ήταν κυρίαρχο στον CaT-Z μετά την επαφή με τα λιγότερο αραιωμένα απόβλητα (75% FU-1, 50% FU-1 και 25% FU-2), ενώ ο ασθενώς προσροφημένος και φυτοδιαθέσιμος P κατά Olsen (NaHCO₃-P) κυριάρχησε στον CaT-Z μετά την προσρόφηση στα περισσότερα αραιωμένα απόβλητα (5% FU-1, 10% FU-1 και 5% FU-2). Οι αναλύσεις XRD, SEM-EDS και EPMA επιβεβαίωσαν την προσρόφηση του P στα δύο γεωυλικά, κυρίως με τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου, ενώ οι αναλύσεις IR-ATR υπέδειξαν αφενός τον μηχανισμό της ανταλλαγής προσδετών στην περίπτωση του CaT-Z και αφετέρου την προσρόφηση NH₄-N τόσο στον τροποποιημένο όσο και στον ακατέργαστο ζεόλιθο.

Στην τρίτη πειραματική εργασία (Κεφάλαιο 5) εξετάστηκε η προσρόφηση φωσφόρου (P) και καλίου (K) από δύο δείγματα χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW-1 και OMW-2) στον τροποποιημένο ζεόλιθο. Στη βιβλιογραφία, υπάρχει περιορισμένος αριθμός μελετών σχετικά με την προσρόφηση θρεπτικών στοιχείων από ακατέργαστα ή χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου. Η προσρόφηση των δύο θρεπτικών στοιχείων διερευνήθηκε ως συνάρτηση του χρόνου επαφής, του pH και του ποσοστού αραίωσης (% κατ' όγκον) των χωνεμένων αποβλήτων με απιονισμένο νερό. Το χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του P, παρουσία του CaT-Z, παρατηρήθηκε στα περισσότερα αραιωμένα απόβλητα (3.125% OMW-1, 6.25% OMW-1 και 5% OMW-2). Η μέγιστη απομάκρυνση του P ανήλθε σε 73.9% στο απόβλητο 25% OMW-1 και 85.9% στο απόβλητο 10% OMW-2. Η απομάκρυνση του καλίου, ως κυρίαρχο κατιόν των ακατέργαστων αποβλήτων ελαιοτριβείου γενικά και των χωνεμένων δειγμάτων OMW-1 (1684 mg/L) και OMW-2 (1708 mg/L), αυξήθηκε από 17.3% σε 46.1% στο απόβλητο OMW-1, και από 15.1% σε 57.7% στο OMW-2, όταν η αραίωση αυξήθηκε από 50% OMW-1 σε 3.125% OMW-1 και από 50% OMW-2 σε 5% OMW-2, αντίστοιχα.

Η μέγιστη πειραματική ικανότητα προσρόφησης υπολογίστηκε σε 15.8 mg K/g και 2.14 mg P/g CaT-Z. Ο φυτοδιαθέσιμος P (NaHCO₃-P) ήταν το κυρίαρχο κλάσμα του προσροφημένου P στον CaT-Z. Οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων, που προέκυψαν από τις αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή, αποκάλυψαν την συνεμφάνιση του P και του Ca στην επιφάνεια του CaT-Z, ενώ οι σημειακές αναλύσεις υπέδειξαν αυξημένες συγκεντρώσεις K και P μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Επίσης, η αύξηση των ποσοστών κατά βάρος του K₂O και του Na₂O σε κάποιες αναλύσεις του CaT-Z μετά την προσρόφηση, συνοδεύθηκε από μείωση των ποσοστών του CaO και του MgO, υποδηλώνοντας την ανταλλαγή μεταξύ ιόντων K⁺ του απόβλητου και των δισθενών κατιόντων (Ca²⁺ και Mg²⁺) της επιφάνειας του CaT-Z. Ο σχηματισμός φάσεων Ca-P στον CaT-Z μετά την επαφή με τα απόβλητα 25% OMW-1, 50% OMW-1 και 50% OMW2, επιβεβαιώθηκε και από τις αναλύσεις SEM-EDS.

Στην τέταρτη εργασία (Κεφάλαιο 6) χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μεγέθους 1.19-2 mm και ιπτάμενη τέφρα (FA) σε μορφή σκόνης (≤ 0.2 mm), με σκοπό την συγκριτική προσρόφηση P και NH₄-N από υδατικά διαλύματα και τρεις διαφορετικές εκροές αναερόβιας χώνευσης γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων (ADWW-1, ADWW-2 και ADWW-3). Τα πειράματα σε υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση 100 mg N/L ή 100 mg P/L έδειξαν σημαντικές διαφορές στην προσροφητική ικανότητα των δύο υλικών. Η FA προσρόφησε σχεδόν όλο τον P ($q_{ads} = 9.96$ mg P/g) μετά από μία ημέρα, ως συνέπεια της ορυκτολογικής της σύστασης (παρουσία γύψου και ασβεστίτη), ενώ η προσρόφηση του P στον CaT-Z ήταν

μία αργή διεργασία αρκετών εβδομάδων (έως 77 ημέρες), με προσροφητική ικανότητα 8.56 mg P/g. Από την άλλη, ο CaT-Z προσρόφησε 4.13 mg NH₄-N/g μετά από 7 ημέρες, ενώ η FA μόλις 0.87 mg N/g, αποτέλεσμα που συμφωνεί με την σχεδόν πενταπλάσια ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK) του CaT-Z (53 meq/100 g) συγκριτικά με αυτή της FA (11.2 meq/100g). Η μείωση της προσρόφησης του P από το διάλυμα των 100 mg P/L παρουσία όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO₃⁻) ήταν σαφώς μικρότερη στην περίπτωση της FA λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε ασβεστούχες ορυκτές φάσεις. Οι δοκιμές εκρόφησης του P (σε τρία στάδια) και του NH₄-N (σε ένα στάδιο) από τα δύο υλικά, μετά την επαφή τους με τα τρία χωνεμένα απόβλητα (ADWW-1, ADWW-2 και ADWW-3), ανέδειξαν διαφορές στην πραγματική ικανότητα προσρόφησης των δύο υλικών και στη χημική μορφή του προσροφημένου P. Σύμφωνα με την ολική εκροφητική ικανότητα (q_{des}), η ιπτάμενη τέφρα προσρόφησε περισσότερο P (0.87-16.96 mg P/g) σε σύγκριση με τον CaT-Z (0.38-1.29 mg P/g). Αντίθετα, ο CaT-Z προσρόφησε περισσότερο ανταλλάξιμο NH₄-N (3.03-3.76 mg N/g) σε σύγκριση με την FA (0.04-0.26 mg N/g), συμφωνώντας με τα αποτελέσματα του πειράματος προσρόφησης στο υδατικό διάλυμα των 100 mg N/L. Το φυτοδιαθέσιμο κλάσμα NaHCO₃-P (Olsen-P) ήταν κυρίαρχο στον CaT-Z με 0.30-1.27 mg P/g, ενώ το ισχυρώς προσροφημένο κλάσμα Ca-P (HCl-P) κυριάρχησε στην ιπτάμενη τέφρα με 0.31-12.39 mg P/g. Οι αναλύσεις IR-ATR επιβεβαίωσαν την παρουσία του NH₄-N στον ζεόλιθο και υπέδειξαν την προσρόφηση του P στην ιπτάμενη τέφρα μετά την επαφή με το απόβλητο ADWW-2.

Στην πέμπτη εργασία (Κεφάλαιο 7) της διατριβής χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z), ιπτάμενη τέφρα (FA) λιγνίτη και ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) με σκοπό την προσρόφηση P και K από αναεροβίως χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Τα πειράματα προσρόφησης έδειξαν ότι η ZFA και η FA προσρόφησαν περισσότερο P από το απόβλητο (έως 4.35 και 5.21 mg P/g, αντίστοιχα) συγκριτικά με τον CaT-Z (2.62 mg P/g). Παρατηρήθηκε επίσης αύξηση της προσρόφησης του P στην ZFA και την FA μεταξύ χρόνου επαφής 7 και 14 ημερών. Η διαδοχική εκρόφηση του P επαλήθευσε τις διαφορές στην προσροφητική ικανότητα των τριών υλικών και έδειξε ότι ο φυτοδιαθέσιμος P ανήλθε σε 1.34, 2.34 και 1.69 mg P/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα. Μετά από 14 ημέρες προσρόφησης, ο CaT-Z και η ZFA προσρόφησαν πολύ περισσότερο κάλιο (19.2 και 20.5 mg K/g, αντίστοιχα) από ότι η FA (4.3 mg K/g), αποτέλεσμα που επιβεβαιώθηκε και από τις δοκιμές εκρόφησης του ανταλλάξιμου K⁺. Οι αναλύσεις SEM-EDS επιβεβαίωσαν την παρουσία φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) στην επιφάνεια των τριών υλικών καθώς και την ανταλλαγή κατιόντων μεταξύ Ca²⁺ και K⁺. Συνοψίζοντας, η ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα αποδείχθηκε περισσότερο αποτελεσματική στην ταυτόχρονη προσρόφηση P και K, συνδυάζοντας τις ιδιότητες των ζεολιθικών κρυστάλλων (προσρόφηση K μέσω ιοντο-ανταλλαγής) και των ορυκτών φάσεων του μητρικού υλικού (προσρόφηση P σε ασβεστούχες ορυκτές φάσεις ή επιφανειακή κατακρήμνιση Ca-P), οι οποίες δεν επηρεάστηκαν από την υδροθερμική επεξεργασία με NaOH. Οι ικανοποιητικές συγκεντρώσεις φυτοδιαθέσιμου P ή/και K στους τρεις γεωροφητές προτρέπουν την πιθανή χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικά υλικά.

Στα παραπάνω πειράματα, που διεξήχθησαν σε πραγματικά απόβλητα, οι δοκιμές εκρόφησης του PO₄-P, του K και του NH₄-N, και η εκτιμώμενη ικανότητα εκρόφησης (q_{des}) συνέβαλαν όχι μόνο στην εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των προσροφημένων θρεπτικών στοιχείων, αλλά και της πραγματικής προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) κάθε γεωροφητή έναντι της υπερτιμημένης, φαινομενικής προσροφητικής ικανότητας, που υπολογίστηκε με βάση την υπολειμματική συγκέντρωση κάθε θρεπτικού στοιχείου στην υγρή φάση. Σε κάθε περίπτωση, η προσροφητική ικανότητα των τριών γεωροφητών στα πραγματικά απόβλητα ήταν χαμηλότερη από αυτή στα υδατικά διαλύματα φωσφορικών ανιόντων ή αμμωνιακού

αζώτου, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ανιόντων ή κατιόντων και οργανικής ουσίας στα πρώτα. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων προσρόφησης και εκρόφησης του P μεταξύ των πειραμάτων στα ελαφρώς όξινα ανθρώπινα ούρα (FU-1, FU-2) και αυτών στα ελαφρώς αλκαλικά απόβλητα αναερόβιας χώνευσης (OMW-1, OMW-2, ADWW-1, ADWW-2, ADWW-3, ADOMW) δείχνει ότι η αλκαλικότητα των χωνεμένων αποβλήτων που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-), αποτελεί παρεμποδιστικό παράγοντα για τον σχηματισμό συμπλόκων Ca-P στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z). Επίσης, οι γεωροφητές με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε CaO (FA, ZFA) παρουσίασαν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης P σε υδατικά διαλύματα και πραγματικά απόβλητα συγκριτικά με τον CaT-Z. Ωστόσο, οι γεωροφητές με μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CaT-Z, ZFA) υπερέιχαν στην προσρόφηση $\text{NH}_4\text{-N}$ ή K^+ . Οι φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές αναλύσεις συνέβαλαν στην κατανόηση σε ατομικό και μοριακό επίπεδο των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ υγρής (απόβλητα) και στερεάς (γεωροφητές) φάσης, παρέχοντας χρήσιμες ενδείξεις για τους μηχανισμούς προσρόφησης.

Επιστημονική περιοχή: Προσρόφηση θρεπτικών στοιχείων

Λέξεις κλειδιά: φώσφορος, αμμωνιακό άζωτο, κάλιο, ζεόλιθος, ιπτάμενη τέφρα, ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα, προσρόφηση, ανταλλαγή προσδετών, ανταλλαγή κατιόντων, επιφανειακή κατακρήμνιση, διάχυση, απόβλητα ελαιοτριβείου, κτηνοτροφικά απόβλητα, αναερόβια χώνευση

Nutrient adsorption from aqueous solutions and wastewater on geomaterials

*Department of Natural Resources Management & Agricultural Engineering
Laboratory of Agricultural Hydraulics*

ABSTRACT

The recovery of nutrients from agricultural or municipal waste is of scientific and practical interest in the context of the circular economy and sustainable agriculture. In particular, the utilisation of alternative sources of orthophosphate phosphorus ($\text{PO}_4\text{-P}$) becomes even more urgent considering the non-renewable mineral resources, which are the only raw material for phosphate fertiliser production worldwide, and the dependence of many countries on imports of fertilisers or raw materials in a global market affected by geopolitical tensions. Adsorption on mineral materials (geosorbents) has been proposed as a relatively simple and low-cost method of recovering P from wastewater. Nutrient-enriched geosorbents could be used as soil amendments to slow the release of nutrients and optimise their uptake by crops. Such an application depends on criteria related both to the economic and environmental footprint of the chemical modification of the adsorbent and to the potential release of toxic elements or compounds from the adsorbent to soil and surface water. Furthermore, a limited number of studies have focused on adsorption experiments with real wastewater, bioavailability of recovered/adsorbed P and the use of adsorbents as soil amendments.

This thesis consists of five research works, in which modified zeolite (CaT-Z) was used as the main adsorbent material after treatment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. This chemical compound presents advantages in terms of low purchase cost and mild environmental impact that could result from the treatment of zeolite and its application as a soil amendment. In the first three experimental works, the adsorption capacity of the modified zeolite for phosphate anions was tested in aqueous solutions (Chapter 3) and two real wastewater of municipal (fresh urine, Chapter 4) and agricultural origin (digested olive mill wastewater, Chapter 5). In the last two studies, carried out with anaerobically digested livestock (Chapter 6) and olive mill wastewater (Chapter 7), lignite fly ash (FA) and zeolitic fly ash (ZFA) as a product of hydrothermal treatment of the former, were also used. The last two studies aim at comparing the adsorption capacity of the three geosorbents (CaT-Z, FA, ZFA), with the common characteristic of their surface being the presence of chemical groups containing calcium (Ca). The common objective of the five experimental studies was to investigate, at the chemical and molecular level, the adsorption mechanisms primarily of phosphorus (P) and secondarily of ammoniacal nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) or potassium ions (K^+), depending on the chemical composition of each wastewater. The investigation of adsorption mechanisms was based on chemical desorption tests and analyses of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive System (SEM-EDS), Electron Probe Microanalysis (EPMA) and Infrared-Attenuated Total Reflectance (IR-ATR) spectroscopy.

The first experimental work (Chapter 3) showed that treatment of zeolite (particle size of 1.19-2 mm) with solutions of 0.1-1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ significantly increased the adsorption capacity of the modified material (CaT-Z), resulting in a significant increase in the percentage removal ($R\%$) of P from solutions of 10 and 100 mg P/L compared to the raw zeolite (NZ). The modified zeolite, obtained by the treatment with 0.25 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$, exhibited an increased point of zero charge ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 9.98$) compared to the raw one ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.14$). The zeolite, treated with 0.25 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$, was selected for further experiments, since no significant

differences in P adsorption from aqueous solutions were observed between the zeolite samples treated at concentrations of 0.1 to 1 mol/L Ca(OH)₂. Subsequently, the impact of different experimental conditions on P adsorption was studied. The percentage removal and adsorption of P from solution of 10 mg P/L was not affected by initial pH between 4 and 9, indicating the effective performance of the modified adsorbent under slightly acidic and alkaline conditions. In solutions with relatively low P concentrations (0.5-10 mg/L), the adsorption capacity of CaT-Z increased with temperature (15, 25 and 35 °C) resulting in low residual P concentrations (81-238 µg/L). Kinetics experiments at 25 °C showed that adsorption equilibrium at initial concentration of 10 mg P/L occurred after 5-7 days, whereas at concentrations of 100-500 mg P/L, the equilibrium was achieved after 21-49 days. The maximum adsorption capacity of CaT-Z at 500 mg P/L ranged from 13.34 to 13.64 mg P/g between 42 and 77 days of process. The presence of bivalent iron, bicarbonate, acetate or citrate anions, as well as the anionic surfactant SDS, had a negative effect on the adsorption of P from aqueous solutions. Analyses of infrared spectroscopy (IR-ATR) indicated the adsorption mechanism of ligand exchange between carbonate and phosphate anions, while SEM-EDS analyses confirmed the formation of multilayer calcium phosphate (Ca-P) phases on the CaT-Z surface.

In the second study (Chapter 4), raw (NZ) and modified zeolite (CaT-Z) were used to adsorb P from diluted fresh urine (FU), which is an important secondary source of inorganic nutrients. Both geosorbents were tested for comparison in the first sample of wastewater (FU-1), while in the second sample (FU-2) only CaT-Z was used. Emphasis was placed on the sequential desorption of P (NaHCO₃-P, NaOH-P, HCl-P) from the loaded materials after adsorption in FU-1 to assess the contribution of adsorption and precipitation to P removal. The experiments with FU-1 showed lower residual P concentrations (0.58-135.82 mg/L) in the presence of CaT-Z after 6 days of adsorption compared to the NZ (6.39-259.02 mg/L). Besides, the total amounts of P desorbed from the loaded CaT-Z ($q_{des} = 1.65-10.43$ mg P/g) in the three extraction steps were higher than those desorbed from NZ ($q_{des} = 1.65-10.43$ mg P/g).

These results indicate that the modified zeolite adsorbed more P from FU-1 compared to the raw material. The comparison between the adsorption (q_{ads}) and desorption (q_{des}) capacities of CaT-Z at various dilution ratios (5%, 10%, 50% and 75% v/v) of FU-1 and FU-2 revealed that the mechanism of adsorption (q_{ads}) contributed to the total P removal more than the mechanism of precipitation of calcium phosphate (Ca-P) phases in the liquid phase. Therefore, the total desorption capacity (q_{des}), as the sum of the three extraction steps after adsorption, can be used to estimate the real P concentration in the solid phase (q_{ads}). Additionally, the desorption procedure showed that the dilution ratio of wastewater and therefore the initial P concentration, affected the geochemical fraction of the adsorbed P. Specifically, the strongly adsorbed and insoluble Ca-P fraction (HCl-P) was dominant on CaT-Z after adsorption in less diluted FU samples (75% FU-1, 50% FU-1 and 25% FU-2), whereas the weakly adsorbed and plant-available NaHCO₃-P (Olsen-P) dominated on CaT-Z after adsorption in more diluted FU samples (5% FU-1, 10% FU-1 and 5% FU-2). The analyses of XRD, SEM-EDS and EPMA confirmed the adsorption of P on both adsorbents, mainly in the form of calcium phosphate, while IR-ATR analyses indicated the mechanism of ligand exchange in the case of CaT-Z and the adsorption of NH₄-N on both the modified and raw zeolite.

The third experimental work (Chapter 5) investigated the adsorption of phosphorus (P) and potassium (K) from two samples of digested olive mill wastewater (OMW-1 and OMW-2) using the modified zeolite (CaT-Z). In the literature, there are a limited number of studies on

nutrient adsorption from raw or digested olive mill wastewater. The adsorption of two nutrients was investigated as a function of contact time, pH and dilution rate (% v/v) of the wastewater with deionized water. The lowest P removal in the presence of CaT-Z was observed in the more diluted wastewater (3.125% OMW-1, 6.25% OMW-1 and 5% OMW-2). The maximum P removal amounted to 73.9% in the 25% OMW-1 and 85.9% in the 10% OMW-2. Removal of potassium, as the predominant cation in the raw olive mill wastewater in general as well as in the digested samples OMW-1 (1684 mg/L) and OMW-2 (1708 mg/L), increased from 17.3% to 46.1% in OMW-1, and from 15.1% to 57.7% in OMW-2, when dilution increased from 50% OMW-1 to 3.125% OMW-1 and from 50% OMW-2 to 5% OMW-2, respectively. The maximum experimental adsorption capacity was calculated to be 15.8 mg K/g and 2.14 mg P/g CaT-Z. Plant-available P ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) was the dominant fraction of adsorbed P on CaT-Z. The qualitative elemental X-ray maps, obtained from the EPMA analyses, revealed the co-occurrence of P and Ca on the surface of CaT-Z, whereas single-point analyses indicated increased concentrations of K and P on CaT-Z after adsorption in the 50% OMW-2. Moreover, the increase in K_2O and Na_2O contents (%wt) in some analyses of CaT-Z after adsorption was accompanied by a decrease in CaO and MgO percentages, indicating the exchange between K^+ ions of the liquid phase and divalent cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) of the CaT-Z surface. The formation of Ca-P phases on CaT-Z after adsorption in the samples 25% OMW-1, 50% OMW-1 and 50% OMW-2 was also confirmed by SEM-EDS analyses.

In the fourth study (Chapter 6), modified zeolite (CaT-Z) of 1.19-2 mm particle size and fly ash (FA) in powder form (≤ 0.2 mm) were used to compare the adsorption of P and $\text{NH}_4\text{-N}$ from aqueous solutions and three different anaerobically digested effluents of agricultural and livestock waste. Experiments in aqueous solutions with a concentration of 100 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ or 100 mg P/L showed significant differences in the adsorption capacity of the two materials. Fly ash adsorbed almost all P ($q_{ads} = 9.96$ mg P/g) after one day as a consequence of its mineralogical composition (presence of gypsum and calcite), whereas P adsorption on CaT-Z was a slow process of several weeks (up to 77 days) exhibiting an adsorption capacity of 8.56 mg P/g. On the other hand, CaT-Z adsorbed 4.13 mg N/g after 7 days, while FA adsorbed only 0.87 mg N/g, a result consistent with the fourfold higher cation exchange capacity of CaT-Z (0.86 meq/g) compared to that of FA (0.20 meq/g). The reduction in P adsorption from the aqueous solution of 100 mg P/L in the presence of bicarbonate ions (HCO_3^-) was clearly less in the case of FA due to a higher content of calcareous mineral phases. The desorption of P in three stages and of $\text{NH}_4\text{-N}$ in a single stage from the loaded geomaterials, after contacting the three digested wastewater (ADWW-1, ADWW-2 and ADWW-3), showed differences in the real adsorption capacity of both materials and in the speciation of the adsorbed P. According to the total P desorption capacity (q_{des}), FA adsorbed more P (0.87-16.96 mg P/g) compared to CaT-Z (0.38-1.29 mg P/g). In contrast, CaT-Z adsorbed more exchangeable $\text{NH}_4\text{-N}$ (3.03-3.76 mg N/g) compared to FA (0.04-0.26 mg N/g), consistent with the results of the adsorption experiment at 100 mg N/L. The plant-available fraction of $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (Olsen-P) was dominant on CaT-Z with 0.30-1.27 mg P/g, while the strongly adsorbed fraction of Ca-P (HCl-P) dominated on FA with 0.31-12.39 mg P/g. IR-ATR analyses confirmed the presence of $\text{NH}_4\text{-N}$ in CaT-Z and indicated the adsorption of P in FA after adsorption in the ADWW-2.

In the fifth study (Chapter 7) of the thesis, modified zeolite (CaT-Z), lignite fly ash (FA) and zeolitic fly ash (ZFA) were used to adsorb P and K from anaerobically digested olive mill wastewater (ADOMW). Adsorption experiments showed that ZFA and FA adsorbed more P

(up to 4.35 and 5.21 mg P/g, respectively) compared to CaT-Z (2.62 mg P/g). The adsorption of P on ZFA and FA increased between contact time of 7 and 14 days. Sequential P desorption verified the differences in the adsorption capacity of the three geosorbents and showed that the plant-available P (Olsen-P) amounted to 1.34, 2.34 and 1.69 mg P/g CaT-Z, ZFA and FA, respectively. After 14 days of adsorption, CaT-Z and ZFA adsorbed much more potassium (19.2 and 20.5 mg K/g, respectively) than FA (4.3 mg K/g), a result confirmed by the desorption of the exchangeable K⁺ from the loaded materials. SEM-EDS analyses confirmed the presence of calcium phosphate (Ca-P) phases on the surface of the three materials as well as the exchange between Ca²⁺ and K⁺. In summary, zeolitic fly ash proved to be more efficient in simultaneous P and K adsorption, combining the properties of zeolitic crystals (K adsorption via cation-exchange) and mineral phases of the parent material (P adsorption on calcareous minerals or surface precipitation of Ca-P), which were not affected by the hydrothermal treatment with NaOH. The satisfactory concentrations of plant-available P or/and K on the three geosorbents suggest their potential use as soil amendments.

In the above experiments, conducted in real wastewater, the tests of PO₄-P, K and NH₄-N desorption from the loaded geosorbents and the resulting desorption capacities (q_{des}) contributed not only to the estimation of the bioavailability of the adsorbed nutrients, but also to the estimation of the “real” adsorption capacity (q_{ads}) of each geosorbent against the overestimated “apparent” adsorption capacity, calculated on the basis of the residual concentration of each nutrient in the liquid phase. In any case, the adsorption capacity of the three geosorbents in real wastewater was lower than that in aqueous solutions of phosphate anions or ammoniacal nitrogen, due to the presence of competing anions or cations and organic matter in the former. The comparison of P adsorption and desorption results among the experiments in slightly acidic human urine (FU-1, FU-2) and those in slightly alkaline digested wastewater (OMW-1, OMW-2, ADWW-1, ADWW-2, ADWW-3, ADOMW) shows that the alkalinity of digested wastewater, due to presence of bicarbonate anions (HCO₃⁻), is an inhibiting factor for the formation of Ca-P complexes on the modified zeolite (CaT-Z). In addition, geosorbents with higher CaO content (FA, ZFA) exhibited a higher P adsorption and desorption capacity in aqueous solutions and real wastewater compared to CaT-Z. However, geosorbents with higher cation exchange capacity (CaT-Z, ZFA) were superior in adsorption of NH₄⁺ or K⁺. Spectroscopic and microscopic analyses contributed to the understanding at the atomic and molecular level of interfacial interactions between the liquid (wastewater) and the solid (geosorbents) phases, providing useful indications for adsorption mechanisms.

Scientific area: Adsorption of nutrients

Key words: phosphorus, ammonium nitrogen, potassium, zeolite, fly ash, zeolitic fly ash, adsorption, ligand exchange, cation exchange, surface precipitation, diffusion, olive mill wastewater, livestock waste, anaerobic digestion

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μαρία Ψυχογιού, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια στο Εργαστήριο Γ. Υδραυλικής του Τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του ΓΠΑ, για την ανάθεση και επίβλεψη της διατριβής, καθώς και για τη δημιουργική συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον συνεπιβλέποντα κ. Ιωάννη Μπαζιώτη, μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής και Αναπληρωτή Καθηγητή Ορυκτολογίας και Πετρολογίας του Τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, για το ενδιαφέρον και τις συμβουλές του σχετικά με τον χαρακτηρισμό των ορυκτών προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, καθώς και τον κ. Ιωάννη Αργυροκαστρίτη, Καθηγητή στο Εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του ίδιου τμήματος, για τη συμμετοχή του στην επιτροπή.

Οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Δημήτρη Παλλέ και τον Δρ. Ευστράτιο Ι. Καμίτσο από το Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για τη σημαντική συμβολή τους στη διεξαγωγή και ερμηνεία των αναλύσεων υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR-ATR), όπως και τον Δρ. Νικόλαο Κούκουζα από το Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) για την σημαντική υποστήριξη στις αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και ποροσιμετρίας αζώτου. Σημαντική ήταν επίσης η βοήθεια του Δρ. Κωνσταντίνου Μαυρογόνατου από το Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και του Δρ. Γεώργιου Οικονόμου, τέως Διευθυντή του Τμήματος Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΕΑΓΜΕ, πρώην ΙΓΜΕ) σχετικά με τις αναλύσεις XRD, φθοροσιμετρίας ακτίνων Χ (XRF) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDS). Ευχαριστώ, επίσης, τον Καθηγητή Μιχάλη Κορνάρο και τη Δρ. Κωνσταντίνα Τσίγκου από το Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για την αποστολή των χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου και τις αναλύσεις χαρακτηρισμού τους, όπως και τον Καθηγητή Nuri Azbar από το Bioengineering Department του EGE University

(Izmir, Turkey) για την παροχή του αποβλήτου αναερόβιας χώνευσης που χρησιμοποιήθηκε σε πείραμα προσρόφησης της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Mathieu Brulé (University of Hohenheim, Germany), τον Δρ. Γιώργο Μάρκου (Ερευνητή Γ' στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων του ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ), τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δημήτρη Μανωλάκο (Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής) και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μαρία Ψυχογιού για την συνεργασία μας στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου της δράσης ERANET 2018 με ακρωνύμιο BIOGASMENA (MIS 5041606) και τίτλο «Επίδειξη και βελτιστοποίηση παραγωγής βιοαερίου μέσω ξηρής χώνευσης για τοπικές κοινότητες της περιοχής MENA (Μέση Ανατολή -Βόρεια Αφρική)». Το συγκεκριμένο έργο κατέστησε εφικτή την μερική χρηματοδότηση της διδακτορικής διατριβής από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας, με αποτέλεσμα τη δημοσίευση δύο ερευνητικών άρθρων τα οποία περιλαμβάνονται στην παρούσα διατριβή.

Δημήτρης Μητρόγιαννης

Αθήνα, Μάιος 2024

Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της.

*....στη μνήμη της Αναστασίας Δ. Μαρκέλλου
και του Γεωργίου Ι. Μητρόγιαννη*

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	8
Κατάλογος πινάκων	22
Κατάλογος εικόνων	26
1. Εισαγωγή	38
1.1. Ο φώσφορος στο περιβάλλον	38
1.2. Ταξινόμηση των φωσφορικών ανιόντων	41
1.3. Το φαινόμενο του ευτροφισμού.....	42
1.4. Ο φώσφορος και το κάλιο στη γεωργία και στα εδάφη.....	44
1.5. Κυκλική οικονομία στη διαχείριση υδάτινων πόρων, αποβλήτων και φυσικών πόρων.....	49
1.6. Τεχνολογίες απομάκρυνσης φωσφορικών από απόβλητα	54
1.7. Βασικές έννοιες των διεργασιών προσρόφησης	58
1.7.1. Η διάρθρωση των διεργασιών προσρόφησης	61
1.7.2. Φυσική και χημική προσρόφηση	63
1.7.3. Κατάσταση ισορροπίας και ισόθερμες προσρόφησης	65
1.7.4. Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας	68
1.8. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προσροφητικών υλικών	71
1.8.1. Πυκνότητα.....	71
1.8.2. Πορώδες.....	72
1.8.3. Ειδική επιφάνεια.....	73
1.8.4. Μέγεθος και μορφολογία των πόρων	75
1.8.5. Η χημική σύσταση της επιφάνειας	76
1.9. Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων	78
1.9.1. Ιοντο-ανταλλαγή (ion exchange).....	80
1.9.2. Ανταλλαγή προσδετών (ligand exchange)	81
1.9.3. Δεσμός υδρογόνου (hydrogen bonding).....	83
1.9.4. Επιφανειακή κατακρήμνιση (surface precipitation)	84
1.9.5. Ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle diffusion).....	85
1.10. Εκρόφηση φωσφορικών ανιόντων	85
1.11. Ανασκόπηση βιβλιογραφίας για προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων	88
1.11.1. Οξειδία και υδροξείδια μετάλλων	89
1.11.2. Ζεόλιθοι.....	91
1.11.3. Αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά	94
1.11.4. Ιπτάμενη τέφρα και συνθετικοί ζεόλιθοι.....	100
1.11.5. Ενεργός άνθρακας και βιοεξανθρακώματα	102
1.11.6. Τροποποίηση προσροφητών με ενώσεις ασβεστίου	103
1.12. Σκοπός της διατριβής	110
2. Μεθοδολογία, υλικά και οργανολογία	112
2.1. Προετοιμασία και επεξεργασία των προσροφητικών υλικών.....	112

2.2. Πειράματα προσρόφησης	113
2.3. Ισόθερμες προσρόφησης	114
2.4. Μοντέλα κινητικής	117
2.5. Δοκιμές εκρόφησης	120
2.6. Στατιστική ανάλυση	121
2.7. Αναλυτικές τεχνικές	122
2.7.1. Φυσικοχημικές αναλύσεις	122
2.7.2. Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc})	129
2.7.3. Ποροσιμετρία αζώτου (N_2)	129
2.7.4. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και φασματοσκοπικές τεχνικές	132
2.7.5. Φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV/Vis)	134
2.7.6. Φλογοφωτομετρία	135
2.7.7. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	136
2.7.8. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF)	139
2.7.9. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS)	140
2.7.10. Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής (EPMA)	144
2.7.11. Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR-ATR)	148
3. Προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από διαλύματα σε τροποποιημένο ζεόλιθο ...	153
3.1. Πειραματική διαδικασία	153
3.1.1. Επεξεργασία και τροποποίηση του ζεόλιθου	153
3.1.2. Πειράματα προσρόφησης	154
3.1.3. Δοκιμές εκρόφησης του P	156
3.2. Αποτελέσματα και συζήτηση	157
3.2.1. Επίδραση της επεξεργασίας του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του P	157
3.2.2. Χαρακτηρισμός του προσροφητικού υλικού	158
3.2.2.1. Σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) του ζεόλιθου	158
3.2.2.2. Ανταλλάξιμα κατιόντα και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων	159
3.2.2.3. Αναλύσεις ποροσιμετρίας αζώτου	161
3.2.2.4. Αναλύσεις XRD	164
3.2.2.5. Αναλύσεις XRF	167
3.2.2.5. Αναλύσεις SEM-EDS	167
3.2.2.6. Αναλύσεις IR-ATR	170
3.2.3. Επίδραση του pH του διαλύματος των φωσφορικών	173
3.2.4. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του P	175
3.2.4.1. Μοντέλα κινητικής της προσρόφησης του P	177
3.2.5. Επίδραση του μεγέθους του ζεόλιθου στην κινητική της προσρόφησης	181
3.2.6. Προσρόφηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις P	184
3.2.7. Προσρόφηση σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις P και μοντέλα ισόθερμων	185
3.2.8. Επίδραση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου	189
3.2.9. Επίδραση ανόργανων και οργανικών ιόντων	190
3.2.10. Εκρόφηση και κλασμάτωση του P	193
3.3. Συμπεράσματα πειράματος	195
4. Προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από νωπά ούρα σε τροποποιημένο ζεόλιθο	197
4.1. Πειραματική διαδικασία	198
4.1.1. Επεξεργασία του ζεόλιθου	198

4.1.2. Συλλογή των αποβλήτων	198
4.1.3. Πειράματα προσρόφησης.....	199
4.1.4. Δοκιμές εκρόφησης P και NH ₄ -N	201
4.2. Αποτελέσματα και συζήτηση	202
4.2.1. Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών	202
4.2.1.1. Αναλύσεις XRD	202
4.2.1.2. Αναλύσεις SEM-EDS	204
4.2.1.3. Αναλύσεις EPMA και χάρτες ακτίνων X	207
4.2.1.4. Αναλύσεις IR-ATR	213
4.2.2. Επίδραση του χρόνου στην απομάκρυνση του P	216
4.2.2.1. Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο στο απόβλητο FU-1 (NZ, CaT-Z)	216
4.2.2.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο στο απόβλητο FU-2 (CaT-Z).....	218
4.2.3. Επίδραση της αραίωσης των ούρων στην απομάκρυνση του P.....	219
4.2.3.1. Επίδραση της αραίωσης του αποβλήτου FU-1 (NZ, CaT-Z)	219
4.2.3.2. Επίδραση της αραίωσης του αποβλήτου FU-2 (CaT-Z).....	221
4.2.4. Ισόθερμες προσρόφησης και σύγκριση με άλλα προσροφητικά υλικά.....	222
4.2.5. Επίδραση του pH του αποβλήτου FU-2 στην απομάκρυνση P.....	225
4.2.6. Πειράματα εκρόφησης	226
4.2.6.1. Κλασμάτωση του προσροφημένου P από το απόβλητο FU-1	226
4.2.6.2. Κλασμάτωση του προσροφημένου P από το απόβλητο FU-2	229
4.2.6.3. Εκρόφηση NH ₄ -N από τον ακατέργαστο και τροποποιημένο ζεόλιθο	230
4.2.7. Μηχανισμοί απομάκρυνσης και προσρόφησης του P.....	231
4.3. Συμπεράσματα πειράματος.....	235
5. Προσρόφηση φωσφόρου και καλίου από χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου σε τροποποιημένο ζεόλιθο	237
5.1. Πειραματική διαδικασία	239
5.1.1. Απόβλητο ελαιοτριβείου και ζεόλιθος	239
5.1.2. Πειράματα προσρόφησης.....	241
5.1.3. Δοκιμές εκρόφησης	244
5.2. Αποτελέσματα και συζήτηση	245
5.2.1. Σύγκριση ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου	245
5.2.2. Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση P και K από το απόβλητο ελαιοτριβείου.....	245
5.2.3. Επίδραση του pH του αποβλήτου ελαιοτριβείου στην απομάκρυνση P και K	247
5.2.4. Επίδραση της αραίωσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του P και στις ισόθερμες προσρόφησης	249
5.2.5. Επίδραση της αραίωσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του K	252
5.2.6. Επίδραση της αραίωσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του NH ₄ -N	253
5.2.7. Εκρόφηση και κλασμάτωση του P	254
5.2.8. Διαδοχική επεξεργασία του αποβλήτου ελαιοτριβείου με ζεόλιθο CaT-Z.....	256
5.2.9. Χαρακτηρισμός του ζεόλιθου	257
5.2.9.1. Αναλύσεις XRD	257
5.2.9.2. Αναλύσεις SEM-EDS	258
5.2.9.3. Αναλύσεις EPMA και χάρτες ακτίνων X	260
5.2.9.4. Αναλύσεις IR-ATR	264
5.3. Συμπεράσματα πειράματος.....	267
6. Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφόρου και αμμωνιακού αζώτου από χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα σε τροποποιημένο ζεόλιθο και ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη	270

6.1. Πειραματική διαδικασία	271
6.1.1. Προσοροφητικά υλικά	271
6.1.2. Χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα	272
6.1.3. Πειράματα προσρόφησης.....	273
6.1.4. Δοκιμές εκρόφησης	274
6.2. Αποτελέσματα και συζήτηση	274
6.2.1. Συγκριτική προσρόφηση NH ₄ -N και PO ₄ -P από υδατικά διαλύματα.....	274
6.2.2. Επίδραση της συγκέντρωσης των όξινων ανθρακικών ιόντων.....	278
6.2.3. Απομάκρυνση του P από τα χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα.....	278
6.2.4. Εκρόφηση P από τον ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA).....	280
6.2.5. Εκρόφηση NH ₄ -N από τον CaT-Z και την FA.....	281
6.2.6. Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών	282
6.2.6.1. Αναλύσεις XRD	282
6.2.6.2. Σημείο μηδενικού φόρτιου (pH _{pzc}) της ιπτάμενης τέφρας	284
6.2.6.3. Αναλύσεις ποροσιμετρίας αζώτου	285
6.2.6.4. Αναλύσεις IR-ATR	286
6.3. Συμπεράσματα πειράματος.....	288
7. Προσρόφηση φωσφόρου και καλίου από χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου σε τροποποιημένο ζεόλιθο, ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη και ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα	289
7.1. Πειραματική διαδικασία	289
7.1.1. Προσοροφητικά υλικά	289
7.1.2. Αναεροβίως χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW)	290
7.1.3. Πειράματα προσρόφησης.....	291
7.1.4. Δοκιμές εκρόφησης και κλασμάτωσης	293
7.2. Αποτελέσματα και συζήτηση	293
7.2.1. Συγκριτική μελέτη προσρόφησης P από υδατικό διάλυμα	293
7.2.2. Κινητικές προσρόφησης P από υδατικά διαλύματα.....	297
7.2.2.1. Ισόθερμες προσρόφησης του P	300
7.2.2.2. Μοντέλα κινητικής προσρόφησης του P	301
7.2.3. Συγκριτική μελέτη προσρόφησης P από το απόβλητο ελαιοτριβείου	305
7.2.4. Σύγκριση με άλλα προσροφητικά υλικά	309
7.2.5. Εκρόφηση και κλασμάτωση του P που ανακτήθηκε από το απόβλητο	311
7.2.6. Προσρόφηση K από το απόβλητο ADOMW και εκρόφηση από τους προσροφητές	314
7.2.7. Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών και μηχανισμοί προσρόφησης	317
7.2.7.1. Αναλύσεις XRD	317
7.2.7.2.Αναλύσεις SEM-EDS	321
7.2.7.3.Αναλύσεις IR-ATR	331
7.3. Συμπεράσματα πειράματος.....	336
8. Γενικά συμπεράσματα της διατριβής και προτάσεις έρευνας	338
8.1 Συμπεράσματα πειραμάτων.....	338
8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	347
9. Βιβλιογραφία.....	349

Κατάλογος συντομογραφιών

NZ (natural zeolite): ακατέργαστος φυσικός ζεόλιθος

CaT-Z [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -treated zeolite]: ζεόλιθος επεξεργασμένος με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$

FA (fly ash): ιπτάμενη τέφρα

ZFA (zeolitic fly ash): ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα

$\text{PO}_4\text{-P}$: ορθοφωσφορικός φώσφορος

$\text{NH}_4\text{-N}$: αμμωνιακό άζωτο

FU (fresh urine): νωπά ούρα

HU (hydrolyzed urine): υδρολυμένα ούρα

OMW (olive mill wastewater): απόβλητο ελαιοτριβείου

ADOMW (anaerobically digested olive mill wastewater): αναεροβίως χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου

ADWW (anaerobically digested wastewater): αναεροβίως χωνεμένο απόβλητο

UPBR (upflow packed bed reactor): αντιδραστήρας σταθερής κλίνης ανοδικής ροής

DI ή DW: απιονισμένο νερό (deionized water)

q_{ads} : προσροφητική ικανότητα του στερεού υλικού (mg/g)

q_e : προσροφητική ικανότητα στην ισορροπία (mg/g)

q_t : προσροφητική ικανότητα σε χρόνο t (mg/g)

R%: ποσοστιαία απομάκρυνση διαλυτής ουσίας από την υγρή φάση

q_{des} : εκροφητική ικανότητα (mg/g)

Total q_{des} : ολική εκροφητική ικανότητα για P (mg P/g) ως άθροισμα των τριών σταδίων εκρόφησης ($\text{NaHCO}_3\text{-P} + \text{NaOH-P} + \text{HCl-P}$)

D%: ποσοστό εκρόφησης ($q_{\text{des}}/q_{\text{ads}}$)

C_t : συγκέντρωση διαλυτής ουσίας στην υγρή φάση σε χρόνο t (mg/L)

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυτής ουσίας στην υγρή φάση (mg/L)

C_0 : αρχική συγκέντρωση της διαλυτής ουσίας στην υγρή φάση (mg/L)

C_{des} : συγκέντρωση διαλυτής ουσίας στο διάλυμα εκρόφησης (mg/L)

m : μάζα προσροφητικού υλικού (g)

V : όγκος υγρής φάσης (υδατικού διαλύματος ή αποβλήτου) (L)

T (temperature): θερμοκρασία υγρής φάσης ($^{\circ}\text{C}$)

V_{DI} : όγκος απιονισμένου νερού

V_{urine} : όγκος ανθρώπινων ούρων

V_{OMW} : όγκος αποβλήτου ελαιοτριβείου

rpm (rounds per minute): στροφές ανά λεπτό

TOC (total organic carbon): ολικός οργανικός άνθρακας

CEC (cation exchange capacity) : ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ)

pH_{pzc} (point of zero charge): σημείο μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου

XRD: περιθλασιμετρία ακτίνων Χ

Γενικοί χημικοί τύποι ορυκτών που ανιχνεύθηκαν στις αναλύσεις XRD:

Αιματίτης: Fe_3O_4

Αλβίτης (άστριος): $NaAlSi_3O_8$

Ανορθίτης (άστριος): $CaAl_2Si_2O_8$

Ανυδρίτης: $CaSO_4$

Ασβεστίτης: $CaCO_3$

Άσβεστος: CaO

Γύψος: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Ζεόλιθος τύπου Α (zeolite-A): $NaAlSi_{1.1}O_{4.2} \cdot 2.25H_2O$

Καλιούχος άστριος (μικροκλινής, ορθόκλαστο ή σανίδινο): $KAlSi_3O_8$

Κλινοπτιλόλιθος: $(Na, K)_6(Al_6Si_{30})O_{72} \cdot 20H_2O$

Μονοϋδρασβεστίτης: $CaCO_3 \cdot H_2O$

Μοσχοβίτης: $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$

Μπερλινίτης: $AlPO_4$

Ολιγόκλαστο: $(Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$

Χαλαζία: SiO_2

Χοϊλανδίτης: $(Na, K)Ca_4(Al_8Si_{28})O_{72} \cdot 24H_2O$

XRF: φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ

SEM-EDS: ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς ακτίνων Χ (EDS)

BSE (backscattered electrons): οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

SE (secondary electrons): δευτερογενή ηλεκτρόνια

EPMA: ηλεκτρονικός μικροαναλυτής

n.d. (not detected): ένωση ή χημικό στοιχείο κάτω από το όριο ανίχνευσης

Ορυκτές φάσεις που αναγράφονται στις φωτογραφίες SEM:

Ap (apatite): απατίτης

Ca-P: φάση φωσφορικού ασβεστίου

Crt (clinoptilolite): κλινοπτιλόλιθος

Pl (plagioclase): πλαγιόκλαστο

P-rich Crt: κλινοπτιλόλιθος στον οποίο ανιχνεύθηκε φώσφορος

Qtz (quartz): χαλαζίας

IR-ATR: φασματοσκοπία υπερύθρου ολικής εσωτερικής ανακλαστικότητας

ν_2 : καμπτικές δονήσεις εκτός επιπέδου (out-of-plane)

ν_3 : ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις

ν_4 : καμπτικές δονήσεις εντός επιπέδου (in-plane)

D_{3h} : τριγωνική συμμετρία του ανθρακικού ανιόντος

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1-1. Σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) φυσικών ορυκτών και προσροφητικών υλικών (Kumar et al., 2014; Loganathan et al., 2014; Mitrogiannis et al., 2017; Onyango et al., 2007; Worch, 2012).	78
Πίνακας 1-2. Χαρακτηριστικά των μηχανισμών μη ειδικής (non specific) και ειδικής (specific) προσρόφησης ανιόντων (Bolan et al., 1999; Loganathan et al., 2014).....	80
Πίνακας 1-3. Ειδική επιφάνεια και σημείο μηδενικού φορτίου διαφόρων γεωυλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση P.	98
Πίνακας 1-4. Βασικές ιδιότητες φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012; Dorozhkin, 2009; Montastruc et al., 2003).	104
Πίνακας 1-5. Μέσες τιμές της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας φωσφορικών ορυκτών που απαντώνται σε εδάφη, ιζήματα ή υγρά απόβλητα.	109
Πίνακας 1-6. Μέση τιμή εξόρυξης ή παραγωγής μεταλλικών οξειδίων, ορυκτών και πετρωμάτων ανά μετρικό τόνο για το 2022 (USGS, 2023).....	110
Πίνακας 3-1. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων ιόντων σε $meq/100\text{ g}$ ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).....	161
Πίνακας 3-2. Αναλύσεις ποροσιμετρίας N_2 για τρία διαφορετικά μεγέθη ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).....	164
Πίνακας 3-3. Περιεκτικότητα του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, σε κύρια στοιχεία (οξείδια %κ.β.) σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF.	167
Πίνακας 3-4. Ποσοτικές αναλύσεις EDS (ως % οξειδίων κ.β.) για τον ακατέργαστο (1) και τον τροποποιημένο ζεόλιθο (2) πριν την προσρόφηση, καθώς και για τον τροποποιημένο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 100 mg P/L (4). Οι αναλύσεις 1, 2 και 4 αντιστοιχούν στα φάσματα EDS της Εικόνας 3.6α, β και δ.	170
Πίνακας 3-5. Παράμετροι των μοντέλων κινητικής ψευδοπρώτης τάξης (PFO), ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) και Elovich, για την προσρόφηση σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P. Οι συντελεστές διάχυσης εκτιμήθηκαν από την εξίσωση του Reichenberg για $F(t) = q_t/q_e \leq 0.85$ (μέγεθος CaT-Z = 1.19-2 mm, αρχικό $pH = 7.0$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).	181
Πίνακας 3-6. Παράμετροι των μοντέλων χημικής αντίδρασης πρώτης (PFO) και δεύτερης τάξης (PSO) για την προσρόφηση του P σε τρία διαφορετικά μεγέθη του CaT-Z. Οι συντελεστές διάχυσης εκτιμήθηκαν από την εξίσωση του Reichenberg για $F(t) = q_t/q_e \leq 0.85$ ($C_0 = 100\text{ mg P/L}$, αρχικό $pH = 7.0$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).	184
Πίνακας 3-7. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z), μεγέθους 1.19-2 mm, για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L (χρόνος επαφής = 77 ημέρες, αρχικό $pH = 7.0$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).	188

Πίνακας 3-8. Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z για P με αυτήν άλλων τροποποιημένων ορυκτών υλικών (q_m είναι η θεωρητική μέγιστη τιμή της ισόθερμης Langmuir).....	189
Πίνακας 4-1. Φυσικοχημικές παράμετροι των διηθημένων αποβλήτων FU-1 και FU-2.	199
Πίνακας 4-2. Πειραματικές συνθήκες προσρόφησης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2 χρησιμοποιώντας ακατέργαστο (NZ) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) (χρόνος επαφής = 144 ώρες, T = 25 °C).....	201
Πίνακας 4-3. Ποιοτικές αναλύσεις EDS των σωματιδίων, που συλλέχθηκαν από το απόβλητο 50% FU-1 μετά την προσρόφηση, χρησιμοποιώντας ακατέργαστο (NZ) ή τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) ($C_0 = 200.0$ mg P/L, αρχικό pH = 5.8, χρόνος επαφής = 144 ώρες).	207
Πίνακας 4-4. Αναλύσεις EPMA, εκφρασμένες ως % οξειδίων κ.β., για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν την προσρόφηση (#1-3), καθώς και για τον ακατέργαστο (NZ: #4-5) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z: #6-7) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1.....	211
Πίνακας 4-5. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2 στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z (χρόνος επαφής = 144 ώρες, αρχικό pH = 5.8 για FU-1 και 5.7 για FU-2).....	223
Πίνακας 4-6. Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων υλικών για P σε πραγματικά ή συνθετικά ανθρώπινα ούρα.	225
Πίνακας 4-7. Υπολειμματική συγκέντρωση (C_e) και συνολική εκροφημένη ποσότητα P ανά γραμμάριο (q_{des}) ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μετά την προσρόφηση σε διαφορετικές αναλογίες αραιώσης του αποβλήτου FU-1.....	229
Πίνακας 4-8. Μηχανισμοί απομάκρυνσης και προσρόφησης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2, παρουσία του ακατέργαστου (NZ) ή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), σύμφωνα με τις ενόργανες αναλύσεις και τα πειραματικά αποτελέσματα.	235
Πίνακας 5-1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου OMW-1 και OMW-2 πριν από τα πειράματα προσρόφησης (μέσος όρος και τυπική απόκλιση δύο ή τριών επαναλήψεων).	240
Πίνακας 5-2. Πειραματικές συνθήκες προσρόφησης P και K από τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, T = 25 °C).....	244
Πίνακας 5-3. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P και του K από τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 χρησιμοποιώντας τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, T = 25 °C).	252
Πίνακας 5-4. Σημειακές αναλύσεις EDS (οξείδια ως %κ.β.) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα αραιωμένα απόβλητα 25% OMW1, 50% OMW-1 και 50% OMW-2, μερικές από τις οποίες απεικονίζονται στις Εικόνες 5.8α-δ.	260
Πίνακας 5-5. Αποτελέσματα αναλύσεων του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA), εκφρασμένα ως % οξειδίων κ.β., για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν (αναλύσεις 1-3) και μετά την προσρόφηση (αναλύσεις 4-13) στο απόβλητο 50% OMW-2.	263

Πίνακας 6-1. Περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας (FA) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε κύρια στοιχεία (οξειδία %κ.β.) σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF.	271
Πίνακας 6-2. Περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας (FA) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε ιχνοστοιχεία (ppm: μg/g) σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF.....	271
Πίνακας 6-3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χωνεμένων αποβλήτων (ADWW) που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές προσρόφησης (n = 3).....	273
Πίνακας 6-4. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων και υδατοδιαλυτών κατιόντων σε meq/100 g τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μεγέθους 1.19-2 mm και ιπτάμενης τέφρας (FA) μεγέθους μικρότερου των 0.2 mm.	277
Πίνακας 6-5. Αποτελέσματα αναλύσεων ποροσιμετρίας N ₂ για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z: 1.19-2 mm) και την ιπτάμενη τέφρα (FA: ≤ 0.2 mm) πριν από τα πειράματα προσρόφησης.	286
Πίνακας 7-1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του χωνεμένου αποβλήτου ADOMW μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση.....	291
Πίνακας 7-2. Αναλύσεις ποροσιμετρίας N ₂ για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z: 0.5-1.19 mm) και την ιπτάμενη τέφρα (FA: ≤ 0.2 mm) πριν από τα πειράματα προσρόφησης. Οι τιμές των παραμέτρων για την FA είναι ίδιες με αυτές του Πίνακα 6.5.....	296
Πίνακας 7-3. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και στη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 και 100-600 mg P/L, αντίστοιχα (αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).....	301
Πίνακας 7-4. Παράμετροι των μοντέλων κινητικής ψευδοπρώτης τάξης (PFO), ψευδοδεύτερης τάξης τάξης (PSO) και Elovich, για την προσρόφηση του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z (μέγεθος CaT-Z = 0.5-1.19 mm, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).	303
Πίνακας 7-5. Προσοροφητική ικανότητα (q_{ads}) διαφόρων υλικών για P ή K, σε πειράματα με πραγματικά υγρά απόβλητα.	311
Πίνακας 7-6. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων κατιόντων σε meq/100 g προσροφητικού υλικού (διάρκεια εκχύλισης ανταλλάξιμων κατιόντων = 24 ώρες).	316
Πίνακας 7-7. Σημειακές αναλύσεις EDS (% οξειδίων κ.β.) για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν και μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW).	328
Πίνακας 7-8. Σημειακές αναλύσεις EDS (% οξειδίων κ.β.) για τη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) πριν και μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Οι τιμές με έντονους χαρακτήρες μέσα σε πλαίσια αφορούν κρυστάλλους ζεολιθικής σύστασης όπως διακρίνονται στις φωτογραφίες SEM.	329
Πίνακας 7-9. Σημειακές αναλύσεις EDS (% οξειδίων κ.β.) για την ιπτάμενη τέφρα (FA) πριν και μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW).....	330

Πίνακας 8-1. Μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (q_{ads}) και εκρόφησης (q_{des}) των τριών προσροφητικών υλικών (CaT-Z, ZFA, FA) στα εξεταζόμενα απόβλητα και υδατικά διαλύματα.	341
Πίνακας 8-2. Σύνοψη των αναλύσεων SEM-EDS και EPMA που υποδεικνύουν μηχανισμούς προσρόφησης PO_4-P και K^+	344
Πίνακας 8-3. Σύνοψη των σημαντικότερων ενδείξεων που προέκυψαν από τις αναλύσεις IR-ATR σχετικά με τους μηχανισμούς προσρόφησης PO_4-P , NH_4-N και K^+	346

Κατάλογος εικόνων

- Εικόνα 1-1.** (α) Μεταβολή της χημικής μορφής (speciation) του ορθοφωσφορικού ανιόντος ως συνάρτηση του pH στους 25 °C (Bacelo et al., 2020) και (β) η κρυσταλλική δομή του ορυκτού βιβιανίτης $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ που απαντάται σε ανοξικά εδάφη, ιζήματα και υδροθερμικά κοιτάσματα (Colston et al., 2022; Wu et al., 2019).39
- Εικόνα 1-2.** α) Ανοργανοποίηση (mineralization) του οργανικού P μέσω υδρολυτικών ενζύμων (φωσφατάσες) φυτικής και μικροβιακής προέλευσης (Carrillo et al., 2020), β) χημική δομή της 6-φωσφορικής D-γλυκόζης, και γ) χημική δομή της εξαφωσφορικής ινοσιτόλης (φυτικό οξύ) (Turner et al., 2005).41
- Εικόνα 1-3.** Σημαντικότερες χώρες εξόρυξης (α) καλιούχων εβαποριτικών ορυκτών (ποτάσας) (Samantray et al., 2022), και (β) φωσφορικών πετρωμάτων (Cordell & White, 2011). (γ) Η κρυσταλλική δομή του φθοριο-απατίτη $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ (Liu et al., 2022), και (δ) διεργασίες της ριζόσφαιρας που σχετίζονται με τη βιοδιαθεσιμότητα και πρόσληψη του P από τα φυτά (Menezes-Blackburn et al., 2018).46
- Εικόνα 1-4.** (α) Κατανομή του P σε διάφορους τύπους αποβλήτων (Azam et al., 2019) και (β) βιώσιμη διαχείριση του φυσικού και ανθρωπογενή κύκλου του νερού (Lazarova, 2022).53
- Εικόνα 1-5.** Βασικές έννοιες της προσρόφησης (Worch, 2012).61
- Εικόνα 1-6.** Βασικά στοιχεία της θεωρίας της προσρόφησης (Worch, 2012).62
- Εικόνα 1-7.** Μεταβολή της συγκέντρωσης μιας διαλυτής ουσίας στην υγρή φάση ως συνάρτηση του χρόνου, $c = f(t)$: (α) σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch process), και (β) σε στήλη προσρόφησης με σκοπό τον προσδιορισμό του χρόνου και της καμπύλης εκροής (breakthrough curve) (Worch, 2012).63
- Εικόνα 1-8.** Σχηματική αναπαράσταση των αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων στην υγρή (C) και στερεά (q) φάση σε πείραμα διαλείποντος έργου (batch adsorption) με σταθερό όγκο (V_L) υγρής φάσης, σταθερή μάζα (m_A) προσροφητή, γνωστή αρχική συγκέντρωση διαλυτής ουσίας (C_0) και μηδενική αρχική συγκέντρωση στη στερεά φάση ($q_0 = 0$) (Worch, 2012). Όπου C_{eq} και q_{eq} είναι οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση ισορροπίας.66
- Εικόνα 1-9.** Σύστημα ταξινόμησης των ισόθερμων προσρόφησης α) αερίου (Brunauer et al., 1940) και (β) διαλυτών οργανικών ενώσεων σε στερεά επιφάνεια (Giles et al., 1960).68
- Εικόνα 1-10.** Σχηματική αναπαράσταση (α) της εξωτερικής μεταφοράς μάζας από την κύρια φάση του διαλύματος στην οριακή στιβάδα (boundary layer) πάχους δ , που περιβάλλει το προσροφητικό σωματίδιο (Worch, 2012), (β) της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion), και (γ) της διάχυσης στην επιφάνεια (surface diffusion) και στην υγρή φάση (pore diffusion) των πόρων ενός ιόντος, ατόμου ή μορίου σε ένα πορώδες προσροφητικό υλικό (Malamis & Katsou, 2013).70
- Εικόνα 1-11.** (α) Σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας μεταξύ ανιόντος (An^-) ή κατιόντος (Cat^+) και πρωτονιωμένης (OH_2^+) ή αποπρωτονιωμένης (O^-) επιφάνειας, αντίστοιχα (Worch, 2012). Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων μέσω (β) ηλεκτροστατικής έλξης σε πρωτονιωμένη υδροξυλική ομάδα (M-OH_2^+), (γ) μονοπύρηνου μονοδοντικού συμπλόκου, (δ)

μονοπύρηνου διδοντικού συμπλόκου και (ε) διπύρηνων διδοντικών συμπλόκων (Bacelo et al., 2020).	81
Εικόνα 1-12. Προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων μέσω (α) δεσμών υδρογόνου σε καρβοξυλιωμένη (trimesic acid) επιφάνεια ενεργού αλουμίνας (Al ₂ O ₃) (Saha et al., 2009), και (β) κατακρήμνιση υδροξυαπατίτη (HAP) στην επιφάνεια αλκαλικής σκωρίας (πλούσιας σε CaO), ως παραπροϊόν της παραγωγής χάλυβα σε υψικαμίλους (Barca et al., 2012).....	84
Εικόνα 1-13. Σχηματική απεικόνιση δεκαμελών και οκταμελών δακτυλίων (rings) που αποτελούνται από τετράεδρα SiO ₄ και AlO ₄ στο κρυσταλλικό πλέγμα (α-β) του κλινοπτιλόλιθου (Barrer et al., 1967; Garcia-Basabe et al., 2010) και (γ) του στυλβίτη (Gómez-Hortigüela et al., 2014).	93
Εικόνα 2-1. Διάγραμμα ροής για την (α) τροποποίηση του φυσικού ζεόλιθου με διάλυμα Ca(OH) ₂ και (β) την παρασκευή ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) μέσω της αλκαλικής, υδροθερμικής επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη.	113
Εικόνα 2-2. (α) Κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρικού (E) και μαγνητικού (B) πεδίου ως κάθετες συνιστώσες στη διεύθυνση διάδοσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος λ, και (β) ταξινόμηση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που εκτείνεται από τις ακτίνες γ έως τα ραδιοκύματα (Sheehan, 2013).....	133
Εικόνα 2-3. Διάταξη (α) φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) μονής δέσμης φωτός (Sheehan, 2013), και (β) φλογοφωτόμετρου (Twyman, 2005).	135
Εικόνα 2-4. Σχηματική απεικόνιση (α) του αερόκενου σωλήνα εκπομπής ηλεκτρονίων και παραγωγής ακτίνων X, (β) της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X (Porpe et al., 2001), (γ) των πλεγματικών πεδίων (lattice planes) ενός κρυστάλλου σε δισδιάστατη και τρισδιάστατη μορφή (Sheehan, 2013), και (δ) του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων X από σειρά παράλληλων επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (Porpe et al., 2001).	139
Εικόνα 2-5. Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου φθορισμού ακτίνων X (Haschke et al., 2021).	140
Εικόνα 2-6. Σχηματική αναπαράσταση (α) διάταξης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Crawford & Quinn, 2017), (β) προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια του δείγματος, και (γ) εκπομπής χαρακτηριστικών ακτίνων X από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στιβάδες ενός ατόμου (Πηγή: http://www.jeol.com/).	143
Εικόνα 2-7. Γραφική αναπαράσταση του νοητού κύκλου Rowland, που αποτελείται από την πηγή των ακτίνων X στο στερεό δείγμα, τον κρύσταλλο περίθλασης και τον αναλογικό μετρητή αερίου. Όπου R είναι η ακτίνα του κύκλου, L είναι η θέση ανίχνευσης που ισούται με την απόσταση μεταξύ της πηγής των ακτίνων X (δείγμα) και του κρυστάλλου περίθλασης, και θ είναι η γωνία περίθλασης στην οποία η ένταση (intensity) των περιθλασμένων χαρακτηριστικών ακτίνων X ενισχύεται. Συνδυάζοντας την εξίσωση $L = 2R \sin\theta$ με αυτήν του νόμου του Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, προκύπτει η σχέση $L = n\lambda R/d$ (Zhao et al., 2015).....	147
Εικόνα 2-8. Τρόποι δόνησης των μορίων (α) του CO ₂ και (β) του H ₂ O (Atkins & de Paula, 2014). (γ) Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής αρχής της φασματοσκοπίας υπερέυθρου διέλευσης (transmission), κατοπτρικής (specular) ανάκλασης και αποσβένουσας ολικής ανάκλασης	

(ATR) σε επίπεδο δείγμα υάλου (Amma et al., 2015). (δ) Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας δείγματος και κρυστάλλου μονής ανάκλασης (IRE) που απεικονίζει τη διείδυση του παροδικού κύματος (evanescent wave) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Larkin, 2011).152

Εικόνα 3-1. Επίδραση της επεξεργασίας του ζεόλιθου με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στην υπολειμματική συγκέντρωση του P (α και β) και στην ποσοστιαία απομάκρυνσή του (γ) από διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 10 και 100 mg P/L (χρόνος επαφής = 120 ώρες, αρχικό pH = 7.0). Η μηδενική συγκέντρωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αντιστοιχεί στον ακατέργαστο ζεόλιθο. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των μεταχειρίσεων του ζεόλιθου με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.158

Εικόνα 3-2. Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) δύο κοκκομετρικών κλασμάτων (0.5-1.19 και 1.19-2 mm) του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl για χρόνο επαφής 48 ώρες. Η εξίσωση $\gamma = -1.178x+10.349$ στην Εικόνα (β) αφορά την εκτίμηση του pH_{pzc} μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 10 mg P/L (υποενότητα 3.2.3).159

Εικόνα 3-3. Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N_2 για τρία μεγέθη ακατέργαστου (raw NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z). Ο κάτω κλάδος κάθε καμπύλης αντιστοιχεί στα δεδομένα της προσρόφησης του N_2 , ενώ ο άνω κλάδος σε αυτά της εκρόφησης N_2163

Εικόνα 3-4. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (α) του ακατέργαστου (NZ) και (β) τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, όπως και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση σε διάλυμα (γ) 10 mg P/L και (δ) 100 mg P/L (μέγεθος προσροφητή = 1.19-2 mm).166

Εικόνα 3-5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για (α) τον ακατέργαστο (NZ) και (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν τη διεργασία της προσρόφησης, καθώς και για τον τροποποιημένο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση (γ , δ) σε διάλυμα 100 mg P/L. Οι συντομογραφίες αντιστοιχούν στα ορυκτά κλινοπτιλόλιθος (Crt) και απατίτης (Ap). Οι αριθμοί 1-4 αντιστοιχούν στα φάσματα EDS της Εικόνας 3.6 και στις στοιχειακές αναλύσεις του Πίνακα 3.4.168

Εικόνα 3-6. Φάσματα ενέργειας διασποράς ακτίνων X (EDS) για τον (α) ακατέργαστο (NZ) και (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, καθώς και για τον τροποποιημένο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση (γ , δ) σε διάλυμα 100 mg P/L.169

Εικόνα 3-7. Φάσματα υπέρυθρου (IR-ATR) του ακατέργαστου (raw zeolite) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, καθώς και του τροποποιημένου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 10 και 100 mg P/L.173

Εικόνα 3-8. Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος 10 mg P/L στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P παρουσία του CaT-Z μετά από 5 ημέρες προσρόφησης στους 25 °C. Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στις τιμές του τελικού pH.175

Εικόνα 3-9. Επίδραση του χρόνου επαφής (α) στην υπολειμματική συγκέντρωση του P, (β) στο ποσοστό απομάκρυνσης του P, και (γ) στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου CaT-

Z ($C_0 = 10$ ή 100 mg P/L, αρχικό pH = 7.0, $T = 25$ °C, μέγεθος προσροφητή = 1.19-2 mm). (δ) Κινητικές προσρόφησης σε αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L και θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου PSO για χρόνο επαφής έως 77 ημέρες.177

Εικόνα 3-10. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για το μοντέλο κινητικής PFO (α, β), PSO (γ, δ) και Elovich (ε, στ), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P ($C_0 = 50-500$ mg P/L, μέγεθος CaT-Z = 1.19-2 mm).....179

Εικόνα 3-11. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για την εξίσωση εσωτερικής διάχυσης του Reichenberg σε συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L.181

Εικόνα 3-12. Επίδραση του μεγέθους του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) στην κινητική της προσρόφησης του P για χρόνο επαφής έως 217 ημέρες ($C_0 = 100$ mg P/L, αρχικό pH = 7.0, $T = 25$ °C). Οι καμπύλες αντιστοιχούν στις προβλεπόμενες τιμές του μοντέλου δεύτερης τάξης (PSO).....182

Εικόνα 3-13. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων των μοντέλων κινητικής (α) PFO, (β) PSO, (γ) Elovich και (δ) διάχυσης του Reichenberg, για τρία διαφορετικά μεγέθη του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ($C_0 = 100$ mg P/L, μεγέθη: 0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm).....183

Εικόνα 3-14. (α) Ποσοστιαία απομάκρυνση και (β) υπολειμματική συγκέντρωση του P σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες διαλύματος, παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z (χρόνος επαφής = 5 ημέρες, αρχικό pH = 7.0).185

Εικόνα 3-15. (α) Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z για αρχικές συγκεντρώσεις 25-200 mg P/L (χρόνος επαφής = 5 ημέρες, πείραμα με ανάδευση, αρχικό pH = 7.0), (β) προσαρμογή των μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων Sips και Freundlich στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης σε αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων των γραμμικών εξισώσεων της ισόθερμης (γ) Langmuir και (δ) Freundlich (χρόνος επαφής = 77 ημέρες, πείραμα χωρίς ανάδευση, αρχικό pH = 7.0, $T = 25$ °C).....186

Εικόνα 3-16. Επίδραση της συγκέντρωσης του CaT-Z (α) στο ποσοστό απόμακρυνσης του P και (β) στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z ($C_0 = 100$ mg P/L, χρόνος επαφής = 7 ημέρες, πείραμα χωρίς ανάδευση, $T = 25$ °C). Διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες απεικονίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.190

Εικόνα 3-17. Επίδραση της παρουσίας (α) ανόργανων και οργανικών ιόντων σε συγκέντρωση 10 mmol/L (εξαιρουμένης της ένωσης SDS) ($C_0 = 10$ mg P/L, χρόνος επαφής = 5 ημέρες), (β) διαφορετικών συγκεντρώσεων όξινων ανθρακικών ιόντων ($C_0 = 100$ mg P/L, χρόνος επαφής = 7 ημέρες), και (γ) διαφορετικών συγκεντρώσεων Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και χουμικού οξέος (HA) ($C_0 = 10$ mg P/L, χρόνος επαφής = 5 ημέρες) στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P ή στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z. Διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες απεικονίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.193

Εικόνα 3-18. Διαδοχική εκρόφηση του P από τον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση σε διάλυμα (α) 10 mg P/L και (β) 100 mg P/L (αναλογία προσροφητή προς διάλυμα εκρόφησης

= 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες). Οι διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των σταδίων εκρόφησης σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.195

Εικόνα 4-1. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του (α) ακατέργαστου (NZ) και (β) τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, (γ) του ακατέργαστου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, και του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο (δ) 50% FU-1 και (ε) 50% FU-2 (μέγεθος προσροφητή = 0.5-1.19 mm).204

Εικόνα 4-2. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για (α) τον ακατέργαστο (NZ) και (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, και για (γ) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 75% FU-2. Τα φάσματα EDS #1-3 αντιστοιχούν στις φωτογραφίες (α-γ). Οι φωτογραφίες (δ) και (ε), όπως και τα φάσματα EDS #4 και #5, αφορούν σωματίδια που συλλέχθηκαν από το απόβλητο 50% FU-1 μετά την προσρόφηση παρουσία του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), αντίστοιχα. Οι λευκοί κύκλοι στις φωτογραφίες δείχνουν περιοχές διαμέτρου 2-3 μm, από τις οποίες προέκυψε το φάσμα EDS.206

Εικόνα 4-3. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA), που απεικονίζουν πυριτικά ορυκτά στο μητρικό ηφαιστειακό πέτρωμα και στην εξαλλοιωμένη κύρια μάζα του, σε δύο στυλβωμένους και εμβαπτισμένους σε ρητίνη κόκκους (α, γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση. Ο κλινοπτιλόλιθος (Crt) εμφανίζεται με τη μορφή μικροπρισματικών λεπτόκοκκων κρυστάλλων εντός της κύριας μάζας του πετρώματος (β, δ). Όπου Crt είναι κλινοπτιλόλιθος και Pl πλαγιόκλαστο. Οι αριθμοί 1-3 αντιστοιχούν σε σημειακές στοιχειακές αναλύσεις του Πίνακα 4.4.208

Εικόνα 4-4. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) για τον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Τα ορυκτά χαλαζίας (Qtz), πλαγιόκλαστο (Pl) και καλιούχος άστριος (K-Fsp) συνυπάρχουν στην εξαλλοιωμένη μάζα του μητρικού πετρώματος (Εικόνα 4-4α, γ, δ). Η παρουσία του απατίτη (Ap) εντός του πλαγιόκλαστου εμφανίζεται με τη μορφή προσανατολισμένων μικροκρυστάλλων (Εικόνα 4-4β). Ο κλινοπτιλόλιθος (Crt) έχει σχηματιστεί εις βάρος του πλαγιόκλαστου όπως υποδεικνύεται από τα διαβρωμένα άκρα του δεύτερου (Εικόνα 4-4γ). Οι αριθμοί 4-5 αντιστοιχούν σε σημειακές στοιχειακές αναλύσεις στον Πίνακα 4.4. Το ορθογώνιο πλαίσιο «Panel A» στην Εικόνα 4-4δ αντιστοιχεί στην περιοχή του χάρτη κατανομής των χημικών στοιχείων της Εικόνας 4.6.209

Εικόνα 4-5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) που απεικονίζουν δύο στυλβωμένους και εμβαπτισμένους σε ρητίνη κόκκους (α, γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Οι πλούσιες σε P περιοχές εντός της κύριας μάζας του κλινοπτιλόλιθου (β και δ) αποτελούν μεγέθυνση των περιοχών B (Panel B) στην Εικόνα 4-5α και D (Panel D) στην Εικόνα 4-5γ. Ο αριθμός 7 στην Εικόνα 4-5β αντιστοιχεί σε σημειακή ανάλυση του Πίνακα 4.4. Τα πλαίσια «Panel B» (Εικόνα β) και «Panel C» (Εικόνα δ) αντιστοιχούν στους χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων, που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.7.210

- Εικόνα 4-6.** Χάρτες κατανομής χημικών στοιχείων σε περιοχή πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο, η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 4-4δ (Panel A) για τον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Οι περιοχές με εντονότερο χρώμα υποδεικνύουν μεγαλύτερη συγκέντρωση του εξεταζόμενου χημικού στοιχείου. Ο όρος BSE υποδεικνύει φωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.212
- Εικόνα 4-7.** Χάρτες κατανομής χημικών στοιχείων σε περιοχές πλούσιες σε κλινοπτιλόλιθο, οι οποίες απεικονίζονται στην Εικόνα 4-5β (Panel B) και 4.5δ (Panel C) για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Οι περιοχές με εντονότερο χρώμα υποδεικνύουν μεγαλύτερη συγκέντρωση του εξεταζόμενου χημικού στοιχείου. Ο όρος BSE υποδεικνύει φωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.213
- Εικόνα 4-8.** Φάσματα IR-ATR του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, του ακατέργαστου και του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, καθώς και του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-2. Τα φάσματα στην ένθετη εικόνα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της καμπτικής δόνησης του δεσμού H-O-H των μορίων του νερού στους 1630 cm^{-1}216
- Εικόνα 4-9.** Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο (α) στο απόβλητο 50% FU-1 παρουσία του ακατέργαστου (NZ) ή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ή χωρίς (Control) την παρουσία προσροφητών ($C_0 = 189.5\text{ mg P/L}$, αρχικό pH = 5.8, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$), και (β) στο απόβλητο 50% FU-2 παρουσία ή απουσία του ζεόλιθου CaT-Z ($C_0 = 320.7\text{ mg P/L}$, αρχικό pH = 5.7, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).218
- Εικόνα 4-10.** (α) Ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το αποβλήτο FU-1 ως συνάρτηση του ποσοστού αραίωσης (5-75%) και του προσροφητή (NZ ή CaT-Z) στους $25\text{ }^\circ\text{C}$, (β) προσαρμογή των βέλτιστων μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων Sips και Freundlich στις πειραματικές τιμές της q_e του τροποποιημένου ζεόλιθου στο απόβλητο FU-1, στους $25\text{ }^\circ\text{C}$, (γ) ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το αποβλήτο FU-2 ως συνάρτηση του ποσοστού αραίωσης (5-75%) και της θερμοκρασίας (25 και $35\text{ }^\circ\text{C}$) παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), (δ) προσαρμογή των βέλτιστων μη γραμμικών εξισώσεων της ισόθερμης Freundlich στις πειραματικές τιμές της q_e του τροποποιημένου ζεόλιθου στο απόβλητο FU-2, στους 25 και $35\text{ }^\circ\text{C}$, και (ε) τιμές pH των αραιωμένων αποβλήτων FU-1 και FU-2 μετά από 144 ώρες επαφής με τα δύο προσροφητικά υλικά στους $25\text{ }^\circ\text{C}$. Σημείωση: η υψηλή τυπική απόκλιση στο τελικό pH (8.47 ± 0.96) του αποβλήτου 75% FU-2, παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, οφείλεται στη χαμηλή τιμή της μίας επανάληψης (7.35) συγκριτικά με τις άλλες δύο (9.05 και 9.00).220
- Εικόνα 4-11.** Επίδραση του αρχικού pH του αραιωμένου αποβλήτου 50% FU-2 στο ποσοστό απομάκρυνσης του P παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ($C_0 = 394.8\text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 144 ώρες, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).226
- Εικόνα 4-12.** Διαδοχική εκρόφηση του P από τον (α) ακατέργαστο (NZ) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5%, 10%, 50%, 75% FU-1, και (β) από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5% και 25% FU-2 (αναλογία προσροφητή/διαλύματος= 10 g/L , διάρκεια εκρόφησης= 24 ώρες, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Διαφορετικά μικρά ή κεφαλαία γράμματα στην Εικόνα (β) υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} του CaT-Z, σύμφωνα με τη μέθοδο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα. Τα δεδομένα της Εικόνας (α) δεν αναλύθηκαν στατιστικά με τη μέθοδο Tukey, επειδή οι υποθέσεις της κανονικής κατανομής και των ίσων διακυμάνσεων (ομοσκεδαστικότητα) δεν μπόρεσαν να ικανοποιηθούν για την εκρόφιση με NaHCO_3 και HCl229

Εικόνα 4-13. Εκροφημένη ποσότητα $\text{NH}_4\text{-N}$ ανά γραμμάριο ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφιση στα απόβλητα 5%, 10%, 50% και 75% FU-1, χρησιμοποιώντας 1 mol/L NaCl (αναλογία προσροφητή/διάλυματος = 10 g/L, διάρκεια εκρόφισης = 24 ώρες, $T = 25^\circ\text{C}$). Οι δοκιμές εκρόφισης που πραγματοποιήθηκαν μετά τα πειράματα στα απόβλητα 5% και 50% FU-2, αφορούν μόνο τον CaT-Z. Διαφορετικά μικρά ή κεφαλαία γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ της q_{des} του NZ ή του CaT-Z, που συλλέχθηκαν από τις τέσσερις αραιώσεις του αποβλήτου FU-1, σύμφωνα με τη μέθοδο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα. Η στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) μεταξύ των μέσων όρων της q_{des} του CaT-Z, που συλλέχθηκε μετά τα πειράματα στα απόβλητα 5% και 50% FU-2, προέκυψε από τον έλεγχο κατανομής t (t-test).231

Εικόνα 4-14. Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών απομάκρυνσης και προσρόφισης του P από τα αραιωμένα νωπά ούρα, παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).233

Εικόνα 5-1. Δείγματα των αραιωμένων χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου: (α) 12.5% OMW-1 και (β) 50% OMW-2. Ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) πριν (γ) και μετά (δ) την προσρόφιση στο απόβλητο 50% OMW-1.241

Εικόνα 5-2. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο στα απόβλητα 12.5% OMW-1 (ένθετο σχήμα, $n = 3$), 25% OMW-1 (ένθετο σχήμα, $n=2$) και 50% OMW-2 ($n=3$) παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z). (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του καλίου (K) ως προς τον χρόνο στα απόβλητα 25% OMW-1 ($n=2$) και 50% OMW-2 ($n=3$) παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z ($T = 25^\circ\text{C}$).247

Εικόνα 5-3. Επίδραση του αρχικού pH των αποβλήτων 12.5% OMW-1 και 50% OMW-2 στην απομάκρυνση (α) του P και (β) του K παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 5.41 \text{ mg P/L}$ και 242.5 mg K/L στο απόβλητο 12.5% OMW-1, $C_0 = 25.38 \text{ mg P/L}$ και 789.5 mg K/L στο απόβλητο 50% OMW-2).249

Εικόνα 5-4. Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) του P και (β) του K από τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z). Πειραματικές συγκεντρώσεις (γ) του P και (δ) του K στον ζεόλιθο CaT-Z (q_e) και στα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 (C_e) μετά την προσρόφιση (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, $T = 25^\circ\text{C}$). Οι καμπύλες στα γραφήματα (γ) και (δ) αντιστοιχούν στην προσαρμογή των βέλτιστων ισόθερμων (Πίνακας 5-3).251

Εικόνα 5-5. Διαδοχική εκρόφιση του P από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφιση στα απόβλητα 25% OMW-1 και 50% OMW-2 (αναλογία ζεόλιθου/διάλυμα εκρόφισης = 10 g/L, διάρκεια εκρόφισης = 24 ώρες). Η εκρόφιση με NH_4Cl πραγματοποιήθηκε μόνο στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z μετά την προσρόφιση στο

απόβλητο 50% OMW-2. Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με ένα παράγοντα, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} του CaT-Z για συγκεκριμένο στάδιο εκρόφησης.255

Εικόνα 5-6. Επίδραση της επαφής του αποβλήτου 50% OMW-2 με νέα ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), για πέντε διαδοχικά στάδια, στην υπολειμματική συγκέντρωση και στην ποσοστιαία απομάκρυνση (α) του P και (β) του K ($C_0 = 30.12$ mg P/L και 1041.1 mg K/L, χρόνος επαφής = 4 ημέρες, $T = 25$ °C).....257

Εικόνα 5-7. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα (α) 50% OMW-1 και (β) 50% OMW-2.....258

Εικόνα 5-8. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που απεικονίζουν τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 25% OMW-1 (α , β), 50% OMW-1 (γ) και 50% OMW-2 (δ). Οι κόκκινοι κύκλοι υποδεικνύουν τις θέσεις των αριθμημένων αναλύσεων EDS στον Πίνακα 5.4. Οι ενδείξεις Spectrum 1 και 16 σε μπλε φόντο εκφράζουν ληφθέντα ποιοτικά φάσματα EDS, τα οποία δεν παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.259

Εικόνα 5-9. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) που απεικονίζουν δύο στιλβωμένους και εμβαπτισμένους σε ρητίνη κόκκους (α , γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Τα ορθογώνια πλαίσια (A) και (B) παρουσιάζονται ως μεγεθυμένες περιοχές στην Εικόνα 5-9β και 5.9δ, αντίστοιχα.....261

Εικόνα 5-10. Χάρτες κατανομής χημικών στοιχείων (Al, Ca, K, P) σε περιοχή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο, που εμφανίζεται στην Εικόνα 5-9δ. Οι περιοχές με εντονότερο χρώμα υποδεικνύουν μεγαλύτερη συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Τα δύο φωτεινά σημεία στον χάρτη των ακτίνων X του καλίου (K) αντιστοιχούν σε αλλοίωση της επιφάνειας του υλικού, λόγω της προσπίπτουσας δέσμης των ηλεκτρονίων μετά από σημειακές αναλύσεις.....262

Εικόνα 5-11. Φάσματα IR-ATR του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, του ακατέργαστου (NZ, 50% OMW1) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z, 50% OMW1) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1, όπως και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z, 50% OMW2) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Στο ένθετο γράφημα, τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της καμπτικής δόνησης του δεσμού H-O-H των μορίων του νερού στους 1630 cm^{-1}267

Εικόνα 6-1. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας του γεωργοκτηνοτροφικού αποβλήτου ADWW-2 και των δοκιμών προσρόφησης $\text{PO}_4\text{-P}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$ σε τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και ιπτάμενη τέφρα (FA).....272

Εικόνα 6-2. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση (α) $\text{NH}_4\text{-N}$ και (β) P από υδατικά διαλύματα στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και στην ιπτάμενη τέφρα (FA) ($C_0 = 100$ mg P/L ή 100 mg N/L, αρχικό pH = 7.0). Προσοφητική ικανότητα (γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) για P μετά από 77 ημέρες, και (δ) της ιπτάμενης τέφρας (FA) για P μετά από 7 ημέρες, σε διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P.....276

- Εικόνα 6-3.** Επίδραση της συγκέντρωσης των όξινων ανθρακικών ανιόντων (ως NaHCO_3) στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου (CaT-Z) και της ιπτάμενης τέφρας (FA) για P ($C_0 = 100 \text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 7 ημέρες). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.....278
- Εικόνα 6-4.** (α) Ποσοστιαία απομάκρυνση του P από τα χωνεμένα απόβλητα ADWW-1, ADWW-2 και ADWW-3, απουσία (control) και παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ή της ιπτάμενης τέφρας (FA). (β) Φαινομενική προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και της ιπτάμενης τέφρας για P στα τρία απόβλητα.....280
- Εικόνα 6-5.** Διαδοχική εκρόφηση του P από (α) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και (β) την ιπτάμενη τέφρα (FA), που συλλέχθηκαν μετά τα πειράματα προσρόφησης στα τρία απόβλητα για χρόνο επαφής 7 ημερών (διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Οι διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στο ίδιο στάδιο εκρόφησης του P από τον CaT-Z ή την FA σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.....281
- Εικόνα 6-6.** Εκρόφηση $\text{NH}_4\text{-N}$ από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA), που συλλέχθηκαν μετά τα πειράματα προσρόφησης στα τρία απόβλητα για χρόνο επαφής 1 ή 7 ημερών. Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με ένα παράγοντα, μεταξύ των μέσων όρων των συγκεντρώσεων του $\text{NH}_4\text{-N}$ που εκροφήθηκαν από τον CaT-Z ή την FA.....282
- Εικόνα 6-7.** Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (α) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-1, (β) της ιπτάμενης τέφρας πριν (FA) και μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-1 (FA, ADWW-1), (γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-2, και (δ) της ιπτάμενης τέφρας (FA) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-2 (χρόνος επαφής = 7 ημέρες).....283
- Εικόνα 6-8.** Εκτίμηση του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) της ιπτάμενης τέφρας (FA) σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (χρόνος επαφής = 24 ώρες).284
- Εικόνα 6-9.** Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N_2 για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA) σε διαφορετικές μερικές πιέσεις.....285
- Εικόνα 6-10.** Φάσματα IR-ATR για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA) πριν και μετά την προσρόφηση στα χωνεμένα απόβλητα ADWW-1 και ADWW-2. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της περιοχής $950\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$288
- Εικόνα 7-1.** Επίδραση (α) του χρόνου επαφής ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) και (β) της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του P από υδατικό διάλυμα 100 mg P/L στον CaT-Z, την ZFA και την FA (αρχικό $\text{pH} = 7.0$). Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N_2 για (γ) τον CaT-Z και (δ) την FA.295
- Εικόνα 7-2.** Κινητική της προσρόφησης του P (α) στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z ($C_0 = 50\text{-}500 \text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 77 ημέρες), και (β) στη ζεολιθική τέφρα ZFA ($C_0 = 100\text{-}600 \text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 35-42 ημέρες). Οι καμπύλες στην εικόνα (α) απεικονίζουν τις

προβλεπόμενες τιμές του μοντέλου PSO. Πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας (C_e , q_e) για την προσρόφηση του P (γ) στον τροποποιημένο ζεόλιθο και (δ) στη ζεολιθική τέφρα. Οι καμπύλες στην Εικόνα (γ) και (δ) απεικονίζουν την προσαρμογή των μη-γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων σύμφωνα με τις παραμέτρους του Πίνακα 7.2. (ε) Τελικές τιμές pH μετά από 77 ημέρες για τα πειράματα κινητικής με τον CaT-Z στην Εικόνα 7-2α (αρχικό pH = 7.0).300

Εικόνα 7-3. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για το μοντέλο κινητικής PFO (α , β), PSO (γ , δ) και Elovich (ϵ , σ), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P ($C_0 = 50-500$ mg P/L, μέγεθος CaT-Z = 0.5-1.19 mm).....304

Εικόνα 7-4. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για την προσαρμογή της εξίσωσης εσωτερικής διάχυσης του Reichenberg στα πειράματα κινητικής με τον ζεόλιθο CaT-Z (0.5-1.19 mm) για συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L.305

Εικόνα 7-5. (α) Επίδραση της θερμοκρασίας και του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση του P από το χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW) για χρόνο επαφής 7 ημερών, και (β) προσρόφηση του P από το απόβλητο ADOMW μετά από 14 ημέρες στους 25 °C ($C_i = 72.38$ mg P/L, αρχικό pH = 8.16). Ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το απόβλητο ADOMW (γ) μετά από 7 ημέρες διεργασίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και (δ) μετά από 7 ή 14 ημέρες στους 25 °C, παρουσία των CaT-Z, ZFA και FA ($C_i = 72.38$ mg P/L).....306

Εικόνα 7-6. (α) Μερική και συνολική εκρόφηση P από τον CaT-Z, την ZFA και την FA σε τρία διαδοχικά στάδια εκχύλισης και (β) εκρόφηση του P με απιονισμένο νερό και αραιωμένο οξικό οξύ (25% v/v) (αναλογία προσροφητικού υλικού/διάλυμα εκρόφησης = 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες). Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} κάθε γεωροφητή στο ίδιο στάδιο εκρόφησης στην (α) και μεταξύ της q_{des} των τριών γεωροφητών ανά εκχυλιστικό διάλυμα στην (β).312

Εικόνα 7-7. (α) Προσρόφηση καλίου (K) από το απόβλητο ADOMW στον CaT-Z, την ZFA και την FA, μετά από 14 ημέρες επαφής στους 25 °C ($C_i = 1968,7$ mg K/L, αρχικό pH = 8.16), και (β) εκρόφηση K από τα τρία προσροφητικά υλικά (CaT-Z, ZFA και FA) πριν και μετά την επαφή τους με το απόβλητο (αναλογία προσροφητή/διάλυμα 1 M NaCl = 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες). Διαφορετικά πεζά ή κεφαλαία γράμματα στην Εικόνα (β) υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} για κάθε εκροφημένο κλάσμα του K ($K_{desorption}$ ή $Net K_{desorption} = K_{desorption} - Background K$).315

Εικόνα 7-8. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (α) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), (β) της ιπτάμενης τέφρας (FA), και (γ) της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) πριν την προσρόφηση, καθώς και (δ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z, ADOMW), (ε) της ιπτάμενης τέφρας (FA, ADOMW), και (στ) της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA, ADOMW) μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου.321

Εικόνα 7-9. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν (α) και μετά (β-η) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Η γραμμή της κλίμακας μεγέθυνσης στην Εικόνα (η)

είναι 10 μm. Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τα σημεία των αναλύσεων EDS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.7.....	323
Εικόνα 7-10. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για τη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) πριν (α-δ) και μετά (ε-ι) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Η γραμμή της κλίμακας μεγέθυνσης στην Εικόνα (δ) είναι 10 μm. Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τα σημεία των αναλύσεων EDS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8.....	326
Εικόνα 7-11. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για την ιπτάμενη τέφρα (FA) πριν (α-β) και μετά (γ-δ) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Η γραμμή της κλίμακας μεγέθυνσης στις Εικόνες (γ) και (δ) είναι 10 μm. Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τα σημεία των αναλύσεων EDS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.9.....	327
Εικόνα 7-12. Φάσματα IR-ATR του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), της ιπτάμενης τέφρας (FA) και της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA), πριν (bef sorption) και μετά (aft sorption) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW) (χρόνος επαφής = 14 ημέρες).....	336
Εικόνα 8-1. Συσχέτιση μεταξύ τιμών των παραμέτρων του Πίνακα 8.1 για τα τρία προσροφητικά υλικά (CaT-Z, FA, ZFA).....	342

Δημοσιεύσεις που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής

1) Κεφάλαιο 3:

Mitrogiannis, D., Psychoyoyou, M., Baziotis, I., Inglezakis, V.J., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Oikonomou, G., Markou, G. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*, 320, 510-522.

2) Κεφάλαιο 4:

Mitrogiannis, D., Psychoyoyou, M., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Pantazidis, A., Oikonomou, G., Baziotis, I. 2018. Phosphate recovery from real fresh urine by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 347, 618-630.

3) Κεφάλαιο 5:

Mitrogiannis, D., Psychoyoyou, M., Kornaros, M.E., Tsigkou, K., Brulé, M., Koukouzas, N., Alexopoulos, D., Palles, D., Kamitsos, E., Oikonomou, G., Papoutsas, A., Xydous, S., Baziotis, I. 2020. Calcium-modified clinoptilolite as a recovery medium of phosphate and potassium from anaerobically digested olive mill wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(3), 2977-2991.

4) Κεφάλαιο 6:

D. Mitrogiannis, M. Psychoyoyou, D. Palles, E.I. Kamitsos, N. Koukouzas, C. Mavrogonatos, I. Baziotis, Sorption mechanisms of phosphorus and ammonium nitrogen from anaerobically digested wastewater on zeolite and fly ash, *Proceedings of 12th Panhellenic Conference of EGME*, Athens, Greece; October 21-22, 2021.

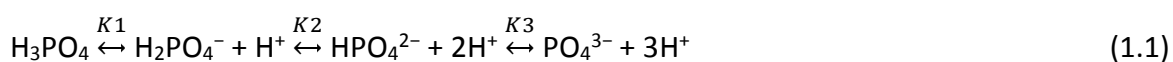
5) Κεφάλαιο 7:

Mitrogiannis, D., Psychogiou, M., Manthos, G., Tsigkou, K., Kornaros, M., Koukouzas, N., Michailidis, D., Palles, D., Kamitsos, E.I., Mavrogonatos, C., Baziotis, I. 2022. Phosphorus and potassium recovery from anaerobically digested olive mill wastewater using modified zeolite, fly ash and zeolitic fly ash: a comparative study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(7), 1860-1873

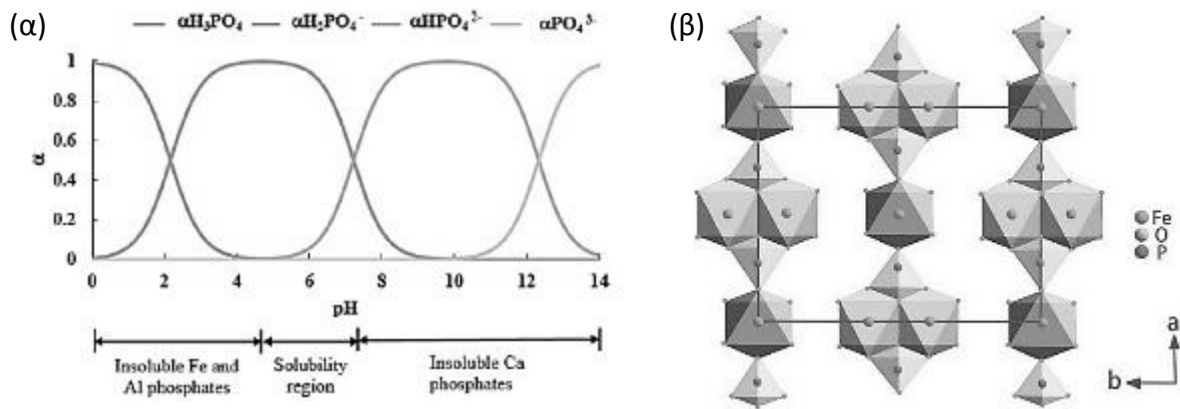
1. Εισαγωγή

1.1. Ο φώσφορος στο περιβάλλον

Ο φώσφορος (P) είναι αμέταλλο στοιχείο της δέκατης πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα, με ατομικό βάρος 30.97 g/mol και αριθμό οξείδωσης +5 (P⁵⁺). Αποτελεί το ενδέκατο σε αφθονία στοιχείο του φλοιού της γης με ποσοστό 0.10-0.12% κατά βάρος (κ.β.) (Azam et al., 2019). Απαντάται στο περιβάλλον σχεδόν αποκλειστικά με τη μορφή των ορθοφωσφορικών ανιόντων (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ και PO₄³⁻) τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις (Azam et al., 2019; Carrillo et al., 2020). Η χημική μορφή των ορθοφωσφορικών ανιόντων εξαρτάται από το pH της υγρής φάσης στην οποία βρίσκονται (Εικόνα 1-1α). Η παρακάτω εξίσωση παρουσιάζει τις μορφές των φωσφορικών ανιόντων όταν το pH μεταβάλλεται από όξινο προς αλκαλικό (He et al., 2016):



όπου K₁, K₂ και K₃ είναι οι σταθερές ιοντισμού (διάστασης) του φωσφορικού ανιόντος στο νερό, με αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο (-log₁₀K_i) pK₁ = 2.15, pK₂ = 7.20 και pK₃ = 12.33, αντίστοιχα (Loganathan et al., 2014; Meng et al., 2013). Επομένως, οι κυρίαρχες μορφές σε τιμές pH 2.15-12.33 είναι το μονοσθενές (H₂PO₄⁻) και το δισθενές (HPO₄²⁻) ανιόν, ενώ σε ουδέτερο pH (7.0) τα ποσοστά είναι 59% H₂PO₄⁻ και 41% HPO₄²⁻, αντίστοιχα (Guan et al., 2020). Το αδιάστατο φωσφορικό οξύ (H₃PO₄) κυριαρχεί σε pH < 2.15 και το τρισθενές φωσφορικό ανιόν (PO₄³⁻) σε pH > 12.33. Σύμφωνα με στερεοχημικές αναλύσεις, η ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα των φωσφορικών ανιόντων είναι 0.302-0.339 nm (Kumar et al., 2014; Moreno et al., 2018), ενώ η συνολική ειδική επιφάνεια ανέρχεται σε 27.53 Å² (Tadier et al., 2017).



Εικόνα 1-1. (α) Μεταβολή της χημικής μορφής (speciation) του ορθοφωσφορικού ανιόντος ως συνάρτηση του pH στους 25 °C (Bacelo et al., 2020) και (β) η κρυσταλλική δομή του ορυκτού βιβιανίτης $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ που απαντάται σε ανοξικά εδάφη, ιζήματα και υδροθερμικά κοιτάσματα (Colston et al., 2022; Wu et al., 2019).

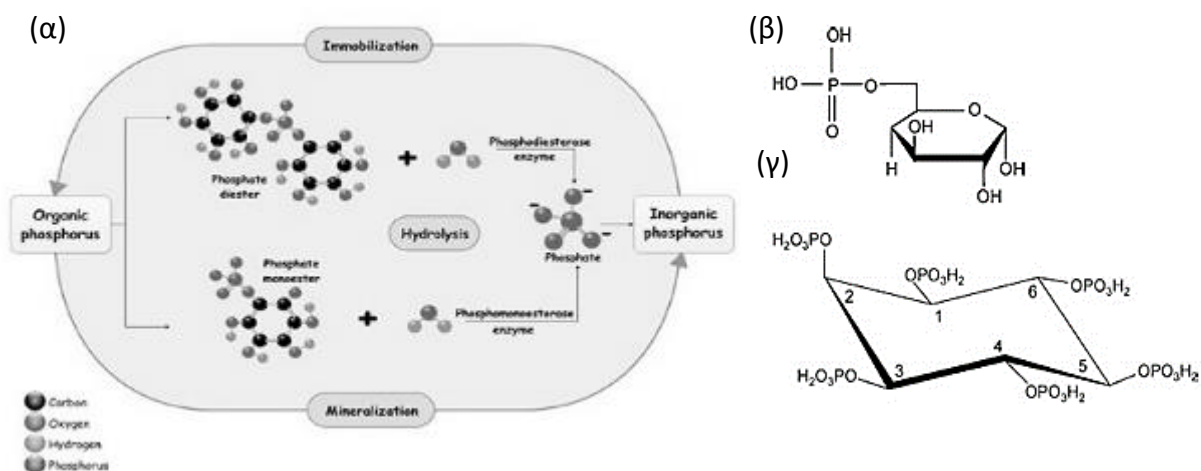
Σπανιότερες μορφές ανηγμένου P (reduced P) με αριθμό οξείδωσης +3 (phosphite) και -3 (phosphides) εμφανίζονται στη φύση σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως στο αέριο φωσφίδιο του υδρογόνου (φωσφίνη: PH_3) ή στο ορυκτό schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ (Azam et al., 2019; Britvin et al., 2021; Morton et al., 2003). Ο φώσφορος θεωρείται πολύ δραστικό στοιχείο καθώς μπορεί να συνδεθεί με κατιόντα (Ca, Mg, Al, Fe), άτομα άνθρακα (C), άτομα οξυγόνου (O) ή αζώτου (N) (Carrillo et al., 2020). Ο λευκός (white P) και κόκκινος (red P) φώσφορος είναι συνθετικές μορφές που παράγονται κατά την επεξεργασία των φωσφορικών πετρωμάτων σε υψηλή θέρμανση (540-1770 βαθμούς Kelvin) (Azam et al., 2019). Ο λευκός P (P_4) αποτελεί θανατηφόρο δηλητήριο, φωσφορίζει στο σκοτάδι και αυτοαναφλέγεται όταν εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο κόκκινος P χρησιμοποιείται σε διάφορα προϊόντα όπως σπέρτα, πυρομαχικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα και άλλα βιοκτόνα (Azam et al., 2019). Αυξανόμενο ενδιαφέρον υπάρχει τα τελευταία χρόνια για τη σύνθεση δισδιάστατων νανο-υλικών με βάση τον μαύρο P (black P) που παρουσιάζει ποικίλες εφαρμογές στην τεχνολογία υλικών (Feng et al., 2020).

Σε εδάφη και ιζήματα λιμνών απαντώνται διάφορα ορυκτά που περιέχουν P, όπως ο βιβιανίτης $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (**Εικόνα 1-1β**), ο βωξίτης $[\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, ο βαρυσίτης $(\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, ο μονετίτης (CaHPO_4) , ο μπρουσίτης $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ και ο υδροξυ-, φθοριο- ή χλωρο-απατίτης $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})]$ (Azam et al., 2019; Wu et al., 2019). Η αποσάθρωση των φωσφορικών πετρωμάτων στα χερσαία οικοσυστήματα είναι ο κύριος μηχανισμός φυσικής εισροής P στο θαλάσσιο περιβάλλον, ενώ η ατμοσφαιρική απόθεση σκόνης θεωρείται ότι συνεισφέρει λιγότερο από το 10% στη συνολική εισροή (Filippelli, 2011). Η

συγκέντρωση του P στα θαλάσσια ιζήματα είναι 100 φορές μικρότερη από αυτή των φωσφοριτών (10-20% w/w), δηλαδή των πετρωμάτων που αποτελούν την αποκλειστική πηγή για την παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων παγκοσμίως (Filippelli, 2011).

Ο οργανικός P στα εδάφη διακρίνεται ανάλογα με τη φύση του χημικού δεσμού σε ανυδρίτες του φωσφορικού οξέος (δεσμός C-O-P), φωσφονικές ενώσεις (δεσμός C-P) και φωσφορικούς εστέρες (δεσμός C-O-P) (**Εικόνα 1-2α**). Οι εστέρες απαντώνται σε σημαντικά κυτταρικά μόρια όπως η δισφωφορική (ADP) και τριφωσφορική αδενοσύνη (ATP) που αποτελούν μεταφορείς ενέργειας κατά τη φωτοσύνθεση, φωσφορικά σάκχαρα (**Εικόνα 1-2β**), φωσφολιπίδια των κυτταρικών μεμβρανών, τειχοϊκά οξέα στα Gram-θετικά βακτήρια, το δεσοξυριβονουκλεϊκό (DNA) και ριβονουκλεϊκό οξύ (RNA) (Filippelli, 2011; Turner et al., 2005; Wu et al., 2019). Ανάλογα με τον αριθμό των εστερικών ομάδων (R-COO-R) που συνδέονται με κάθε φωσφορικό ανιόν (**Εικόνα 1-2α**), ταξινομούνται σε μονοεστέρες (ένα άτομο C ανά άτομο P: -P-O-C), διεστέρες [-P(-O-C)₂] ή τριεστέρες [-P(-O-C)₃] (Azam et al., 2019; Turner et al., 2005; Turner et al., 2006). Το φυτικό οξύ (εξαφωσφορική ινοσιτόλη) που αποτελεί κύριο συστατικό των φυτικών σπόρων (π.χ. δημητριακά), περιέχει έξι φωσφορικούς μονοεστέρες και είναι μη βιοδιαθέσιμη μορφή P από φυτά και ζώα (Turner et al., 2005) (**Εικόνα 1-2γ**).

Ο οργανικός P αποτελεί σημαντικό μέρος των βιογεωχημικών κύκλων που λαμβάνουν χώρα στα εδάφη (**Εικόνα 1-2α**), παίζοντας καθοριστικό ρόλο τόσο στη θρέψη των μικροοργανισμών όσο και στη μεταφορά του P από τα εδάφη σε επιφανειακά ύδατα (Turner et al., 2005; Turner et al., 2006). Αναερόβιοι και αερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να μετατρέψουν τον οργανικό P σε ανόργανα φωσφορικά ανιόντα μέσω ενζυμικής υδρόλυσης με όξινες ή αλκαλικές φωσφατάσες (Markou, 2021; Watanabe et al., 2008), διεργασία που απαιτεί ώρες έως ημέρες (Loganathan et al., 2014; Wu et al., 2019).



Εικόνα 1-2. α) Ανοργανοποίηση (mineralization) του οργανικού P μέσω υδρολυτικών ενζύμων (φωσφατάσες) φυτικής και μικροβιακής προέλευσης (Carrillo et al., 2020), β) χημική δομή της 6-φωσφορικής D-γλυκόζης, και γ) χημική δομή της εξαφωσφορικής ινοσιτόλης (φυτικό οξύ) (Turner et al., 2005).

1.2. Ταξινόμηση των φωσφορικών ανιόντων

Σε φυσικά ύδατα και υγρά απόβλητα, ο P απαντάται σχεδόν αποκλειστικά ως φωσφορικά ανιόντα, τα οποία ταξινομούνται σε: α) ανόργανα ορθοφωσφορικά (orthophosphate), β) ανόργανα συμπυκνωμένα (condensed) φωσφορικά που περιλαμβάνουν τα πυροφωσφορικά, μεταφωσφορικά και πολυφωσφορικά ανιόντα, και γ) οργανικά φωσφορικά (APHA et al., 2012). Οι παραπάνω τρεις μορφές είναι δυνατό να εμφανίζονται σε διαλυμένη ή σωματιδιακή μορφή. Τα μεταφωσφορικά είναι κυκλικά μόρια με γενικό τύπο $M_nP_nO_{3n}$ και τα πολυφωσφορικά είναι γραμμικά μόρια με τύπο $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (Harold, 1966). Ως αντιδρών φώσφορος (reactive P) χαρακτηρίζονται τα διαλυτά (soluble) ή αιωρούμενα (suspended) ορθοφωσφορικά ανιόντα που μπορούν να μετρηθούν άμεσα με χρωματογραφικές (colorimetric) αναλυτικές μεθόδους (π.χ. φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού) χωρίς να προηγηθεί υδρόλυση ή οξειδωτική χώνευση (digestion) του δείγματος (APHA et al., 2012). Μόνο ένα πολύ μικρό μέρος των πολυφωσφορικών ανιόντων αντιδρούν στις χρωματογραφικές αναλύσεις, καθώς απαιτείται υδρόλυση του δείγματος με οξέα σε συνθήκες ζέσεως με σκοπό τη μετατροπή των πολυφωσφορικών σε ορθοφωσφορικά ανιόντα (APHA et al., 2012; Turner et al., 2006).

Ο λεγόμενος ακινητοποιημένος P (immobilized, fixed or solid P) στα εδάφη αποτελείται από τον ανόργανο P (πάντα με τη μορφή φωσφορικών ανιόντων) που συνδέεται με άτομα Al, Fe, Mg και Ca των εδαφικών ορυκτών, και τον οργανικό P που είναι δεσμευμένος στην

νεκρή ή ζωντανή οργανική ουσία των φυτικών ιστών, των εδαφικών μικροοργανισμών και άλλων οργανικών ενώσεων (Azam et al., 2019). Ο ολικός φώσφορος (total P) που απαντάται σε φυσικά ύδατα και υγρά απόβλητα αποτελεί το άθροισμα του σωματιδιακού P (particulate P) και του ολικού διαλυμένου P (total dissolved P). Ο τελευταίος αφορά το κλάσμα που διέρχεται από ηθμό με διάμετρο πόρων 0.45 μm (Jiang et al., 2013). Ο ολικός διαλυμένος P διακρίνεται σε ανόργανο και οργανικό διαλυμένο P.

Ο προσδιορισμός του ολικού P επιτυγχάνεται μετά από χώνευση (digestion) μη διηθημένου δείγματος με ισχυρά οξειδωτικά μέσα ($K_2S_2O_8$, H_2SO_4 ή HCl) και στη συνέχεια μέτρηση των ορθοφωσφορικών ανιόντων φασματοφωτομετρικά (APHA et al., 2012). Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί: α) ο οργανικός P ως η διαφορά μεταξύ του ολικού P και του ανόργανου διαλυμένου P (ή αλλιώς «διαλυμένου αντιδρώντος P»), β) ο διαλυμένος οργανικός P αφαιρώντας τον ανόργανο διαλυμένο P από τον ολικό διαλυμένο P, και γ) ο σωματιδιακός P αφαιρώντας τον ολικό διαλυμένο P από τον ολικό P (APHA et al., 2012; Jiang et al., 2013; Turner et al., 2006).

1.3. Το φαινόμενο του ευτροφισμού

Ο ευτροφισμός αποτελεί ένα από τα πιο βασικά υδρολογικά ζητήματα για την ποιότητα των υδάτων παγκοσμίως, καθώς σε προχωρημένο στάδιο οδηγεί στην ποιοτική και αισθητική υποβάθμισή τους (Ansari et al., 2010). Υπέρμετρες συγκεντρώσεις θρεπτικών στοιχείων στην υδάτινη στήλη οδηγούν στον πολλαπλασιασμό υδρόβιων μακροφύτων και στην επιβλαβή άνθηση φυκών και μικροφυκών (Zamparas & Zacharias, 2014). Κατά την αποσύνθεση της βιομάζας των μικροφυκών και των μακροφύτων αναπτύσσονται μεγάλοι πληθυσμοί βακτηρίων με υψηλούς ρυθμούς αναπνοής, που προκαλούν τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό σε πολύ χαμηλά επίπεδα (Loganathan et al., 2014; Zamparas & Zacharias, 2014). Το αποτέλεσμα είναι υποξικές ή ανοξικές συνθήκες που οδηγούν στο θάνατο των ψαριών. Επίσης, οι κυανοτοξίνες (cyanotoxins) που παράγονται από κάποια κυανοφύκη μπορούν να γίνουν επιβλαβείς για τον άνθρωπο και τα ζώα κατά την πόση ευτροφικού νερού (He et al., 2017; Loganathan et al., 2014).

Ολιγοτροφικά υδάτινα σώματα μπορούν να μετατραπούν σε μεσοτροφικά, ευτροφικά και τελικά υπερτροφικά λόγω της υπέρμετρης εισροής θρεπτικών στοιχείων (N και P) μέσω σημειακών και μη σημειακών ανθρωπογενών πηγών, προκαλώντας περιορισμούς στη χρήση

του νερού στους τομείς της αλιείας, της βιομηχανίας, της επεξεργασίας πόσιμου νερού, της παράκτιας αναψυχής και του τουρισμού (Zamparas & Zacharias, 2014). Οι σημαντικότερες πηγές θρεπτικών στοιχείων είναι: α) οι εκροές αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, β) η επιφανειακή απορροή λιπασμάτων και ζωικών αποβλήτων από γεωργικά εδάφη, και (γ) η διάβρωση των εδαφών (Zamparas & Zacharias, 2014). Εκτιμάται ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν αυξήσει κατά 300% τους ρυθμούς εδαφικής διάβρωσης και μεταφοράς P στους ωκεανούς με αποτέλεσμα η συνολική ροή διαλυμένου P να ανέρχεται σε 2-3 Tg ανά έτος ($2-3 \times 10^{12}$ g) (Filippelli, 2011).

Τα ορθοφωσφορικά ανιόντα, γνωστά και ως διαλυτός αντιδρών φώσφορος (SRP), είναι η μόνη αφομοιώσιμη μορφή P από αυτότροφους μικροοργανισμούς (φύκη, κυανοβακτήρια) (Correll, 1998). Ωστόσο, για την εκτίμηση του κινδύνου και τον έλεγχο του ευτροφισμού απαιτείται η παρακολούθηση του ολικού P (TP) που περιλαμβάνει τον διαλυμένο και σωματιδιακό P, λόγω διαφόρων παραγόντων όπως η ανοργανοποίηση του οργανικού P (π.χ. σε απορρυπαντικά) ή μεταβαλλόμενες οξειδοαναγωγικές συνθήκες που μπορούν να προκαλέσουν την έκλυση ορθοφωσφορικού P από ιζήματα, αιωρούμενα σωματίδια ή οργανική ύλη (Kumar et al., 2019). Σε εσωτερικά ύδατα (λίμνες, ρέματα) και υδάτινους ταμιευτήρες με χαμηλό ρυθμό ανανέωσης και ανάμιξης του νερού, ο φώσφορος θεωρείται ο πιο περιοριστικός παράγοντας για την εκδήλωση του ευτροφισμού σε σύγκριση με το άζωτο (Correll, 1998), καθώς κάποια είδη κυανοβακτηρίων (blue-green algae ή κυανοφύκη) μπορούν να δεσμεύσουν ατμοσφαιρικό άζωτο (N_2) (Stewart, 1973), ενώ δεν υπάρχει κάποια μορφή βιοδιαθέσιμου ατμοσφαιρικού P (Zamparas & Zacharias, 2014). Αντίθετα, σε ανοικτές θάλασσες, το άζωτο είναι το πιο σημαντικό θρεπτικό στοιχείο που ελέγχει την πρωτογενή παραγωγή του οικοσυστήματος (Correll, 1998).

Εκτιμήσεις αναφέρουν ετήσιες απώλειες αξίας 2.2 δισεκατομμυρίων δολλαρίων στους τομείς της αναψυχής και των παράκτιων ακινήτων στις ΗΠΑ λόγω του ευτροφισμού των εσωτερικών υδάτων (Zamparas & Zacharias, 2014). Η ετήσια οικονομική ζημία σε Αγγλία και Ουαλλία υπολογίζεται σε 105-160 εκατομμύρια δολάρια, ενώ το κόστος από την άνθηση των μικροφυκών στη λεκάνη απορροής της υπερτροφικής λίμνης Taihu στην Κίνα αγγίζει τα 6.5 δισεκατομμύρια δολάρια (Kumar et al., 2019). Στη Μεγάλη Βρετανία και στην Ευρώπη έχει διαπιστωθεί ότι χιλιάδες λίμνες με ρηχά ύδατα και μικρή έκταση (< 1 ha) χρειάζονται μέτρα για τη μείωση της συγκέντρωσης του P, ώστε να πληρούν μελλοντικά τα κριτήρια της «καλής κατάστασης» σύμφωνα με την Οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα (2000/60/EK) (Zamparas

& Zacharias, 2014). Για την αντιμετώπιση του ευτροφισμού, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει την Οδηγία για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων (91/272/ΕΟΚ), την Οδηγία πλαίσιο για τη θαλάσσια στρατηγική (2008/56/ΕΚ) που αφορά την περιβαλλοντική πολιτική στην ευρωπαϊκή αποκλειστική οικονομική ζώνη, και την Οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα (2000/60/ΕΚ) που αφορά όλα τα επιφανειακά και υπόγεια νερά (Zamparas & Zacharias, 2014). Για την προστασία της ποιότητας των παράκτιων υδάτων, οι ΗΠΑ εισήγαγαν το 1998 το νόμο «για την έρευνα και τον έλεγχο της υποξίας και της επιβλαβούς άνθησης των φυκών» (HABHRC Act) (Zamparas & Zacharias, 2014).

Οι αποδεκτές συγκεντρώσεις του ολικού P για την πρόληψη του ευτροφισμού δεν είναι σαφείς και οι εκτιμήσεις διαφέρουν ανάλογα με το υδάτινο σώμα. Συγκεντρώσεις 100 µg TP/L θεωρούνται γενικά πολύ υψηλές, ενώ η αμερικανική EPA προτείνει μέση συγκέντρωση 10 µg TP/L για λίμνες και ταμιευτήρες (USEPA, 2000). Η Ευρωπαϊκή Ένωση θεωρεί 10-70 µg TP/L ως άριστη ποιότητα υδάτων για ποταμούς, ενώ για τις λίμνες τα όρια μεταξύ καλής ποιότητας και κινδύνου είναι < 10 µg/L και > 100 µg/L (European Communities, 2009). Τα περιβαλλοντικά πρότυπα της Κίνας αναφέρουν ότι οι αποδεκτές συγκεντρώσεις ολικού P σε λίμνες και κλειστά υδάτινα σώματα δεν πρέπει να ξεπερνάνε τα 30 µg P/L (He et al., 2017).

Για την βελτίωση και αποκατάσταση ευτροφικών λιμνών έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα προσροφητικά υλικά όπως $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ασβεστίτης ($CaCO_3$), υδράσβεστος [$Ca(OH)_2$], μπεντονίτης τροποποιημένος με λανθάνιο (Phoslock™) και ζεόλιθος τροποποιημένος με αργίλιο (Z2G1) (Spears et al., 2016; Yin et al., 2018a; Zamparas & Zacharias, 2014).

1.4. Ο φώσφορος και το κάλιο στη γεωργία και στα εδάφη

Η σίτιση του τωρινού και μελλοντικά αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού εξαρτάται από τη γονιμότητα των καλλιεργούμενων εδαφών και επομένως από την εφαρμογή λιπασμάτων που περιέχουν τα τρία βασικά θρεπτικά μακροστοιχεία των φυτών: άζωτο (N), φώσφορο (P) και κάλιο (K) (Manning, 2015). Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή φωσφορικών και καλιούχων λιπασμάτων εξαρτώνται άμεσα από την εξόρυξη μη-ανανεώσιμων ορυκτών πόρων. Τα αζωτούχα λιπάσματα παράγονται μέσω της ενεργοβόρου διεργασίας Haber-Bosch (μετατροπή του ατμοσφαιρικού N_2 σε NH_3 υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης), που αντιστοιχεί σε 1-2% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης, συνεισφέρει

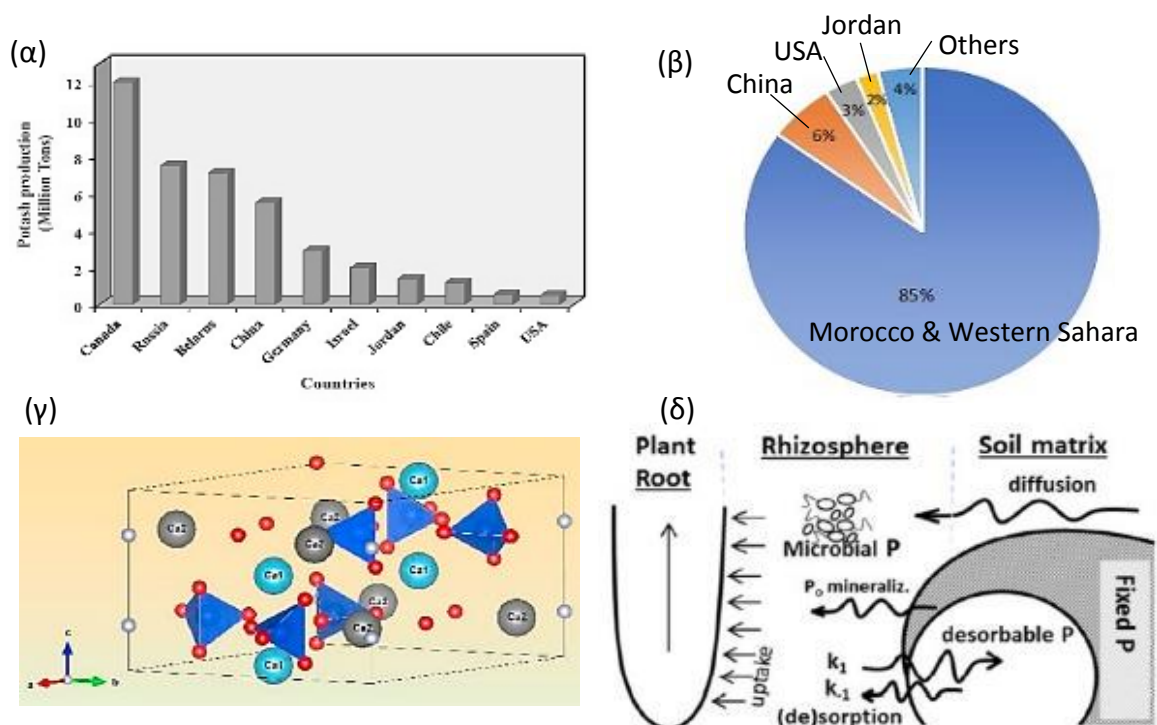
περίπου 1.2% στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και απαιτεί τη χρήση μη-ανανεώσιμων ορυκτών καυσίμων όπως το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο (Manning, 2015; Nancharaiyah et al., 2016). Για να παραχθεί ένα κιλό αζώτου μέσω της παραπάνω διεργασίας απαιτούνται 2-3 λίτρα ορυκτού καυσίμου (Pikaar et al., 2022a). Ο φώσφορος παράγεται μέσω της εξόρυξης φωσφορικών πετρωμάτων (φωσφορίτες) στα οποία κυριαρχούν ορυκτά της ομάδας του απατίτη $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH, Cl, F)_2]$ (**Εικόνα 1-3γ**), ενώ το κάλιο από χλωριούχα ή θειικά εβαποριτικά ορυκτά όπως ο συλβίτης (KCl), ο συλβινίτης (KCl·NaCl), ο καϊνίτης (KCl·MgSO₄·3H₂O), ο καρναλίτης (MgCl₂·KCl·6H₂O) και ο πολυαλίτης (K₂SO₄·2CaSO₄·MgSO₄·2H₂O) (Manning, 2015; Roy, 2010).

Το κάλιο είναι το έβδομο σε αφθονία στοιχείο του γήινου φλοιού, αλλά τα κοιτάσματα των εβαποριτών (evaporite) συγκεντρώνονται σε λίγες χώρες του Βορείου ημισφαιρίου (**Εικόνα 1-3α**). Ένα σημαντικό μέρος του K στη φύση απαντάται σε αδιάλυτη μορφή σε μη εκμεταλλεύσιμα τεκτοपुरιτικά (K-άστριος, νεφελίνης) και φυλλοपुरιτικά ορυκτά (λεπιδόλιθος, μοσχοβίτης, βιοτίτης, φλογοπίτης) με ποσοστό 5-15% K₂O (Samantray et al., 2022). Η κύρια λειτουργία του καλίου στην ανάπτυξη των φυτών είναι η ενεργοποίηση πάνω από 60 ενζύμων που σχετίζονται με τη σύνθεση του αμύλου, το μεταβολισμό του αζώτου, τη χρησιμοποίηση της ενέργειας μέσω του ATP, τη διεργασία της αναπνοής, τη ρύθμιση της όσμωσης και τη λειτουργία των στοματίων των φύλλων. Η τροφοπενία K προκαλεί μεταξύ άλλων μειωμένη ανάπτυξη των ριζών, νέκρωση και χλώρωση στην περιφέρεια των παλαιών φύλλων, πρόωρη φυλλόπτωση σε καλλιέργειες σόγιας και βαμβακιού, αδύναμα στελέχη στα σιτηρά, υποβάθμιση γεύσης και χρώματος σε φρούτα και λαχανικά, και μειωμένη ανθεκτικότητα των φυτών σε προσβολές από ασθένειες και έντομα (Samantray et al., 2022).

Τα αποθέματα των γνωστών και εκμεταλλεύσιμων φωσφορικών πετρωμάτων συγκεντρώνονται επίσης σε πολύ λίγες χώρες (**Εικόνα 1-3β**) με το μεγαλύτερο ποσοστό (74-85%) να βρίσκεται σε Μαρόκο και Δυτική Σαχάρα (Azam et al., 2019; Menezes-Blackburn et al., 2018). Επομένως, μεγάλες οικονομίες όπως η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), η Αυστραλία και η Ινδία εξαρτώνται άμεσα από εισαγωγές φωσφορικών λιπασμάτων (Azam et al., 2019; Colston et al., 2022). Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει συμπεριλάβει ήδη από το 2014 τα φωσφορικά πετρώματα σε έναν κατάλογο με είκοσι πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας για τη βιομηχανία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), προκειμένου να προωθήσει δραστηριότητες έρευνας και καινοτομίας για την ανάκτηση και ανακύκλωση του P (European Commission, 2014). Οι εκτιμήσεις για τον χρόνο εξάντλησης των κοιτασμάτων των φωσφοριτών ποικίλουν

και κυμαίνονται από μερικές δεκαετίες έως 400 έτη (Filippelli, 2011; Van Dijk et al., 2016). Παράλληλα, παρατηρείται μείωση μέσης περιεκτικότητας των εξορυσσόμενων πετρωμάτων σε P, από 15% το 1970 σε 13% το 1996, καθώς οι πλουσιότεροι σε P ορίζοντες των κοιτασμάτων έχουν ήδη εξαντληθεί. Ο φωσφογύψος ως στερεό απόβλητο της κατεργασίας φωσφοριτών που αποθηκεύεται σε μεγάλους σωρούς ή λίμνες καθίζησης, αποτελεί περιβαλλοντικό κίνδυνο επειδή περιέχει κάδμιο (Cd) και ουράνιο (U) (Filippelli, 2011).

Το συντριπτικό ποσοστό (90-95%) του P που παράγεται ετησίως μέσω της εξόρυξης εκατομμυρίων τόνων φωσφορικών πετρωμάτων, χρησιμοποιείται στη γεωργία για την παραγωγή τροφίμων και ζωοτροφών (Carrillo et al., 2020; Dunne et al., 2020). Τα κυριότερα φωσφορικά λιπάσματα που εφαρμόζονται σε μεγάλο εύρος καλλιεργειών είναι το τριπλό υπερφωσφορικό (TSP) με χημικό τύπο $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ και ποσοστό 46% κ.β. P_2O_5 , το φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) με τύπο $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (61% P_2O_5), το φωσφορικό διαμμώνιο [DAP: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] με 53% P_2O_5 , και το πολυφωσφορικό αμμώνιο $[(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ και 37% P_2O_5] που βρίσκεται σε υγρή μορφή (Xiong et al., 2018). Ωστόσο, μόνο το 10-20% του P που εισρέει στα εδάφη μέσω των λιπασμάτων αφομοιώνεται από τα φυτά λόγω ακινητοποίησης σε εδαφικά ορυκτά (Xiong et al., 2018).



Εικόνα 1-3. Σημαντικότερες χώρες εξόρυξης (α) καλιούχων εβαποριτικών ορυκτών (ποτάσας) (Samantray et al., 2022), και (β) φωσφορικών πετρωμάτων (Cordell & White, 2011). (γ) Η κρυσταλλική δομή του φθοριο-απατίτη $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ (Liu et al., 2022), και (δ) διεργασίες της ριζόσφαιρας που

σχετίζονται με τη βιοδιαθεσιμότητα και πρόσληψη του P από τα φυτά (Menezes-Blackburn et al., 2018).

Η αλληλεπίδραση του P με το έδαφος εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση, το pH και την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία. Η παρουσία του P στο εδαφικό διάλυμα επηρεάζεται από φυσικοχημικές (προσρόφηση/εκρόφηση, κατακρήμνιση/διαλυτοποίηση) και βιολογικές-βιοχημικές διεργασίες (ανοργανοποίηση/βιολογική πρόσληψη) (Dunne et al., 2020). Γενικά, ο ρυθμός εκρόφησης του P από ένα εδαφικό σωματίδιο είναι πιο αργός από τον ρυθμό προσρόφησης (Menezes-Blackburn et al., 2018). Μεγαλύτερη ακινητοποίηση (fixation) του P εμφανίζεται σε όξινα εδάφη, κυρίως εξαιτίας της παρουσίας οξειδίων και υδροξειδίων Al και Fe στο αργιλικό κλάσμα, τα οποία σε αυτές τις τιμές pH φέρουν θετικά φορτία, ενώ στα αλκαλικά εδάφη η ακινητοποίηση καθορίζεται από τα ανθρακικά άλατα του Ca και λιγότερο του Mg. Τα αμμώδη και ουδέτερα εδάφη χαρακτηρίζονται γενικά από σχετικά χαμηλή ακινητοποίηση του P (Dunne et al., 2020).

Βέβαια, η κατανόηση και εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας και του κύκλου του P στο έδαφος είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που υπερβαίνει τις απλές εργαστηριακές δοκιμές χημικής εκχύλισης από εδαφικά δείγματα και αφορά όλες τις δυναμικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα όπως η αλληλεπίδραση φυτικού είδους και εδάφους, το ισοζύγιο προσρόφησης-εκρόφησης, η διάχυση στο εδαφικό διάλυμα, η ανοργανοποίηση του οργανικού P και η αφομοίωση στη μικροβιακή βιομάζα (**Εικόνα 1-3δ**) (Menezes-Blackburn et al., 2018). Για παράδειγμα, η έκκριση οργανικών οξέων όπως μηλικό (malic), τρυγικό (tartaric), κιτρικό (citric) ή οξικό (acetic) από τις ρίζες των φυτών, ανάλογα με το είδος (species) ή την ποικιλία (cultivar), παίζει αποφασιστικό ρόλο στη διαλυτοποίηση και κινητοποίηση του P και γενικά των θρεπτικών στοιχείων στη ριζόσφαιρα, αυξάνοντας την πρόσληψή τους από τα φυτά (Bhattacharyya et al., 2013; Gahoonia et al., 2000). Ορισμένα είδη φυτών όπως τα λευκά λούπινα (*Lupinus albus*) ή το τροπικό μπιζέλι pigeon (*Cajanus cajan*) παρουσιάζουν ιδιαίτερη ικανότητα κινητοποίησης και πρόσληψης του ισχυρώς προσροφημένου εδαφικού P (Al-P, Fe-P, Ca-P) (Gahoonia et al., 2000). Επίσης, για κάποιες ποικιλίες ρυζιού (*Oryza sativa*) ή κριθαριού (*Hordeum vulgare*) παρατηρήθηκε μεγαλύτερη έκκριση οργανικών οξέων σε εδάφη με έλλειψη P (Bhattacharyya et al., 2013), μεγαλύτερη

έκκριση ενός συγκεκριμένου οργανικού οξέος ή αυξημένη κινητοποίηση του ισχυρώς προσροφημένου εδαφικού P (NaOH-P) (Gahoonia et al., 2000).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, τα εδάφη που χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις φυτοδιαθέσιμου P υπολογίζονται σε περίπου 5.7 δισεκατομμύρια εκτάρια (ha) (Xiong et al., 2018), όταν για παράδειγμα το 2005, η ΕΕ των 27 κρατών-μελών διέθετε 191 εκατομμύρια εκτάρια αγροτικής γης (Van Dijk et al., 2016). Η τροφοπενία P προκαλεί επιβράδυνση της μεριστωματικής δραστηριότητας των φυτικών ιστών (Dunne et al., 2020) με αποτέλεσμα μειωμένη ανάπτυξη βλαστών και ριζών, μεγαλύτερη αναλογία βιομάζας ριζών προς βιομάζα βλαστού (root/shoot ratio) και καθυστερήμενα στάδια άνθησης (Bhattacharyya et al., 2013). Από την άλλη, η συνεχής εφαρμογή λιπασμάτων για δεκαετίες σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες και στις ΗΠΑ έχει δημιουργήσει μια «τράπεζα» (bank) ή ένα «κεφάλαιο» (capital) ακινητοποιημένου, μη φυτοδιαθέσιμου εδαφικού P (Menezes-Blackburn et al., 2018). Εκτιμάται ότι η μέση ποσότητα P που εφαρμόστηκε στη Δυτική Ευρώπη με τη μορφή λιπασμάτων και ζωικής κοπριάς μεταξύ 1965 και 2007 ανέρχεται σε 1.1 τόνους ανά εκτάριο καλλιεργήσιμης γης, ενώ παράλληλα απομακρύνθηκαν μόνο 0.3 τόννοι ανά εκτάριο κυρίως με τη συγκομιδή της φυτικής βιομάζας (Menezes-Blackburn et al., 2018). Για παράδειγμα, η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στη Γερμανία μεταξύ 1950 και 1990 οδήγησε σε συσσώρευση 2000 kg P₂O₅ ανά εκτάριο γης (Barberis et al., 1995). Μία άλλη εκτίμηση για την περίοδο 1961-2010 αναφέρει μέση καθαρή ετήσια συσσώρευση 4.9 kg P ανά εκτάριο στην ΕΕ των 27, με μεγάλες παραλλαγές μεταξύ δυτικοευρωπαϊκών (θετικό ισοζύγιο) και ανατολικοευρωπαϊκών χωρών (αρνητικό ισοζύγιο) μετά την πτώση της Σοβιετικής Ένωσης (Van Dijk et al., 2016).

Λόγω της «κληρονομιάς» (legacy P) του συσσωρευμένου εδαφικού P, το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται όλο και περισσότερο στην αύξηση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας αυτού του κλάσματος του εδαφικού P, όπως και στην ανακύκλωση του P από δευτερογενείς πηγές (στερεά και υγρά απόβλητα) πέραν των φωσφορικών πετρωμάτων. Η αύξηση της κινητικότητας του εδαφικού P μέσω κατάλληλων τεχνολογιών και διεργασιών εκτιμάται ότι θα μπορούσε να συμβάλλει στη μείωση κατά 50% της παγκόσμιας χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων μέχρι το 2050 (Menezes-Blackburn et al., 2018).

1.5. Κυκλική οικονομία στη διαχείριση υδάτινων πόρων, αποβλήτων και φυσικών πόρων

Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας (circular economy) προτείνεται ως ένα νέο παράδειγμα αειφορικής ανάπτυξης (Geissdoerfer et al., 2017), που στοχεύει στην αποτελεσματική χρήση των φυσικών πόρων μέσω της ελαχιστοποίησης των παραγόμενων αποβλήτων, στη μακροπρόθεσμη διατήρηση της οικονομικής αξίας των υλικών και των προϊόντων, στη μείωση της χρήσης των πρωτογενών πόρων, και σε κλειστούς κύκλους (loops) προϊόντων και υλικών με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος και τα κοινωνικο-οικονομικά οφέλη (Morseletto, 2020). Η κυκλική οικονομία είναι δυνατόν να οδηγήσει σε βιώσιμη ανάπτυξη, αποσυνδέοντας την οικονομική μεγέθυνση από τις αρνητικές συνέπειες της εξάντλησης των πόρων και της περιβαλλοντικής υποβάθμισης (Morseletto, 2020). Η ενίσχυση της ανακύκλωσης του φωσφόρου και της διατηρήσιμης χρήσης του, ως πόρος ζωτικής σημασίας για την παραγωγή τροφίμων, αλλά με σημαντικούς γεωπολιτικούς κινδύνους για τον ασφαλή εφοδιασμό του, αναφέρεται ήδη από το 2014, στην ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής «προς μια κυκλική οικονομία με γνώμονα ένα πρόγραμμα μηδενικών αποβλήτων για την Ευρώπη» (European Commission, 2014).

Παρόλο που η έννοια της κυκλικής οικονομίας παραμένει ανοιχτή σε ερμηνείες, οι στόχοι του μοντέλου βασίζονται στην εφαρμογή δέκα κοινών στρατηγικών: άρνηση (refuse) χρήσης ενός προϊόντος ή υλικού ως ποιοτική πρόληψη, επανεξέταση (rethink) της χρήσης του ώστε να γίνει πιο εντατική, μείωση (reduce) χρήσης ενός υλικού ή πρώτων υλών ως ποσοτική πρόληψη, επαναχρησιμοποίηση (reuse) του απορριφθέντος προϊόντος από άλλους καταναλωτές εφόσον είναι σε καλή κατάσταση, επισκευή (repair) ενός ελαττωματικού προϊόντος ώστε να συνεχισθεί η αρχική λειτουργία του, ανακαίνιση (refurbish) ενός παλιού προϊόντος με σκοπό την αναβάθμισή του, ανακατασκευή (remanufacture) τμημάτων ενός απορριφθέντος προϊόντος και χρήση τους σε ένα νέο προϊόν ίδιας λειτουργίας, επαναστόχευση (repurpose) χρησιμοποιώντας ένα προϊόν ή τμήματά του σε ένα νέο προϊόν με άλλη λειτουργία, ανακύκλωση (recycling) ενός προϊόντος για την απόκτηση υλικών υψηλής ή χαμηλής ποιότητας, και ανάκτηση (recovery) ενέργειας μέσω καύσης του προϊόντος ή του υλικού. Οι τρεις πρώτες στρατηγικές (άρνηση, επανεξέταση, μείωση) ανήκουν στην πρώτη ομάδα στόχων με σκοπό την εξυπνότερη κατασκευή και χρήση προϊόντων, ενώ η τρίτη ομάδα (ανάκτηση, ανακύκλωση) στοχεύει στη χρήσιμη εφαρμογή των υλικών. Οι υπόλοιπες στρατηγικές συνιστούν την ομάδα στόχων για την παρατεταμένη

διάρκεια ζωής των προϊόντων (Morseletto, 2020). Η σύλληψη και ιεράρχηση των παραπάνω εννοιών προέρχονται από το μοντέλο της «ιεραρχίας στη διαχείριση των αποβλήτων» (waste management hierarchy) που εισήχθη τη δεκαετία του 1970 στην ευρωπαϊκή πολιτική για τα απόβλητα μέσω της Οδηγίας 75/442/ΕΟΚ (Pikaar et al., 2022b).

Οι εισροές P στο χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον προέρχονται κυρίως από αστικά, βιομηχανικά και ζωικά απόβλητα, οικιακά απορρυπαντικά και λιπάσματα που ενσωματώνονται στα εδάφη (**Εικόνα 1-4α**) (Loganathan et al., 2014). Σημειακές πηγές αποβλήτων όπως βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων, μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων και δεξαμενές αποθήκευσης ζωικής κοπριάς ή υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων, παρέχουν μεγάλες δυνατότητες ανάκτησης P (Battista et al., 2019). Οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου P κυμαίνονται από σχετικά (α) χαμηλές στην εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών αποβλήτων (< 10 mg/L), σε (β) μεσαίες σε απόβλητα ορνιθοτροφείων (23-50 mg/L), οινοποιϊών (35-190 mg/L), ελαιοτριβείων (60-110 mg/L) ή σφαγείων (25-200 mg/L), και (γ) υψηλές σε ακατέργαστα λύματα χοιροτροφείων (100-900 mg/L) ή ανθρώπινα ούρα που διαχωρίζονται στην πηγή τους (470-1000 mg/L) (Bacelo et al., 2020; Carrillo et al., 2020). Γενικά, τα ανεπεξέργαστα πτηνοκτηνοτροφικά απόβλητα περιέχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικού P, ενώ απόβλητα που προέρχονται από μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας ή βιομηχανίες παραγωγής χαρτιού χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις (Carrillo et al., 2020).

Η ανάκτηση πόρων από τα αστικά απόβλητα επικεντρώνεται κυρίως (α) στην επαναχρησιμοποίηση νερού για άρδευση, βιομηχανική χρήση ή επαναφόρτιση υπόγειων υφάλμυρων υδάτων, (β) στην ανάκτηση βιοστερεών (biosolids) και θρεπτικών στοιχείων (κυρίως N και P) για βελτίωση και λίπανση εδαφών, και (γ) στην παραγωγή χημικής και ηλεκτρικής-θερμικής ενέργειας μέσω αναερόβιας χώνευσης των αποβλήτων και καύσης του βιομεθανίου (CH₄), αντίστοιχα (Ostermeyer et al., 2022). Η παροχή καθαρού πόσιμου νερού για όλους (SDG 6.1) και η προστασία των υδάτινων πόρων από την ρύπανση μειώνοντας τις εισροές θρεπτικών στοιχείων στο θαλάσσιο περιβάλλον (SDG 14.1) αποτελούν δύο υποστόχους από τους 17 στόχους του ΟΗΕ για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη (Sustainable Development Goals) (Larsen et al., 2021a).

Το νερό είναι το σημαντικότερο συστατικό των αστικών λυμάτων (99% των ροών μάζας) και ο φυσικός πόρος που απειλείται περισσότερο από την κλιματική αλλαγή, την αυξανόμενη ζήτηση και την ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος (Lazarova, 2022). Η οικονομική ζημία

από την ξηρασία του 2003 στην Ευρώπη εκτιμάται σε πάνω από 13 δισεκατομμύρια ευρώ, ενώ η ξηρασία του 1999 σε Βόρεια Αφρική και Εγγύς Ανατολή προκάλεσε μείωση στην παραγωγή τροφίμων κατά 51% (Lazarona, 2022). Η επαναχρησιμοποίηση του νερού από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων θεωρείται πυλώνας της κυκλικής οικονομίας (**Εικόνα 1-4β**), λαμβάνοντας υπόψη ότι το 66% του παγκόσμιου πληθυσμού ζει σε περιοχές με λειψυδρία, ενώ 500 εκατομμύρια άνθρωποι ζουν σε περιοχές, όπου η κατανάλωση νερού υπερβαίνει την παροχή του από τοπικές ανανεώσιμες πηγές (Lazarona, 2022; Ostermeyer et al., 2022). Μέχρι σήμερα, ανακυκλωμένο νερό χρησιμοποιείται κυρίως για άρδευση καλλιεργειών και αστικού πρασίνου σε χώρες της Βόρειας Αφρικής και της Μέσης Ανατολής, σε Κύπρο, Μεξικό και Αργεντινή (Lazarona, 2022). Οι ΗΠΑ, η Ναμίμπια, η Αυστραλία και το Ισραήλ θεωρούνται οι πιο πετυχημένες χώρες παγκοσμίως στην αξιοποίηση ανακτημένου νερού με σημαντική εμπειρία στην κοινωνική αποδοχή της χρήσης του (Drechsel et al., 2022). Για παράδειγμα, το ανακτημένο νερό ανέρχεται στο 50% του συνολικού νερού που καταναλώνεται για άρδευση στο Ισραήλ, στο 17% στην Ισπανία και στο 6% στις ΗΠΑ (Paltiel et al., 2016).

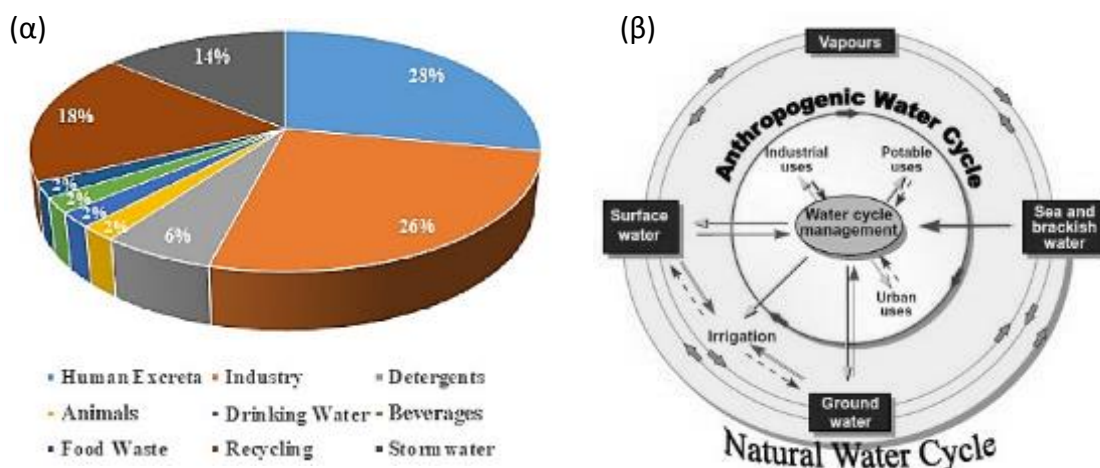
Η αξιοποίηση των λεγόμενων βιοστερεών (biosolids) ως συμπυκνωμένο εδαφοβελτιωτικό υλικό που προκύπτει από την αφυδάτωση και σταθεροποίηση της ενεργού ιλύος στις μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, συμβάλλει στην ανάκτηση οργανικής ουσίας και θρεπτικών στοιχείων. Ωστόσο, η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή των βιοστερεών της λυματολάπης σε γεωργικά εδάφη περιορίζεται από την παρουσία βαρέων μετάλλων παρά τις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (επιπέδου mg/kg ξηρού βάρους) (Ostermeyer et al., 2022). Η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ, σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία, θέτει οριακές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος (mg/kg), στην ιλύ (mg/kg) και στις επιτρεπόμενες ποσότητες που μπορούν να εισάγονται ανά έτος στα εδάφη (kg/ha/y) (European Communities, 1986).

Παρά τις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις αζώτου (30-60 mg N/L) και ολικού φωσφόρου (< 30 mg P/L), τα αστικά λύματα αποτελούν μία από τις πιο σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές θρεπτικών στοιχείων στο περιβάλλον λόγω των μεγάλων όγκων παραγωγής, που εκτιμώνται σε 312 εκατομμύρια μεγαλίτρα (1 ML = 10⁶ L) ετησίως (Ostermeyer et al., 2022). Από αυτά μόνο το 60% (187 εκατομμύρια ML) υφίσταται επεξεργασία κυρίως σε λίγες κεντρικές μονάδες με χωρητικότητα που κυμαίνεται από 10⁵-10⁶ ισοδύναμα πληθυσμού (PE). Ο μέσος

κατά κεφαλήν παραγόμενος όγκος λυμάτων που φτάνει στις μονάδες επεξεργασίας διαφέρει σημαντικά από χώρα σε χώρα. Για παράδειγμα, στις ΗΠΑ είναι 690 L/d, ενώ στο Βέλγιο ανέρχεται σε 378 L/d.

Η ετήσια ποσότητα αζώτου που καταλήγει στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων παγκοσμίως εκτιμάται σε 20×10^6 τόνους, ενώ 119×10^6 τόνοι N που παράγονται μέσω της διεργασίας Haber-Bosch χρησιμοποιούνται ως λίπασμα. Επομένως, η πλήρης ανάκτηση του N από τα αστικά λύματα θα ισοδυναμούσε θεωρητικά με 17% της ετήσιας ποσότητας που χρησιμοποιείται στη γεωργία (Ostermeyer et al., 2022). Στα αστικά λύματα καταλήγουν επίσης περίπου $1.3-3 \times 10^6$ τόνοι P ετησίως, η ανάκτηση των οποίων θα μπορούσε να καλύψει το 15-20% της παγκόσμιας ζήτησης και θα μείωνε την εξάρτηση από τα φωσφορικά πετρώματα (Nancharaiyah et al., 2016; Wu et al., 2019).

Ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον υπάρχει και για την αξιοποίηση των ανθρώπινων ούρων που συμβάλουν μόλις στο 1% του όγκου των αστικών υγρών αποβλήτων (Barbosa et al., 2016), αλλά περιέχουν περίπου το 80% του N, το 50-55% του P και το 60-70% του K που αποβάλλει ο άνθρωπος (Ramesh Sakthivel et al., 2020; Randall & Naidoo, 2018b). Η ανάκτηση P από ανθρώπινα ούρα, τα οποία θα διαχωρίζονται στην πηγή τους (source-separated urine) με κατάλληλες υποδομές (no-mix toilets), θα μπορούσε να καλύψει το 20-22% της παγκόσμιας ζήτησης P (Randall & Naidoo, 2018a). Τα θρεπτικά στοιχεία, που απαιτούνται για την παραγωγή 250 kg δημητριακών, ισοδυναμούν με την ποσότητα θρεπτικών στοιχείων που υπάρχει στην ετήσια κατά κεφαλή ποσότητα (500-550 L) ανθρώπινων ούρων (Karak & Bhattacharyya, 2011). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι για την απομάκρυνση N και P από αστικά λύματα απαιτείται τριτοβάθμια επεξεργασία που περιλαμβάνει τις ενεργοβόρες διεργασίες της απονιτροποίησης και της αποφωσφάτωσης. Εκτιμάται ότι η απονιτροποίηση καταναλώνει περίπου 45 MJ ανά kg N, ενώ η χημική κατακρήμνιση του P απαιτεί περίπου 49 MJ ανά kg P (Randall & Naidoo, 2018a). Επομένως, η μείωση του φορτίου των θρεπτικών στοιχείων που καταλήγει στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων μέσω του διαχωρισμού των ούρων στην πηγή τους, θα μείωνε το λειτουργικό-ενεργειακό κόστος των μονάδων (Randall & Naidoo, 2018b).



Εικόνα 1-4. (α) Κατανομή του P σε διάφορους τύπους αποβλήτων (Azam et al., 2019) και (β) βιώσιμη διαχείριση του φυσικού και ανθρωπογενή κύκλου του νερού (Lazarova, 2022).

Διεργασίες πλήρους κλίμακας για την ανάκτηση του P από ενεργό ιλύ ή χωνεμένα υπολείμματα αναερόβιας χώνευσης (digestate) εφαρμόζονται εδώ και περίπου 20 χρόνια σε χώρες όπως η Ολλανδία, το Βέλγιο, η Γερμανία, η Αυστρία, οι ΗΠΑ, ο Καναδάς και η Ιαπωνία (Günther et al., 2018). Η εμπορική αξιοποίηση του στρουβίτη ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) ως λίπασμα ξεκίνησε το 1998 από την Ιαπωνία (Colston et al., 2022). Στην ΕΕ εκτιμάται ότι το 2020 ανακτήθηκαν 990-1250 τόνοι P από απόβλητα μέσω της κατακρήμνισης στρουβίτη (Colston et al., 2022). Κάποιες κατοχυρωμένες διεργασίες ανάκτησης P με τη μορφή στρουβίτη (MAP), φωσφορικού Ca ή Mg, ή μέσω αποτέφρωσης βιοστερεών (ash), εφαρμόζονται ήδη σε βιομηχανική κλίμακα, όπως οι AirPrex (MAP), DHV Crystalactor (Ca/Mg-P), (Ostara)Pearl™ (MAP), AshDec (P-Ash) και RecoPhos (Ca/Mg-P), ενώ άλλες βρίσκονται σε εργαστηριακή ή πιλοτική φάση, όπως οι LeachPhos (Ca/Mg-P), P-Roc (Ca/Mg-P), P-Bac (Ca/Mg-P ή Fe-P) και Mephrec (Ca/Mg-P) (Colston et al., 2022; Günther et al., 2018).

Ορισμένες χώρες έχουν αρχίσει να σχεδιάζουν ή να εφαρμόζουν νομοθετικά μέτρα για την υποχρεωτική ανάκτηση P, ώστε να αντιμετωπιστούν τωρινοί και μελλοντικοί κίνδυνοι από την επισφαλή προσφορά, προμήθεια και ποιότητα των φωσφορικών λιπασμάτων (Günther et al., 2018). Η πρώτη χώρα που έκανε υποχρεωτική την ανάκτηση P από αστική λυματολάσπη και απόβλητα σφαγείων είναι η Ελβετία μέσω του διατάγματος για την αποφυγή και διάθεση αποβλήτων (Ordinance on the Avoidance and the Disposal of Waste, ADWO) που ψηφίστηκε στις 4 Δεκεμβρίου του 2015 (Günther et al., 2018). Ακολούθησαν η Αυστρία και η Σουηδία προτείνοντας την υποχρεωτική ανάκτηση P από αστική λυματολάσπη ή συγκεκριμένα ποσοστά ανακύκλωσης του P από αυτήν (Günther et al., 2018). Το γερμανικό

διάταγμα του 2017 για τη μεταρρύθμιση της χρήσης της λυματολάσπης (Ordinance on the Reform of Sewage Sludge Utilisation) ως νέα έκδοση του προγενέστερου διατάγματος Sewage Sludge Ordinance του 1992, θέτει ως πρωταρχικό στόχο την επιστροφή πολύτιμων συστατικών της λυματολάσπης, μεταξύ των οποίων και ο φώσφορος, στον κύκλο της οικονομίας σε μεγαλύτερο βαθμό από παλαιότερα. Συγκεκριμένα, η ανάκτηση P γίνεται υποχρεωτική για μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων με ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο των 50,000 κατοίκων και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 20 g P/kg ξηρής λυματολάσπης (Günther et al., 2018).

1.6. Τεχνολογίες απομάκρυνσης φωσφορικών από απόβλητα

Οι μέθοδοι απομάκρυνσης και ανάκτησης του P από υγρά ή στερεά απόβλητα διακρίνονται σε φυσικές (αντίστροφη όσμωση, νανοδιήθηση, ηλεκτροδιάλυση), χημικές (κατακρήμνιση, εκχύλιση, κροκίδωση, συσσωμάτωση, προσρόφηση, ιοντο-ανταλλαγή) και βιολογικές (αφομοίωση από μικροοργανισμούς, τεχνητοί υγρότοποι) (Bacelo et al., 2020; Kumar et al., 2019; Loganathan et al., 2014). Κάθε μέθοδος παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ανάλογα με τον σκοπό εφαρμογής (απλή απομάκρυνση ή ανάκτηση P) και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Η ανάκτηση θεωρείται πλέον πρωτεύων στόχος καθώς πάνω από 30×10^6 τόνοι P ανά έτος χρησιμοποιούνται παγκοσμίως μέσω της εξόρυξης των μη ανανεώσιμων φωσφορικών πετρωμάτων που οδηγούνται σε εξάντληση (Colston et al., 2022).

Παραδείγματα ανάκτησης είναι η χημική ή ηλεκτροχημική κατακρήμνιση στρουβίτη (Pantziaros et al., 2018; Tarragó et al., 2018) και φωσφορικού ασβεστίου (Capdevielle et al., 2016; Luo et al., 2017), η εκχύλιση μέσω οξέων ή ηλεκτροδιάλυσης (Duan et al., 2013; Fernández-Delgado et al., 2022), η διήθηση μέσω μεμβρανών (Inglezakis et al., 2019; Qiu et al., 2015) η προσρόφηση σε ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων (Mitrogiannis et al., 2018), φυσικά ορυκτά (Yin et al., 2018b), βιοεξανθρακώματα (biochar) λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας (Kizito et al., 2017), σκωρία βιομηχανίας χάλυβα ή ιπτάμενη τέφρα από την καύση γαιάνθρακα (Barca et al., 2012; Hermassi et al., 2017a).

Οι φυσικές μέθοδοι βασίζονται στο διαχωρισμό των φωσφορικών ανιόντων μέσω διήθησης σε ημιπερατές μεμβράνες ή αμμώδη υλικά (Erickson et al., 2007; Kumar et al., 2019). Η διήθηση σε άμμο στοχεύει κυρίως στην απομάκρυνση του σωματιδιακού P

(οργανικού και ανόργανου) και προτείνεται ως πρώτο στάδιο επεξεργασίας απόβλητων που περιέχουν μεγάλα στερεά σωματίδια (Azam et al., 2019). Οι τεχνολογίες μεμβρανών είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση του διαλυτού P και αυτού που συνδέεται με αιωρούμενα στερεά, χωρίς να παράγουν απόβλητα, αλλά απαιτούν υψηλό κόστος επένδυσης, σημαντικό κόστος αντικατάστασης των μεμβρανών όταν αυτές φράξουν, και κατανάλωση ενέργειας για την παροχή ικανοποιητικής ροής του νερού ή του αποβλήτου (An et al., 2014; Azam et al., 2019; Loganathan et al., 2014). Τόσο η αντίστροφη όσμωση όσο και η νανοδιήθηση δεν παρουσιάζουν εκλεκτικότητα στα φωσφορικά έναντι άλλων ιόντων, ενώ κάποιες μεμβράνες είναι ευαίσθητες στο pH και την ιοντική ισχύ του αποβλήτου (Loganathan et al., 2014). Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι (ηλεκτροδιάλυση) επιτυγχάνουν πλήρη απομάκρυνση του P όταν τα φωσφορικά είναι σε ιοντική μορφή στην υγρή φάση, αλλά απαιτούν υψηλό κόστος επένδυσης και δεν παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ανάμεσα σε ανιόντα (Loganathan et al., 2014).

Η κροκίδωση (flocculation) χρησιμοποιεί μεταλλικά άλατα (π.χ. αργιλίου) ή οργανικά πολυμερή για να αποσταθεροποιήσει το ηλεκτρικό φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων των αποβλήτων και να σχηματίσει συσσωματώματα. Η μέθοδος είναι αποτελεσματική για απομάκρυνση σωματιδιακού P και γενικά μορίων σχετικά μεγάλου μεγέθους (Azam et al., 2019; Kumar et al., 2019). Η χημική κατακρήμνιση (chemical precipitation) του P με άλατα Fe, Al, Mg και Ca απαιτεί αλκαλικές συνθήκες ($\text{pH} > 7$) και είναι η πιο καθιερωμένη διεργασία παγκοσμίως που εφαρμόζεται στην τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων και άλλων βιομηχανικών αποβλήτων (Angel, 1999; Bacelo et al., 2020). Ο σχηματισμός αδιάλυτων συμπλόκων όπως ο στρουβίτης με τη μορφή του εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή καλίου ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ή οι ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου όπως ο απατίτης [$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$], επιτρέπει την ανακύκλωση του P στη βιομηχανία λιπασμάτων ή την άμεση χρήση τους στη γεωργία ως λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης (slow-release fertilizer) (Arslanoğlu & Tümen, 2021; Bacelo et al., 2020). Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στις παραπάνω διεργασίες κατακρήμνισης είναι κυρίως MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και CaCl_2 .

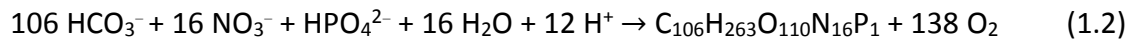
Πλεονεκτήματα της χημικής κατακρήμνισης είναι επίσης τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του P ($> 90\%$) και η μειωμένη απαίτηση χημικών αντιδραστηρίων όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις των Ca^{2+} , Mg^{2+} και NH_4^+ στο υγρό απόβλητο ευνοούν την αυθόρμητη κατακρήμνιση. Από την άλλη, η αξιοποίηση και η ανακύκλωση του P από επικαθήσεις

αργιλίου $[Al(PO)_4]$ ή σιδήρου $[Fe(PO)_4]$ θεωρείται πιο δύσκολη (Bacelo et al., 2020), καθώς οι ενώσεις φωσφορικού Al ή Fe είναι πολύ λιγότερο διαθέσιμες στα φυτά σε σύγκριση με αυτές του φωσφορικού Mg ή Ca (Lei et al., 2018).

Η ανάκτηση P μέσω του σχηματισμού στρουβίτη θεωρείται οικονομικά συμφέρουσα για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 50 mg P/L αποβλήτου (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Γενικότερα, όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του P τόσο πιο αποδοτική είναι μια διεργασία κατακρήμνισης. Άλλα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η απαίτηση εισροής μεγάλων ποσοτήτων χημικών αντιδραστηρίων όπως άλατα Fe, Al, Mg, ή Ca και αλκαλικών ενώσεων [π.χ. NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$] για την άνοδο του pH του αποβλήτου, ο συνεχής έλεγχος των παραμέτρων της διεργασίας (λειτουργικό κόστος), η απόθεση ιλύος στους αντιδραστήρες, η αναγκαία εξουδετέρωση του αλκαλικού pH της εκροής στο τέλος της διεργασίας, η παρεμπόδιση της κατακρήμνισης από αιωρούμενα στερεά, οργανική ουσία και ανταγωνιστικά ανιόντα (π.χ. ανθρακικά ανιόντα, οργανικά οξέα) (Angel, 1999; Bacelo et al., 2020; Song et al., 2007).

Οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης παρουσιάζουν χαμηλό λειτουργικό κόστος, μηδενική έως ελάχιστη χρήση χημικών, ταυτόχρονη απομάκρυνση P και N, και σχεδόν 100% αφαίρεση του P από την υγρή φάση (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Η διεργασία της ενεργού ιλύος (activated sludge) κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων είναι ικανή να απομακρύνει 80-90% του P με τη διαδοχική εφαρμογή μιας αναερόβιας (anaerobic), ανοξικής (anoxic) και αερόβιας (aerobic) φάσης επεξεργασίας, αξιοποιώντας την παρουσία βακτηρίων (π.χ. του γένους *Acinetobacter sp.*) που συσσωρεύουν πολυφωσφορικά μόρια ενδοκυτταρικά (Azam et al., 2019). Παράδειγμα ενισχυμένης βιολογικής απομάκρυνσης και ανάκτησης P είναι ο σχηματισμός κοκκώδους αερόβιας ιλύος (granular sludge) με σκοπό την αποθήκευση του P με τη μορφή εξωκυτταρικών πολυφωσφορικών ανιόντων (Cetin et al., 2021). Αυξημένο ενδιαφέρον υπάρχει τα τελευταία χρόνια για τη χρήση μικροφυκών (microalgae) και κυανοβακτηρίων (cyanobacteria) στην απομάκρυνση P (Azam et al., 2019; Markou & Georgakakis, 2011). Ο μηχανισμός της φωτοσύνθεσης σε συνδυασμό με την αφομοίωση των όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO_3^-), όταν αυτά αποτελούν πηγή ανόργανου άνθρακα στο υπόστρωμα μιας καλλιέργειας ή σε μια ευτροφική λίμνη, οδηγεί στην αύξηση του pH λόγω συσσώρευσης υδροξυλίων στην υγρή φάση: $HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$ (Azam et al., 2019; Markou & Georgakakis,

2011). Η αφομοίωση του P και η παραγωγή βιομάζας μικροφυκών μπορούν να περιγραφούν από την παρακάτω αντίδραση (Azam et al., 2019):



Οι βιολογικές μέθοδοι δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις P ή σε απόβλητα (π.χ. ελαιοτριβείου) που περιέχουν παρεμποδιστικές και τοξικές για τους μικροοργανισμούς ενώσεις (π.χ. φαινόλες) (Loganathan et al., 2014; Tsigkou & Kornaros, 2022). Επίσης, η σύνθεση του αναπτυσσόμενου μικροβιακού πληθυσμού είναι συνήθως ανεξέλεγκτη, ενώ πρέπει να ελέγχονται και να τηρούνται αυστηρά οι αναερόβιες ή αερόβιες συνθήκες επεξεργασίας στους βιοαντιδραστήρες (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014).

Οι τεχνητοί υγρότοποι (constructed wetlands) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση θρεπτικών στοιχείων, αιωρούμενων στερεών (suspended solids) και οργανικής ουσίας από γεωργοκτηνοτροφικά και αστικά απόβλητα, σε περιοχές όπου το χαμηλό κόστος και η διαθεσιμότητα της γης επιτρέπουν την εγκατάστασή τους (Loganathan et al., 2014; Schierano et al., 2017). Ως τεχνητά οικοσυστήματα συνδυάζουν βιολογικές και φυσικοχημικές διεργασίες απομάκρυνσης των θρεπτικών όπως αφομοίωση από μικροοργανισμούς (βακτήρια, μικροφύκη και λοιπή μικροχλωρίδα) και μακρόφυτα (*Typha sp.*, *Phragmites sp.*, *Schoenoplectus sp.*, *Acorus sp.*), προσρόφηση και κατακρήμνιση στο ορυκτό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ως μέσο στήριξης των φυτών και διήθησης των αποβλήτων (Peng et al., 2012; Schierano et al., 2016; Vera et al., 2014; Zhao et al., 2016). Εκτός από τα συμβατικά υποστρώματα (χαλίκια, άμμος, έδαφος), έχουν χρησιμοποιηθεί και προσροφητικά μέσα όπως ζεόλιθοι, βερμικουλίτης, βεζουβιανίτης, διογκωμένοι άργιλοι, δολομίτης, ασβεστίτης, ασβεστόλιθος, ιπτάμενη τέφρα κ.α., με σκοπό την αυξημένη απομάκρυνση $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{PO}_4\text{-P}$ (Peng et al., 2012; Schierano et al., 2017; Zhao et al., 2016). Πλεονεκτήματα των τεχνητών υγροτόπων είναι το χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης, καθώς και η χρήση συμβατικής τεχνολογίας, ενώ η μακροχρόνια, λειτουργική σταθερότητα και αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από το φράξιμο του υποστρώματος λόγω επικαθήσεων και από την συχνή αντικατάσταση ή αναγέννησή του (Loganathan et al., 2014; Peng et al., 2012; Zhao et al., 2016).

Για την τεχνολογία της προσρόφησης έχει αναφερθεί ότι μπορεί να επιτύχει πολύ χαμηλές υπολειμματικές συγκεντρώσεις διαλυτού P (0.01-0.1 mg/L) κυρίως σε αστικά απόβλητα και φυσικά ύδατα, προσφέροντας επίσης τη δυνατότητα ανάκτησης του P μέσω εκρόφησης και αναγέννησης του προσροφητή, συμβάλλοντας έτσι σε μία κυκλική οικονομία (Kumar et al., 2019). Ωστόσο, ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες είναι η ταυτόχρονη προσρόφηση και άλλων διαλυτών ανιόντων (π.χ. ανθρακικά) ή οργανικών ενώσεων (π.χ. χουμικά και φουλβικά οξέα) από την υγρή φάση (Lin et al., 2017), κάτι το οποίο μπορεί να διορθωθεί συνδυάζοντας την προσρόφηση με διήθηση και κροκίδωση (Kumar et al., 2019). Παρά το αυξανόμενο ενδιαφέρον στην επιστημονική βιβλιογραφία, η προσρόφηση P σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα, μάλλον λόγω οικονομικών παραμέτρων.

Οι βασικότερες παράμετροι που καθορίζουν το χημικό κόστος της προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων είναι (α) το κόστος αγοράς και (χημικής ή θερμικής) επεξεργασίας του προσροφητικού υλικού, (β) η προσροφητική ικανότητα (φόρτιση σε mg P/g υλικού) και (γ) το κόστος αναγέννησής του (Kumar et al., 2019). Το ενεργειακό κόστος περιλαμβάνει την κατανάλωση ενέργειας κατά την ανάδευση ενός αντιδραστήρα (ή δεξαμενής) διαλείποντος έργου (batch reactor) ή την άντληση (pumping) του αποβλήτου σε στήλες προσρόφησης. Στο κόστος κεφαλαίου περιλαμβάνεται κυρίως το κόστος της στήλης ή του αντιδραστήρα προσρόφησης, των δεξαμενών που απαιτούνται για εκρόφηση του P, αναγέννηση του προσροφητή και κρυτάλλωση-κατακρήμνιση του εκροφημένου P. Σύμφωνα με πρόσφατη έρευνα, τα χημικά κόστη αποτελούν τουλάχιστον το 70% του συνολικού κόστους, αναλόγως της διάρκειας ζωής και επαναχρησιμοποίησης του προσροφητή και του χημικού κόστους για την εκρόφηση και κρυστάλλωση του P (Kumar et al., 2019).

1.7. Βασικές έννοιες των διεργασιών προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης βασίζεται στην ικανότητα στερεών υλικών να απομακρύνουν ουσίες (ιόντα, άτομα ή μόρια) από την ρευστή φάση (αέρια ή υγρή) και να τις συγκρατούν στην επιφάνειά τους (Worch, 2012). Ο όρος προσρόφηση (adsorption) αφορά τη μεταφορά του προσροφήματος (adsorbate), δηλαδή ενός ιόντος, ατόμου ή μορίου, από τη ρευστή φάση στην επιφάνεια ενός ανόργανου ή οργανικού υλικού που καλείται προσροφητής (adsorbent) (**Εικόνα 1-5**), ενώ η απορρόφηση (absorption)

περιγράφει τη μεταφορά της ουσίας στο σύνολο του υλικού, δηλαδή εκτός από την επιφάνεια και στο εσωτερικό του (Worch, 2012). Η διάλυση αερίων σε υγρά είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα απορρόφησης. Σε κάποιες περιπτώσεις, η διάκριση μεταξύ προσρόφησης και απορρόφησης δεν είναι εύκολη, οπότε χρησιμοποιείται ο γενικότερος όρος ρόφηση (sorption) που περιλαμβάνει και τους δύο όρους (Worch, 2012). Ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται και για διεργασίες ιοντο-ανταλλαγής αρκεί να υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία, δηλαδή ιόντα της στερεάς φάσης να αντικαθίσταται από ισοδύναμο αριθμό ιόντων της υγρής φάσης ώστε να προκύπτει ηλεκτρική ουδετερότητα (Inglezakis et al., 2019).

Η ικανότητα πορωδών υλικών να προσροφούν μεγάλους όγκους ατμού είχε παρατηρηθεί ήδη από τον 18^ο αιώνα. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή αυτών των ιδιοτήτων σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες διαχωρισμού (separation) και καθαρισμού (purification) βιομηχανικών αερίων και υγρών, όπως ανάκτηση αρωματικών υδρογονανθράκων, απομάκρυνση H₂S και μερκαπτανών (θειόλες R-S-H) από φυσικό αέριο ή οργανικών ρύπων από νερό, αναπτύχθηκε τον εικοστό αιώνα με τη μορφή στηλών προσρόφησης (Ruthven, 1984). Οι πιο πρώιμες διεργασίες ρόφησης χρησιμοποιούσαν ενεργό άνθρακα ή γέλη πυριτίας (SiO₂). Από τα τέλη της δεκαετίας του 1950, η εμπορική ανάπτυξη υλικών που δρουν ως μοριακά κόσκινα (molecular sieves), ιδίως συνθετικών ζεολίθων, ενίσχυσε σημαντικά την εξέλιξη και εφαρμογή των διεργασιών ρόφησης (Ruthven, 1984).

Πέρα από την εφαρμογή της σε τεχνολογίες απορρύπανσης, η ρόφηση παρατηρείται ως φυσική διεργασία και στο περιβάλλον, δηλαδή σε διεπιφάνειες (interfaces) μεταξύ υδάτινης και στερεάς φάσης σε ιζήματα λιμνών και ποταμών, στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους και σε υδροφόρους ορίζοντες (κορεσμένη ζώνη) (Worch, 2012). Η αυθόρμητη προσρόφηση σε πετρώματα και ορυκτά (γεωροφητές) των εδαφών και των υδροφόρων οριζόντων μπορεί να αποτελέσει μέρος των διεργασιών αυτοκαθαρισμού (self-purification) του νερού. Σε εδάφη με επαρκή διαπερατότητα, η προσρόφηση κατά την υποεπιφανειακή (subsurface) μεταφορά και επαφή του νερού με τα εδαφικά σωματίδια μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του (Worch, 2012).

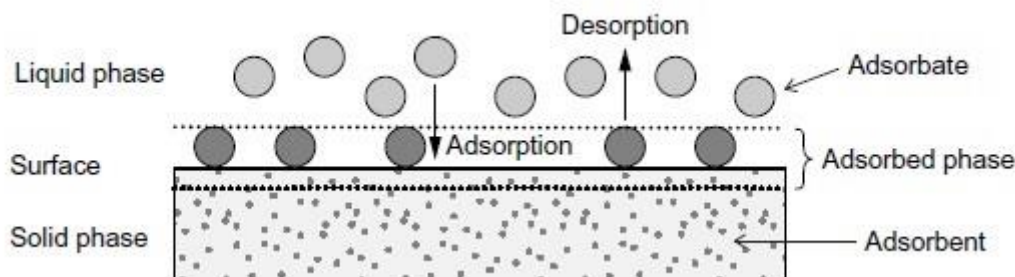
Η απόδοση μιας προσροφητικής διεργασίας εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως (Malamis & Katsou, 2013; Worch, 2012): (α) οι ιδιότητες (π.χ. διαλυτότητα, πολικότητα) της διαλυτής ουσίας, (β) τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του στερεού υλικού (ειδική επιφάνεια, πορώδη δομή, επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο, χημική ή ορυκτολογική σύσταση)

και (γ) οι ιδιότητες της υγρής φάσης (θερμοκρασία, pH, συγκέντρωση διαλυτής ένωσης, ιοντική ισχύ διαλύματος, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και ενώσεων, ρυθμός ανάδευσης του διαλύματος).

Η επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού περιέχει ενεργές θέσεις (active sites) προσρόφησης, ή αλλιώς υποδοχείς (binding sites), που αλληλεπιδρούν με διαλυτά μόρια, άτομα ή ιόντα της υγρής φάσης (Worch, 2012). Συνήθως, σε πορώδη υλικά οι ενεργές θέσεις ρόφησης χαρακτηρίζονται από διαφορετική ενεργειακή κατάσταση μεταξύ τους λόγω συγκεκριμένων ηλεκτρονικών και χωρικών (spatial) ιδιοτήτων, με αποτέλεσμα η στερεή επιφάνεια να είναι ενεργειακά ετερογενής (Worch, 2012).

Με άλλα λόγια, κάθε θέση προσρόφησης ή ιοντο-ανταλλαγής χαρακτηρίζεται από τη «διαθεσιμότητα» (availability) και την «προσβασιμότητά» (accessibility) της σε σχέση με το εισερχόμενο ιόν, άτομο ή μόριο της υγρής φάσης (Inglezakis et al., 2004; Malamis & Katsou, 2013). Η διαθεσιμότητα επηρεάζει τη συμπεριφορά ενός πορώδους υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (equilibrium), δηλαδή την εκλεκτικότητα (selectivity) για έναν διαλυτό ρύπο (ιόν, άτομο ή μόριο), τον συντελεστή κατανομής του (distribution coefficient) και τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα (adsorption capacity) του υλικού. Η προσβασιμότητα σχετίζεται με την κινητική της προσρόφησης εκφράζοντας την ευκολία κίνησης ενός ρύπου στην πορώδη δομή του υλικού που οδηγεί σε μία διαθέσιμη (μη κατειλημμένη) θέση προσρόφησης. Επίσης, η διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων δεν μεταβάλλεται σημαντικά με το μέγεθος του σωματιδίου ενός πορώδους υλικού, γιατί η συγκέντρωσή τους ανά μονάδα μάζας του προσροφητή παραμένει σταθερή. Αντίθετα, η προσβασιμότητα των διαθέσιμων θέσεων ρόφησης σε έναν διαλυτό ρύπο ευνοείται σε μικρότερα σωματίδια του υλικού, επειδή η διαδρομή της διάχυσης (ως φαινόμενο μεταφοράς μάζας) του ρύπου γίνεται συντομότερη (Inglezakis et al., 2004; Malamis & Katsou, 2013).

Συνοψίζοντας, η διαθεσιμότητα και η προσβασιμότητα μιας ενεργής θέσης προσρόφησης εξαρτώνται τόσο από τα χαρακτηριστικά της θέσης (χημική σύσταση και τοποθεσία σε μικροπόρους ή μακροπόρους του υλικού) όσο και από το μέγεθος του εισερχόμενου ιόντος, ατόμου ή μορίου (Inglezakis et al., 2004).



Εικόνα 1-5. Βασικές έννοιες της προσρόφησης (Worch, 2012).

1.7.1. Η διάρθρωση των διεργασιών προσρόφησης

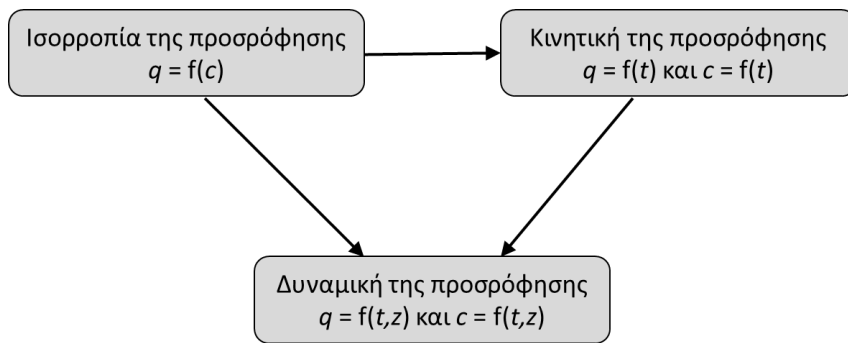
Δεδομένου ότι η προσρόφηση αποτελεί μια επιφανειακή διεργασία (surface process), η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται θα μπορούσε να εκφραστεί ως συγκέντρωση στην επιφάνεια (mol/m^2) του στερεού υλικού σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (Worch, 2012):

$$\Gamma = \frac{n}{A} \quad (1.3)$$

όπου n είναι ο αριθμός των mol της προσροφημένης ουσίας και A (m^2) η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Επειδή όμως η επιφάνεια ενός προσροφητή δεν μπορεί να μετρηθεί με την ίδια ακρίβεια όπως η μάζα του (m), η προσροφημένη ποσότητα ενός ιόντος, ατόμου ή μορίου, ή αλλιώς η προσροφητική ικανότητα (q) του στερεού υλικού, έχει καθιερωθεί να μετριέται ανά μονάδα μάζας, δηλαδή σε mol/g ή mg/g :

$$q = \frac{n}{m} \quad (1.4)$$

Η θεωρία της προσρόφησης αποτελείται από τρία βασικά στοιχεία (**Εικόνα 1-6**): την ισορροπία (adsorption equilibrium), την κινητική (adsorption kinetics) και τη δυναμική της προσρόφησης (adsorption dynamics). Η περιγραφή της σχέσης μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας μιας ουσίας (q) και των παραπάνω τριών παραμέτρων είναι σημαντική για την πρακτική εφαρμογή αυτής της διεργασίας.



Εικόνα 1-6. Βασικά στοιχεία της θεωρίας της προσρόφησης (Worch, 2012).

Η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος υγρού-στερεού περιγράφει την εξάρτηση της προσροφημένης ποσότητας (q) μιας ουσίας (δηλαδή της συγκέντρωσής της στη στερεά φάση) από τη συγκέντρωσή της στην υγρή φάση (c) και τη θερμοκρασία (T):

$$q = f(c, T) \quad (1.5)$$

Όταν η θερμοκρασία του συστήματος είναι σταθερή, τότε η παραπάνω σχέση απλοποιείται και εκφράζεται από την ισόθερμη της προσρόφησης:

$$q = f(c) \quad (1.6)$$

Η κινητική της προσρόφησης σε μια διεργασία διαλείποντος έργου (batch) (**Εικόνα 1-7α**) περιγράφει τη μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας (q) και της συγκέντρωσης (c) της διαλυτής ουσίας ως συνάρτηση του χρόνου (t):

$$q = f(t), c = f(t) \quad (1.7)$$

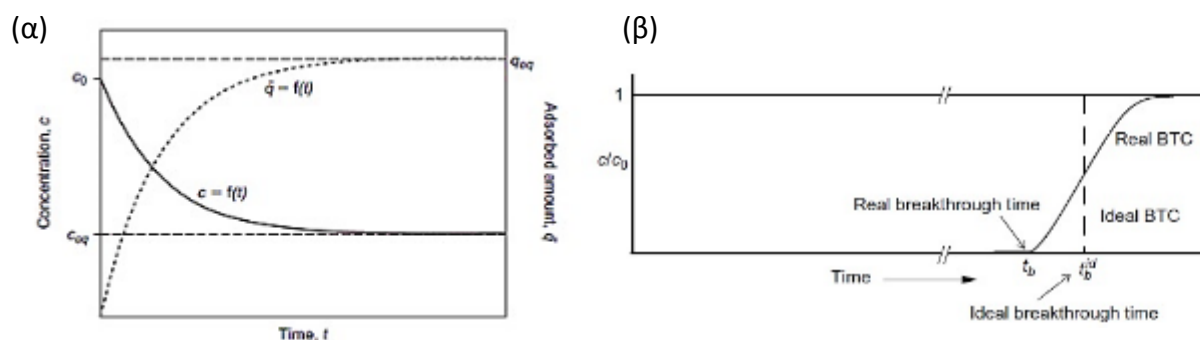
Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση στη στερεά φάση (q) αυξάνεται, ενώ στην υγρή φάση (c) μειώνεται μέχρι το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας. Σε πορώδη υλικά, ο ρυθμός της προσρόφησης καθορίζεται από αργούς μηχανισμούς μεταφοράς μάζας (περιορισμοί διάχυσης) της διαλυτής ουσίας από την υγρή φάση στην πορώδη δομή του στερεού (Alberti et al., 2012; Worch, 2012).

Η δυναμική της προσρόφησης που λαμβάνει χώρα σε στήλες (adsorption columns) ή αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (fixed-bed adsorption), με πληρωτικό υλικό τον προσροφητή

(Εικόνα 1-7β), περιγράφει την εξάρτηση της συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας στη στερεά (q) και υγρή (c) φάση από το χρόνο (t) και το χώρο (z):

$$q = f(t, z), c = f(t, z) \quad (1.8)$$

Ο προσδιορισμός του απαιτούμενου χρόνου για την ισορροπία της προσρόφησης θεωρείται η βάση για τη σωστή εφαρμογή όλων των μοντέλων που περιγράφουν την κινητική και δυναμική τέτοιων διεργασιών (Worch, 2012), κάτι το οποίο παραβλέπεται σε πολλές μελέτες που εφαρμόζουν υπεραπλουστευμένα (over-simplified) μοντέλα κινητικής (Inglezakis et al., 2019; Mitrogiannis et al., 2023b). Η πρόβλεψη της προσρόφησης σε στήλες απαιτεί τη γνώση της κατάστασης ισορροπίας ενός συστήματος ρόφησης στερεού-υγρού (Worch, 2012).



Εικόνα 1-7. Μεταβολή της συγκέντρωσης μιας διαλυτής ουσίας στην υγρή φάση ως συνάρτηση του χρόνου, $c = f(t)$: (α) σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch process), και (β) σε στήλη προσρόφησης με σκοπό τον προσδιορισμό του χρόνου και της καμπύλης εκροής (breaththrough curve) (Worch, 2012).

1.7.2. Φυσική και χημική προσρόφηση

Μία από τις βασικές αρχές για την περιγραφή της προσρόφησης είναι η διάκριση σε φυσική (physisorption) και χημική προσρόφηση (chemisorption). Η πρώτη οφείλεται σε σχετικά ασθενείς διαμοριακές (intermolecular) δυνάμεις όπως van der Waals (αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, δυνάμεις διασποράς ή επαγωγής) και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει το σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ του προσροφημένου μορίου, ατόμου ή ιόντος και της επιφάνειας του στερεού (Ruthven, 1984; Worch, 2012). Σε πολλά συστήματα προσρόφησης υπάρχουν ωστόσο ενδιάμεσες καταστάσεις και η παραπάνω διάκριση δεν είναι εφικτή.

Τα γενικά χαρακτηριστικά που διακρίνουν τη φυσική από τη χημική ρόφηση έχουν ως εξής (Ruthven, 1984): (α) η θερμότητα της φυσικής προσρόφησης είναι 2-3 φορές μικρότερη από τη λανθάνουσα θερμότητα της εξάτμισης, ενώ αυτή της χημικής προσρόφησης είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη, (β) η φυσική προσρόφηση είναι μη συγκεκριμένη (non specific), ενώ η χημική προσρόφηση θεωρείται συγκεκριμένη (specific) διεργασία, (γ) οι προσροφημένες με φυσικό μηχανισμό ενώσεις δεν δίστανται, ενώ στη χημική προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα διάσταση της ουσίας, (δ) στη φυσική προσρόφηση σχηματίζεται μονή (monolayer) ή πολλαπλή στιβάδα (multilayer) στην επιφάνεια του ενεργού υλικού, ενώ στη χημική δημιουργείται μονοδιαία στιβάδα, (ε) η φυσική ρόφηση είναι σημαντική μόνο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η χημική ρόφηση λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, (στ) η φυσική προσρόφηση είναι ταχεία και αναστρέψιμη (reversible), ενώ η χημική προσρόφηση μπορεί να είναι αργή και μη αναστρέψιμη (irreversible), (ζ) στη φυσική προσρόφηση δεν πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ επιφάνειας και προσροφημένης ένωσης ακόμα και όταν αυτή είναι πολική, ενώ στη χημική προσρόφηση η μεταφορά ηλεκτρονίων οδηγεί στο σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και της ουσίας που προσροφάται.

Η ισχύς του δεσμού μεταξύ μιας στερεάς επιφάνειας και ενός προσροφημένου μορίου, ατόμου ή ιόντος μπορεί να εκτιμηθεί με τη θερμότητα της προσρόφησης. Θεμελιώδη θερμοδυναμικά μεγέθη και εξισώσεις όπως η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG), της εντροπίας (ΔS) και της ενθαλπίας (ΔH) χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την θερμοδυναμική κατάσταση ενός συστήματος προσρόφησης με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για τους μηχανισμούς ρόφησης (Worch, 2012). Για παράδειγμα, σε διεπιφανειακές διεργασίες, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας (T), της πίεσης (p), της χημικής σύστασης (συγκέντρωση σε mol) και της επιφάνειας (A) του συστήματος (Worch, 2012). Η σχέση της μεταβολής των τριών παραπάνω μεγεθών εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (1.9)$$

Όταν η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι αρνητική ($\Delta G < 0$), η διεργασία της προσρόφησης θεωρείται ότι πραγματοποιείται αυθόρμητα (spontaneously). Από την άλλη, η μεταβολή της εντροπίας (ΔS_{ads}) εκφράζει αλλαγή στην αταξία ενός δεδομένου συστήματος

προσροφητή-προσροφημένης ουσίας. Συνήθως, η ακινητοποίηση μια ουσίας σε μια επιφάνεια προκαλεί μείωση της αταξίας του συστήματος, με αποτέλεσμα αρνητική μεταβολή της εντροπίας ($\Delta S_{ads} < 0$) (Worch, 2012). Η μεταβολή της ενθαλπίας σε ενδόθερμη διεργασία προσρόφησης είναι θετική ($\Delta H_{ads} > 0$), ενώ σε εξώθερμη διεργασία είναι αρνητική ($\Delta H_{ads} < 0$). Η τιμή της ενθαλπίας μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο διάκρισης μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης μολονότι τα ακριβή όρια της διαφοροποίησης είναι κάπως αυθαίρετα. Στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης η ενθαλπία είναι συνήθως μικρότερη των 50 kJ/mol, ενώ για χημορόφηση θεωρείται μεγαλύτερη των 50 kJ/mol, με βάση τιμές ενέργειας που αναλογούν σε τάξη μεγέθους χημικών αντιδράσεων (Worch, 2012).

1.7.3. Κατάσταση ισορροπίας και ισόθερμες προσρόφησης

Σημαντική πτυχή στη θεωρία της προσρόφησης είναι η κατάσταση ισορροπίας (equilibrium) και η μαθηματική περιγραφή της χρησιμοποιώντας εξισώσεις ισόθερμων με γενική μορφή $q = f(c)$. Οι εξισώσεις μπορούν να περιέχουν μία (γραμμική ισόθερμη ή ισόθερμη Henry), δύο (π.χ. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich) ή περισσότερες παραμέτρους (π.χ. Sips, Redlich-Peterson) (Foo & Hameed, 2010; Worch, 2012). Ο προσδιορισμός της κατάστασης ισορροπίας ενός συστήματος προσροφητή (adsorbent) και προσροφημένης ουσίας (adsorbate) δίνει σημαντικές πληροφορίες για την προσροφητική ικανότητα (adsorption capacity) ενός στερεού υλικού, την προσροφησιμότητα (adsorbability) μιας διαλυμένης ένωσης (solute), την επιλογή του κατάλληλου υλικού και τη σχεδίαση μιας διεργασίας διαλείποντος έργου (batch), συνεχούς ροής (flow-through) ή σταθερής κλίνης (fixed bed sorption) (Worch, 2012). Ο χρόνος για την επίτευξη της ισορροπίας εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή και προσροφημένης ένωσης, από το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της υγρής φάσης όπως η θερμοκρασία, το pH και η παρουσία ανταγωνιστικών μορίων, ατόμων ή ιόντων (Malamis & Katsou, 2013; Worch, 2012).

Σε πρώτη φάση, η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ενός στερεού υλικού και της προσροφησιμότητας μιας διαλυμένης ουσίας σε αυτό, πραγματοποιείται σε πειράματα διαλείποντος έργου (batch adsorption) με συνθετικά διαλύματα, που περιέχουν μόνο την συγκεκριμένη ουσία (single-solute) σε γνωστή αρχική συγκέντρωση (C_0) και γνωστή μάζα

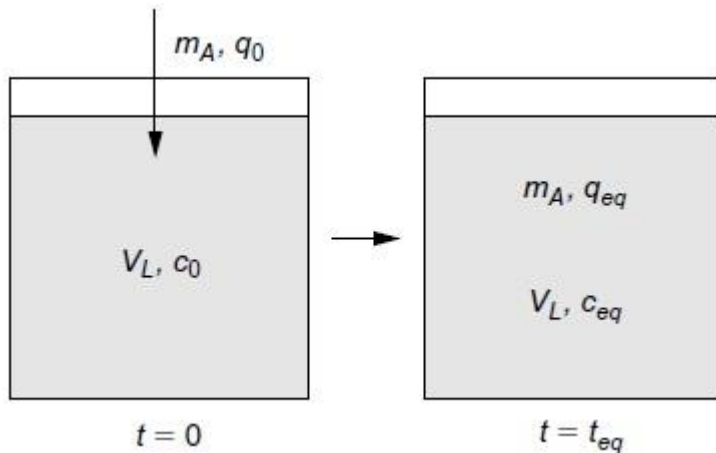
(m_A) προσροφητή με μηδενική προσρόφηση της ουσίας ($q_0 = 0$) σε χρόνο $t = 0$ (**Εικόνα 1-8**). Κάτι τέτοιο αποτελεί βέβαια ιδανική περίπτωση σε σύγκριση με διεργασίες προσρόφησης που λαμβάνουν χώρα σε δείγματα φυσικών υδάτων και υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν και άλλες ανόργανες ή οργανικές ενώσεις. Όταν η διεργασία της προσρόφησης φτάσει στην ισορροπία ($t = t_{eq}$), μετριέται η υπολειμματική συγκέντρωση (C_{eq}) της διαλυτής ουσίας και προσδιορίζεται η προσροφημένη συγκέντρωσή της στη στερεά φάση (q_{eq}) (**Εικόνα 1-8**) σύμφωνα με την εξίσωση του ισοζυγίου μάζας (1.16) και την υπόθεση ότι η μάζα της διαλυτής ουσίας που αφαιρείται από την υγρή φάση (Δm_{liq}) είναι ίση με τη μάζα που προσροφάται στη στερεά φάση (Δm_{ads}) (Worch, 2012):

$$\Delta m_{liq} = \Delta m_{ads} \rightarrow m_{liq,0} - m_{liq,eq} = m_{ads,eq} - m_{ads,0} \quad (1.15)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τον ορισμό της συγκέντρωσης της μάζας στην υγρή φάση ($C = m_{liq}/V_L$) και στο προσροφητικό υλικό ($q = m_{ads}/m_A$) η εξίσωση 1.15 για $q_0 = 0$ (σε $t = 0$), γίνεται:

$$V_L(C_0 - C_{eq}) = m_A(q_{eq} - q_0) \rightarrow q_{eq} = \frac{V_L}{m_A} (C_0 - C_{eq}) \quad (1.16)$$

Όπου m_A/V_L είναι η συγκέντρωση του προσροφητή (adsorbent dosage) στο διάλυμα. Πραγματοποιώντας πειράματα σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις της διαλυτής ουσίας, μπορούν να υπολογιστούν περισσότερα σημεία της ισόθερμης (C_{eq}, q_{eq}) με βάση την εξίσωση 1.16.



Εικόνα 1-8. Σχηματική αναπαράσταση των αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων στην υγρή (C) και στερεά (q) φάση σε πείραμα διαλείποντος έργου (batch adsorption) με σταθερό όγκο (V_L) υγρής φάσης, σταθερή μάζα (m_A) προσροφητή, γνωστή αρχική συγκέντρωση διαλυτής ουσίας (C_0) και

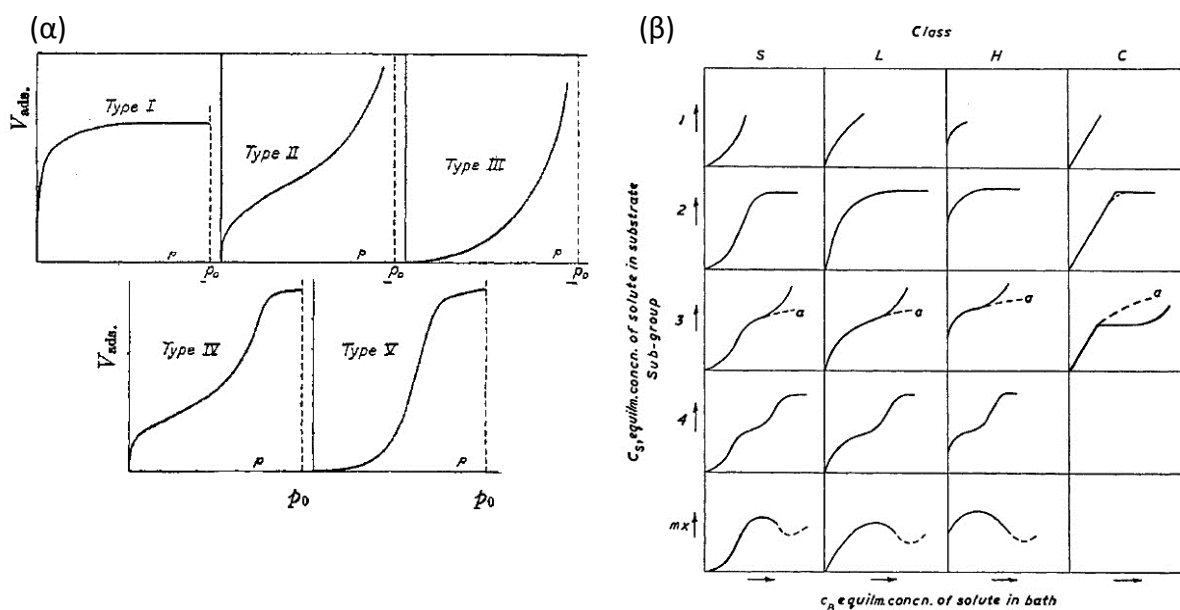
μηδενική αρχική συγκέντρωση στη στερεά φάση ($q_0 = 0$) (Worch, 2012). Όπου C_{eq} και q_{eq} είναι οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση ισορροπίας.

Τα πιο γνωστά συστήματα γενικής ταξινόμησης των ισόθερμων προσρόφησης είναι αυτά που προτάθηκαν από τους Brunauer κ.α. (Brunauer et al., 1940) και Giles κ.α (Giles et al., 1960) με σκοπό να συσχετίσουν το σχήμα της καμπύλης των ισόθερμων με τους μηχανισμούς προσρόφησης. Το σύστημα ταξινόμησης των Brunauer κ.α προτείνει πέντε τύπους ισόθερμων με βάση την προσρόφηση αερίων σε στερεά υλικά λόγω δυνάμεων van der Waals (**Εικόνα 1-9α**). Ο τύπος I αντιστοιχεί σε ισόθερμη τύπου Langmuir με τα κυρτά προς τα πάνω (convex upward) (ή αντιστοίχως με τα κοίλα προς τα κάτω) ενδεικτική για ευνοϊκή προσρόφηση, ο τύπος III αντιστοιχεί σε καμπύλη με τα κοίλα προς τα πάνω (concave upward) υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση λόγω ασθενών δυνάμεων έλξης μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και του αερίου, οι τύποι II και V αντιστοιχούν σε σιγμοειδή ισόθερμη (S-shaped) με ένα σημείο καμπής (inflection point), και ο τύπος IV σε σιγμοειδή ισόθερμη με δύο σημεία καμπής (Brunauer et al., 1940; Inglezakis et al., 2018b). Στο σημείο καμπής (x,y) μεταβάλλεται η κυρτότητα (ή κοιλότητα) της καμπύλης και η δεύτερη παράγωγος της συνάρτησης που περιγράφει την καμπύλη ισούται με μηδέν: $f''(x) = 0$ (Inglezakis et al., 2018b).

Το σύστημα ταξινόμησης των Giles κ.α. (**Εικόνα 1-9β**), που βασίστηκε στην προσρόφηση διαλυτών οργανικών ενώσεων σε στερεές επιφάνειες, περιλαμβάνει τέσσερις κύριες τάξεις (classes) ισόθερμων σύμφωνα με την αρχική κλίση της καμπύλης, και 4-5 υπο-ομάδες (sub-groups) για κάθε κλάση, με βάση το σχήμα του ανώτερου τμήματος της καμπύλης (Giles et al., 1960). Οι κύριες κλάσεις είναι: (α) οι σιγμοειδείς καμπύλες (S curves) που υποδεικνύουν κατακόρυφο προσανατολισμό των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια, (β) οι κάμπυλες «τύπου L», γνωστές και ως τύπου Langmuir ή κανονικές ισόθερμες, ενδεικτικές για τον επίπεδο/οριζόντιο προσανατολισμό των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια ή σε κάποιες περιπτώσεις για την κατακόρυφη προσρόφηση ιόντων με ιδιαίτερα ισχυρή διαμοριακή έλξη, (γ) οι καμπύλες «τύπου H», γνωστές και ως καμπύλες «ισχυρής συγγένειας» (“high affinity”), ξεκινούν πάντα από μια θετική τιμή ($q > 0$) στον άξονα των y και είναι ενδεικτικές για την προσρόφηση ιονικών μικυλλίων (micelles) ή ιόντων υψηλής έλξης που ανταλλάσσονται με ιόντα χαμηλής έλξης ή για το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας, και (δ) οι καμπύλες “τύπου C” σταθερής κατανομής (“constant

partition”), δηλαδή γραμμικές ισόθερμες για διαλυτές ουσίες που διεισδύουν στη στερεά φάση πιο εύκολα από ότι ο διαλύτης.

Οι πιο συχνές καμπύλες είναι οι τύπου *L*, και ιδίως η *L2* (**Εικόνα 1-9β**) που εμφανίζεται σε διεργασίες προσρόφησης από αραιά διαλύματα. Η ταξινόμηση των υπο-ομάδων του συστήματος των Giles κ.α. βασίζεται στο μήκος του πλατώ (plateau) της καμπύλης, δηλαδή της οριζόντιας ασύμπτωτης ως προς το άξονα *x*, και στις αλλαγές της κλίσης της (κυρτότητας). Εν ολίγοις, η καμπύλη μιας ισόθερμης εμφανίζει μακρύ πλατώ, όταν η νέα επιφάνεια της μονοστιβάδας (monolayer) των προσροφημένων μορίων έχει τέτοιο προσανατολισμό προς το διάλυμα ώστε να παρουσιάζει χαμηλή έλξη για περισσότερα διαλυτά μόρια. Αντίθετα, όταν ο προσανατολισμός της νέας επιφάνειας έχει υψηλή έλξη για νέα διαλυτά μόρια, τότε η καμπύλη είναι ανοδική και δεν παρουσιάζει πλατώ (Giles et al., 1960).



Εικόνα 1-9. Σύστημα ταξινόμησης των ισόθερμων προσρόφησης α) αερίου (Brunauer et al., 1940) και β) διαλυτών οργανικών ενώσεων σε στερεά επιφάνεια (Giles et al., 1960).

1.7.4. Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας

Η μεταφορά μάζας (mass transfer) της διαλυμένης ουσίας (adsorbate) στο εσωτερικό ενός πορώδους υλικού λόγω διάχυσης (diffusion) είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός που καθορίζει τον ρυθμό της διεργασίας και τον απαιτούμενο χρόνο για την επίτευξη της ισορροπίας (Choy et al., 2004; Inglezakis et al., 2019). Οι διεργασίες προσρόφησης στερεού-υγρού αποτελούνται από τα εξής στάδια (Choy et al., 2004; Inglezakis & Fyrillas, 2019):

1) Μεταφορά της διαλυμένης ουσίας από την κύρια υγρή φάση (bulk solution) στην υδροδυναμική μεμβράνη (liquid film) ή αλλιώς οριακή στιβάδα (boundary layer) που περιβάλλει την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή (**Εικόνα 1-10α**). Σε διεργασίες διαλείποντος έργου (batch process) και αντιδραστήρες μικρού όγκου με καλή ανάδευση της υγρής φάσης, αυτό το στάδιο δεν επηρεάζει το ρυθμό προσρόφησης επειδή η μεταφορά μάζας γίνεται πολύ γρήγορα.

2) Διάχυση της διαλυμένης ουσίας διαμέσου της οριακής υδροδυναμικής στιβάδας (film diffusion) στις εξωτερικές θέσεις προσρόφησης του στερεού υλικού (**Εικόνα 1-10α**). Η διαδικασία αυτή αναφέρεται και ως εξωτερική μεταφορά μάζας (external mass transfer) ή μεταφορά μέσω συναγωγής (convection) (Inglezakis et al., 2018a).

3) Ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle diffusion) της διαλυμένης ουσίας στην πορώδη δομή του υλικού, η οποία περιλαμβάνει τόσο τη μεταφορά μάζας στην υγρή φάση των πόρων (pore diffusion) όσο και την λεγόμενη επιφανειακή διάχυση (surface diffusion) στα τοιχώματα των πόρων (**Εικόνα 1-10β**). Η επιφανειακή διάχυση ονομάζεται και διάχυση στη στερεά φάση (solid phase diffusion).

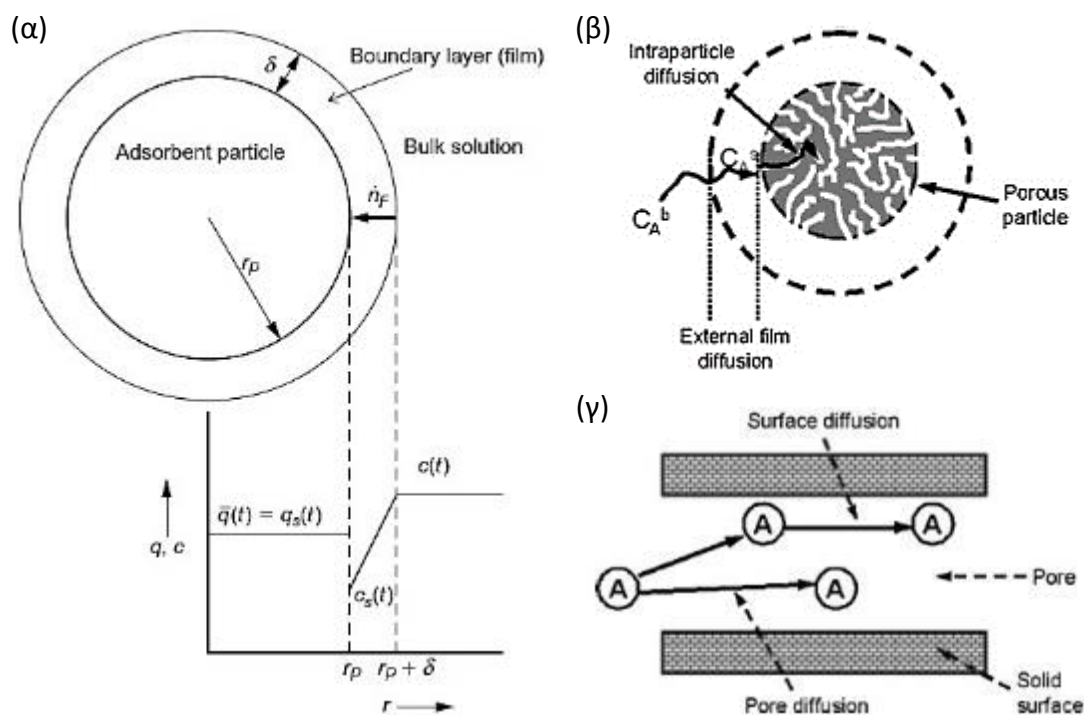
4) Το τελευταίο στάδιο της φυσικής ή χημικής προσρόφησης μιας ουσίας στις ενεργές θέσεις (active or binding sites) του στερεού υλικού θεωρείται ότι δεν καθορίζει τον ρυθμό της διεργασίας, επειδή πραγματοποιείται πολύ γρήγορα συγκριτικά με την εξωτερική και εσωτερική διάχυση (Inglezakis & Fyrillas, 2019).

Η διάχυση στην υγρή φάση εντός των πόρων (pore diffusion) εμφανίζεται κυρίως στους μακροπόρους (με πλάτος ανοίγματος > 50 nm) του προσροφητικού υλικού και οφείλεται στη μοριακή (molecular) και κατά Knudsen διάχυση (Inglezakis et al., 2019; Onyango et al., 2007). Μέσω αυτού του μηχανισμού μεταφοράς μάζας η διαλυμένη ουσία προσεγγίζει τις εσωτερικές θέσεις (internal binding sites) προσρόφησης του πορώδους υλικού. Από την άλλη, η επιφανειακή διάχυση κυριαρχεί στους μικροπόρους (< 2 nm) και περιγράφει τη μεταπήδηση (hopping) της προσροφημένης ένωσης σε θέσεις διαφορετικής ενεργειακής στάθμης πάνω στα τοιχώματα των πόρων (Medved' & Černý, 2011; Onyango et al., 2007; Yang & Sun, 2007).

Οι δύο μηχανισμοί μεταφοράς μάζας, δηλαδή η διάχυση στην υγρή φάση των πόρων και στην επιφάνειά τους, μπορούν να συνδυαστούν κατά τη μοντελοποίηση της κινητικής της προσρόφησης ορίζοντας έναν μέσο (average ή effective) συντελεστή διάχυσης που συμβολίζεται ως D_s , D_e ή D_{eff} , και εκφράζεται σε cm^2/s ή m^2/s (Kavand et al., 2018; Onyango

et al., 2007). Η μοντελοποίηση των φαινομένων μεταφοράς μάζας στην εξωτερική και εσωτερική επιφάνεια ενός πορώδους υλικού σε διεργασίες προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch) είναι σημαντική για την πρόβλεψη του ρυθμού προσρόφησης και την προσομοίωση των συνθηκών λειτουργίας κατά τον σχεδιασμό διεργασιών πλήρους κλίμακας (Inglezakis et al., 2018a).

Αξίζει να αναφερθεί, ότι η επιφανειακή διάχυση εξακολουθεί να είναι ένα σημαντικό αντικείμενο έρευνας για την επιστήμη της προσρόφησης (Inglezakis & Fyrillas, 2019; Medved' & Černý, 2011). Η θεωρητική κατανόηση αυτού του φαινομένου μεταφοράς μάζας απαιτεί γνώση των ιδιοτήτων της επιφάνειας και της πορώδους δομής του υλικού, των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της διαχεόμενης ένωσης και των χημικών ομάδων της στερεάς επιφάνειας, όπως και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαχεόμενων ενώσεων σε διαλύματα που περιέχουν διάφορες διαλυτές ενώσεις (Medved' & Černý, 2011).



Εικόνα 1-10. Σχηματική αναπαράσταση (α) της εξωτερικής μεταφοράς μάζας από την κύρια φάση του διαλύματος στην οριακή στιβάδα (boundary layer) πάχους δ , που περιβάλλει το προσροφητικό σωματίδιο (Worch, 2012), (β) της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion), και (γ) της διάχυσης στην επιφάνεια (surface diffusion) και στην υγρή φάση (pore diffusion) των πόρων ενός ιόντος, ατόμου ή μορίου σε ένα πορώδες προσροφητικό υλικό (Malamis & Katsou, 2013).

1.8. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προσροφητικών υλικών

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των προσροφητικών υλικών είναι η πυκνότητα (density), το πορώδες (porosity), η ειδική επιφάνεια (specific surface area), η κατανομή του μεγέθους των πόρων (pore size distribution) και οι χημικές ομάδες (functional groups) της επιφάνειας. Οι ιδιότητες αυτές μπορεί να επηρεάσουν τους μηχανισμούς ή τη διάρκεια της προσρόφησης (Worch, 2012).

1.8.1. Πυκνότητα

Στα πορώδη υλικά, η πυκνότητα διακρίνεται σε σκελετική (skeletal or material density), φαινομενική (apparent) και ολική (bulk) ανάλογα με τον όγκο αναφοράς. Η σκελετική πυκνότητα (ρ_M : material density) θεωρείται η πραγματική πυκνότητα ενός στερεού υλικού και ορίζεται ως ο λόγος της μάζας (m_A) προς τον όγκο (V_{mat}) του χωρίς να συμπεριληφθεί το πορώδες:

$$\rho_M = \frac{m_A}{V_{mat}} \quad (1.18)$$

Η φαινομενική (apparent) ή αλλιώς σωματιδιακή πυκνότητα (particle density) ενός προσροφητή (ρ_p) ορίζεται ως ο λόγος της μάζας προς τον όγκο του περιλαμβάνοντας το πορώδες (V_A):

$$\rho_p = \frac{m_A}{V_A} = \frac{m_A}{V_{mat} + V_{pore}} \quad (1.19)$$

Όπου V_{pore} είναι όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι του υλικού.

Η ολική πυκνότητα (ρ_b) ενός προσροφητή χρησιμοποιείται για να περιγράψει διεργασίες προσρόφησης σε στήλες ή αντιδραστήρες, και ορίζεται ως ο λόγος της μάζας (m_A) του υλικού προς τον συνολικό όγκο του αντιδραστήρα (V_R), ο οποίος είναι το άθροισμα του όγκου των σωματιδίων του προσροφητή (V_A) και του όγκου της υγρής φάσης (V_L) που καταλαμβάνει τον κενό χώρο μεταξύ των σωματιδίων:

$$\rho_b = \frac{m_A}{V_R} = \frac{m_A}{V_L + V_A} = \frac{m_A}{V_L + V_{mat} + V_{pore}} \quad (1.20)$$

Η ολική πυκνότητα είναι σημαντική παράμετρος σε διεργασίες προσρόφησης σταθερής κλίνης (fixed-bed), δηλαδή σε στήλες που περιέχουν τα σωματίδια του προσροφητή ως πληρωτικό υλικό.

1.8.2. Πορώδες

Το πορώδες ενός προσροφητικού υλικού προσδιορίζει το κλάσμα που καταλαμβάνει ο κενός χώρος (δηλαδή οι πόροι) κάθε σωματιδίου στον συνολικό όγκο του. Όπως και στην περίπτωση του προσδιορισμού της πυκνότητας, το πορώδες διακρίνεται σε σωματιδιακό (particle porosity: ε_p) ή ολικό πορώδες (bulk porosity: ε_b) ανάλογα με τον συνολικό όγκο αναφοράς. Τα δύο πορώδη μπορούν να σχετιστούν με τις αντίστοιχες πυκνότητες του υλικού (ρ_M, ρ_p, ρ_b) (Worch, 2012).

Το σωματιδιακό (particle) ή αλλιώς εσωτερικό πορώδες (internal porosity: ε_p) είναι ο λόγος του όγκου των πόρων (V_{pore}) ως προς τον όγκο του προσροφητικού σωματιδίου (V_A):

$$\varepsilon_p = \frac{V_{pore}}{V_A} = \frac{V_{pore}}{V_{mat} + V_{pore}} = \frac{V_A - V_{mat}}{V_A} = 1 - \frac{V_{mat}}{V_A} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_M} \quad (1.21)$$

Το ολικό ή αλλιώς εξωτερικό πορώδες (external void fraction: ε_b) ορίζεται ως ο λόγος του όγκου των κενών μεταξύ των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού (V_L), που καταλαμβάνεται από την υγρή φάση, προς τον όγκο μίας στήλης ή ενός αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (V_R) που περιέχει το υλικό:

$$\varepsilon_b = \frac{V_L}{V_R} = \frac{V_L}{V_A + V_L} = \frac{V_R - V_A}{V_R} = 1 - \frac{V_A}{V_R} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (1.22)$$

Σε διεργασίες προσρόφησης σε σταθερή κλίση (fixed-bed), αντί του όρου ολικό πορώδες χρησιμοποιείται συχνά ο όρος πορώδες κλίνης (bed porosity). Το ολικό πορώδες μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εξισώσεις που περιγράφουν τις συνθήκες λειτουργίας ενός αντιδραστήρα, εκφράζοντας διαφορετικές αναλογίες όγκου προς όγκο (v/v) ή στερεού προς όγκο (m/v), όπως (α) όγκος υγρού προς συνολικό όγκο αντιδραστήρα ($V_L/V_R = \varepsilon_b$), (β) όγκος προσροφητή προς ολικό όγκο αντιδραστήρα ($V_A/V_R = 1 - \varepsilon_b$), (γ) όγκος προσροφητή προς

όγκο υγρού [$V_A/V_L = (1 - \varepsilon_b)/\varepsilon_b$], ή (δ) μάζα προσροφητή προς όγκο υγρού [$m_A/V_L = \rho_p (1 - \varepsilon_b)/\varepsilon_b$] (Worch, 2012).

1.8.3. Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια ενός πορώδους σωματιδίου είναι το άθροισμα της εξωτερικής (external) και εσωτερικής (internal) επιφάνειας (Thommes et al., 2015). Ως εξωτερική επιφάνεια ορίζεται αυτή έξω από τους πόρους του υλικού, ενώ η εσωτερική επιφάνεια αποτελείται από την επιφάνεια των τοιχωμάτων όλων των πόρων (pore walls). Κατά μία άλλη ερμηνεία, σε μικροπορώδη υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, που χαρακτηρίζονται από πόρους διαμέτρου μικρότερης των 2 nm, η εξωτερική επιφάνεια αντιστοιχεί σε αυτή των μακροπόρων και των μεσοπόρων ή αλλιώς στη μη μικροπορώδη επιφάνεια (Thommes et al., 2015). Συνήθως, η εσωτερική ειδική επιφάνεια είναι πολλαπλάσια της εξωτερικής, με αποτέλεσμα να καθορίζει περισσότερο την προσροφητική ικανότητα ενός υλικού και να αποτελεί σημαντική φυσική ιδιότητά του (Worch, 2012). Για παράδειγμα, η εξωτερική επιφάνεια του κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα (powdered activated carbon) με σωματιδιακή ακτίνα 0.02 mm είναι μόνο 0.25 m²/g (Worch, 2012). Η εσωτερική επιφάνεια από μόνη της δεν αποτελεί πλεονέκτημα, όταν η προσρόφηση μιας ουσίας εξαρτάται από τις χημικές ομάδες της επιφάνειας (Worch, 2012). Ενδεικτικές τιμές ειδικής επιφάνειας είναι 150-350 m²/g για την ενεργό αλουμίνα (γ -Al₂O₃) ή υδροξειδία του τρισθενούς σιδήρου (α -FeOOH, β -FeOOH), 800-1000 m²/g για ενεργό άνθρακα, 300-1400 m²/g για πολυμερείς ρητίνες και 400-900 m²/g για συνθετικούς ζεόλιθους (Worch, 2012). Η εξωτερική επιφάνεια παίζει σημαντικό ρόλο στα πρώτα λεπτά της προσρόφησης, επηρεάζοντας τον ρυθμό μεταφοράς μάζας (mass transfer rate ή film diffusion) από την κύρια υγρή φάση (bulk solution) στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού σωματιδίου σύμφωνα με την παρακάτω γενική εξίσωση (Worch, 2012):

Ρυθμός μεταφοράς μάζας = Συντελεστής μεταφοράς μάζας × Επιφάνεια διαθέσιμη για μεταφορά μάζας × Κινητήρια δύναμη

Η παρακάτω ειδική εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του συντελεστή εξωτερικής μεταφοράς μάζας (k_f , cm/s) σε ένα σφαιρικό σωματίδιο, θεωρώντας ότι η

συγκέντρωση στην εξωτερική επιφάνεια (C_s) του σωματιδίου είναι μικρότερη από αυτή (C) της κύριας υγρής φάσης (**Εικόνα 1-11α**), με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας βαθμίδας συγκέντρωσης ($C-C_s$) που εκτείνεται στην οριακή στιβάδα πάχους δ που περιβάλλει το σωματίδιο και αποτελεί την κινητήριο δύναμη (driving force) για τη μεταφορά μάζας:

$$-\frac{dC}{dt} = k_f a_m \frac{m_A}{V_L} (C - C_s) \rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{m_A}{V_L} (k_f a_m t) \quad (1.23)$$

Όπου $a_m = A_s/m_A$ είναι η συνολική διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια για μεταφορά μάζας εκφρασμένη ως προς τη συνολική μάζα (m_A) του υλικού που χρησιμοποιείται σε έναν δεδομένο όγκο αντιδραστήρα. Το δεύτερο σκέλος της παραπάνω εξίσωσης προέκυψε μετά από ολοκλήρωση του πρώτου σκέλους για $C = C_0$ και $C_s = 0$ σε χρόνο $t = 0$, υποθέτωντας ότι δεν υπάρχει αντίσταση λόγω ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η εξίσωση 1.23 μπορεί να διατυπωθεί με διαφορετικές μορφές εκφράζοντας τη συνολική διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια (A_s) ως προς τον συνολικό όγκο του αντιδραστήρα (V_R), τον συνολικό όγκο των προσροφητικών σωματιδίων (V_A), τη σωματιδιακή πυκνότητα (ρ_p) ή το συνολικό πορώδες (ϵ_b) του υλικού (βλέπε υποενότητες **1.8.1** και **1.8.2**) (Worch, 2012).

Επειδή η οριακή στιβάδα (boundary layer) που περιβάλλει το σωματίδιο θεωρείται πολύ λεπτή, π.χ. της τάξης του 1×10^{-5} m (Guaya et al., 2016a; Guaya et al., 2016b), η διαθέσιμη επιφάνεια για μεταφορά μάζας θεωρείται ίση με την εξωτερική επιφάνεια ($A_{s,p}$) κάθε προσροφητικού σωματιδίου, υποθέτωντας σφαιρικό σχήμα με μέση ακτίνα r_p :

$$A_{s,p} = 4 \pi r_p^2 \quad (1.24)$$

Έτσι, η μέση μάζα ενός προσροφητικού σωματιδίου ($m_{A,p}$) μπορεί να υπολογιστεί ζυγίζοντας έναν συγκεκριμένο αριθμό (Z_s) σωματιδίων (counting-weighing method) σύμφωνα με τη σχέση:

$$m_{A,p} = \frac{m_{A,S}}{Z_s} \quad (1.25)$$

όπου $m_{A,S}$ είναι η συνολική μάζα του δείγματος. Επομένως, η συνολική διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια (A_s) του προσροφητικού υλικού για μεταφορά μάζας, που αντιστοιχεί στον

συνολικό αριθμό των προσροφητικών σωματιδίων (Z_T), μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της ολικής (ρ_b) και σωματιδιακής-φαινομενικής (ρ_p) πυκνότητας ως εξής:

$$A_s = Z_T \cdot A_{s,p} = Z_T \cdot 4\pi r_p^2 = \frac{m_A}{m_{A,p}} \cdot 4\pi r_p^2 = \frac{V_R \rho_b}{\frac{4}{3}\pi r_p^3 \rho_p} \cdot 4\pi r_p^2 = \frac{3 V_R \rho_b}{r_p \rho_p} \quad (1.26)$$

Όπου m_A και $m_{A,p}$ είναι η συνολική μάζα του υλικού που χρησιμοποιείται και η μάζα ενός σωματιδίου, αντίστοιχα (Worch, 2012). Τέλος, εάν η διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια εκφραστεί ως προς τη μάζα του υλικού ($a_m = A_s/m_A$) και αντικαθιστώντας $\rho_b = m_A/V_R$, τότε η εξίσωση 1.26 γίνεται:

$$a_m = \frac{A_s}{m_A} = \frac{3 V_R \rho_b}{r_p \rho_p} \frac{1}{m_A} = \frac{3}{r_p \rho_p} \quad (1.27)$$

1.8.4. Μέγεθος και μορφολογία των πόρων

Τα περισσότερα πορώδη προσροφητικά υλικά, που χαρακτηρίζονται από μεγάλη εσωτερική ειδική επιφάνεια, περιέχουν πόρους διαφόρων σχημάτων και μεγεθών (Worch, 2012). Η μορφολογία των πόρων αφορά το γεωμετρικό σχήμα, τη συνδεσιμότητα μεταξύ τους και τη δομή, η οποία περιλαμβάνει τον όγκο και το εύρος (διάμετρο) των πόρων, όπως και την τραχύτητα (roughness) των τοιχωμάτων τους (Thommes et al., 2015). Η προσβασιμότητα των πόρων εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του μορίου του αερίου (άζωτο, αργό, κρυπτό ή διοξείδιο του άνθρακα) που χρησιμοποιείται στην τεχνική της ποροσιμετρίας με σκοπό την εκτίμηση του όγκου των πόρων και της κατανομής του μεγέθους τους (Thommes et al., 2015).

Σύμφωνα με τις συστάσεις της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), οι πόροι των υλικών ταξινομούνται με βάση το μέγεθός τους ως εξής (Thommes et al., 2015): (α) μακροπόροι με εύρος (width) > 50 nm, (β) μεσοπόροι με εύρος 2-50 nm και (γ) μικροπόροι με εύρος < 2 nm. Αυτά τα ευρέως αποδεκτά όρια, παρόλο που είναι κάπως αυθαίρετα, έχουν προταθεί με βάση την ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης του αζώτου (N_2) σε θερμοκρασία 77 K (-196.1 °C). Επίσης, χρησιμοποιείται ο όρος *νανοπόρος* (nanopore) που περιλαμβάνει τις παραπάνω τρεις κατηγορίες, αλλά με ανώτατο όριο τα 100 nm (Thommes et al., 2015). Τέλος, για τη μελέτη του φαινομένου της πλήρωσης των μικροπόρων (micropore filling) υπάρχει η διάκριση μεταξύ στενών (< 0.7 nm) και φαρδιών

(0.7-2 nm) μικροπόρων, γνωστών ως ultra- και supermicropores, αντίστοιχα (Thommes et al., 2015).

Οι μακροπόροι και μεσοπόροι σχετίζονται κυρίως με τη μεταφορά μάζας της διαλυτής ουσίας (μόριο, άτομο ή ιόν) στο εσωτερικό των προσροφητικών σωματιδίων, ενώ οι μικροπόροι καθορίζουν το μέγεθος της εσωτερικής επιφάνειας και την προσροφητική ικανότητα ενός υλικού καθώς και την κινητική της προσρόφησης (Worch, 2012). Συνήθως, με την αύξηση του όγκου των μικροπόρων αυξάνεται η εσωτερική ειδική επιφάνεια και θεωρητικά η ποσότητα της ουσίας που δύναται να προσροφηθεί. Ωστόσο, σε περιπτώσεις μεγάλων διαλυτών μορίων (adsorbate) και υλικών με πολύ μικρούς πόρους (μοριακά κόσκινα), η προσρόφηση είναι περιορισμένη καθώς τα μόρια δεν μπορούν να εισέλθουν στην μικροπορώδη δομή εξαιτίας του μεγέθους τους. Ένας τέτοιος μηχανισμός εξαίρεσης λόγω μεγέθους (size exclusion) λαμβάνει χώρα κατά την προσρόφηση φυσικής οργανικής ουσίας μεγάλου μοριακού βάρους σε μικροπορώδη υλικά (Worch, 2012).

1.8.5. Η χημική σύσταση της επιφάνειας

Οι χημικές ομάδες (functional groups) της στερεάς επιφάνειας σε συνδυασμό με το pH της υγρής φάσης που επηρεάζει τον ιονισμό των πρώτων, καθορίζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή και προσροφήματος (Malamis & Katsou, 2013). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι επιφάνειες με μεταλλικά οξείδια ή υδροξείδια (π.χ. Al, Fe, Ca, Mg, La) που ευνοούν την προσρόφηση είτε κατιόντων (π.χ. βαρέα μέταλλα) είτε ανιόντων όπως φωσφορικά, αρσενικά και φθοριόντα (Worch, 2012). Το αρνητικό φορτίο των οξυγόνων (O^-) ή των υδροξυλίων (OH^-) μιας επιφάνειας μπορεί να εξουδετερωθεί από το θετικό φορτίο των πρωτονίων (κατιόντων) της υγρής φάσης, ενώ το θετικό φορτίο των κατιόντων μιας επιφάνειας εξουδετερώνεται από τα υδροξύλια ή τα ανιόντα της υγρής φάσης (Worch, 2012). Για παράδειγμα, ανάλογα με τη χημική σύσταση και το pH ενός διαλύματος, ένα δισθενές κατιόν (M^{2+}) της υγρής φάσης μπορεί να αντικαταστήσει το πρωτόνιο μιας υδροξυλομάδας ($\equiv S-OH + M^{2+} \rightarrow \equiv S-OM^+ + H^+$) σε μια επιφάνεια ($\equiv S$), ενώ ένα δισθενές ανιόν (A^{2-}) μπορεί να αντικαταστήσει την υδροξυλομάδα ($\equiv S-OH + A^{2-} \rightarrow \equiv S-A^- + OH^-$) (Worch, 2012). Επίσης, η πρωτονίωση (protonation) μιας υδροξυλομάδας που συνδέεται με ένα μεταλλικό ιόν λαμβάνει χώρα σε όξινα pH (π.χ. $\equiv Al-OH + H^+ \rightarrow Al-OH_2^+$), ενώ η αποπρωτονίωση (deprotonation) συμβαίνει σε αλκαλικά pH (π.χ. $\equiv Al-OH + OH^- \rightarrow Al-O^- +$

H₂O) (Onyango et al., 2007; Worch, 2012). Οι παραπάνω μηχανισμοί επηρεάζουν τον σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής (outer-sphere) ή εσωτερικής σφαίρας (inner-sphere) κατά την προσρόφηση κατιόντων ή ανιόντων, τα οποία περιγράφονται στις υποενότητες 1.9.1. και 1.9.2 εστιάζοντας στα φωσφορικά ανιόντα (**Εικόνα 1-11**).

Η ηλεκτρική κατάσταση της επιφάνειας ενός προσροφητή σε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται από το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) ή το ισοηλεκτρικό σημείο (IEP). Οι δύο παράμετροι συμπίπτουν μόνο όταν λαμβάνει χώρα προσρόφηση H⁺ και OH⁻, και όχι άλλων ιόντων στην επιφάνεια (Cristiano et al., 2011). Σε περίπτωση προσρόφησης κατιόντων και ανιόντων, οι δύο παράμετροι θα μετατοπιστούν σε αντίθετες κατευθύνσεις. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση κατιόντων οδηγεί σε μείωση του PZC και αύξηση του IEP. Αντίθετα, η προσρόφηση ανιόντων προκαλεί αύξηση του PZC και μείωση του IEP (Cristiano et al., 2011).

Το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) αναφέρεται στην τιμή του pH ενός διαλύματος στην οποία το ολικό καθαρό (net) φορτίο μιας προσροφητικής επιφάνειας ισούται με μηδέν, δηλαδή όταν το άθροισμα των αρνητικών φορτίων είναι ίσο με το άθροισμα των θετικών φορτίων (Worch, 2012). Επομένως, για pH = pH_{pzc} η επιφάνεια του υλικού είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Σε τιμές pH μικρότερες του pH_{pzc} (pH < pH_{pzc}) η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη επειδή οι υδροξυλομάδες έχουν πρωτονιωθεί (π.χ. Al-OH₂⁺, Fe-OH₂⁺, La-OH₂⁺, Ca-OH₂⁺), ενώ σε τιμές pH > pH_{pzc} είναι αρνητικά φορτισμένη λόγω αποπρωτονίωσης (Al-O⁻, Fe-O⁻, La-O⁻, Ca-O⁻) (Loganathan et al., 2014). Γενικά, με την αύξηση του pH μειώνονται οι επιφανειακοί υποδοχείς (binding sites) με θετικό φορτίο και αυξάνονται οι υποδοχείς με αρνητικό φορτίο, επηρεάζοντας την ηλεκτροστατική έλξη ή απώθηση των φωσφορικών ανιόντων (Loganathan et al., 2014).

Με βάση τα παραπάνω, οι προσροφητές, στην επιφάνεια των οποίων υπάρχουν μεταλλικά υδροξείδια, οξείδια ή ενυδατωμένα οξείδια, μπορούν να προσροφήσουν ανιόντα σε διαλύματα με χαμηλές τιμές pH, όταν η επιφάνειά τους είναι θετικά φορτισμένη (pH < pH_{pzc}), και κατιόντα σε υψηλότερα pH, όταν η επιφάνειά τους είναι αρνητικά φορτισμένη (pH > pH_{pzc}). Αντίθετα, ο ενεργός άνθρακας προσροφά σε πολύ μικρό βαθμό ιοντικές ενώσεις (κατιόντα ή ανιόντα), επειδή ο αριθμός των ομάδων (καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες, λακτόνες κ.α.) που μπορούν να πρωτονιωθούν ή να αποπρωτονιωθούν στην επιφάνειά του είναι μία έως δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος από αυτόν των παραπάνω υδρόφιλων προσροφητών που προτιμούν πολικές ενώσεις (Worch, 2012). Επομένως, ο ενεργός

άνθρακας είναι καταλληλότερος για προσρόφηση διαφόρων μη πολικών οργανικών ενώσεων μέσω ασθενών διαμοριακών δυνάμεων (van der Waals, αλληλεπιδράσεις π-π) (Worch, 2012).

Οι τιμές του pH_{pzc} ορισμένων μεταλλικών οξειδίων που απαντώνται στη φύση και αντιπροσωπευτικών προσροφητών όπως ο ενεργός άνθρακας, η πυριτική ιπτάμενη τέφρα, ο φυσικός (clinoptilolite) ή συνθετικός ζεόλιθος (HUD zeolite) παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1-1**. Η μεγάλη διαφορά στο pH_{pzc} μεταξύ του οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και των οξειδίων του αργιλίου είναι εμφανής. Αυτό σημαίνει ότι τα οξείδια του Si είναι αρνητικά φορτισμένα ($pH > pH_{pzc} = 2.0$) σε όλο το εύρος των τιμών pH που απαντώνται σε φυσικά ύδατα (ελαφρώς όξινα έως ελαφρώς αλκαλικά), ενώ τα οξείδια του αργιλίου είναι θετικά φορτισμένα ($pH < pH_{pzc}$) σε pH μέχρι 8-9 περίπου (Zimmerman et al., 2004)

Πίνακας 1-1. Σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) φυσικών ορυκτών και προσροφητικών υλικών (Kumar et al., 2014; Loganathan et al., 2014; Mitrogiannis et al., 2017; Onyango et al., 2007; Worch, 2012).

Υλικό	pH_{pzc}	Υλικό	pH_{pzc}
SiO_2	2.0	$Fe(OH)_3$	8.5
Al_2O_3	8.7	Fe_3O_4	7.1
MnO_2	4.7	Layered double hydroxides	9-12
$\alpha-Al(OH)_3$	9.1	Zeolite (clinoptilolite)	6.14
$\gamma-AlO(OH)$	8.2	$Ca(OH)_2$ treated zeolite	9.98
$\alpha-FeO(OH)$	7.8	HUD zeolite	6.5
$\beta-FeO(OH)$	7.9-8.0	Al^{3+} treated HUD zeolite	7.5
$\gamma-FeO(OH)$	7.1	Activated carbon	4.7-7.1
$\alpha-Fe_2O_3$	8.5	Siliceous fly ash	4.9-5.1

1.9. Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων

Οι μηχανισμοί προσρόφησης των φωσφορικών ανιόντων σε γεωργικά εδάφη και διάφορα υλικά παραμένουν εδώ και δεκαετίες σημαντικό πεδίο επιστημονικής έρευνας και συζήτησης (Goldberg & Sposito, 1985; Menezes-Blackburn et al., 2018). Με την πάροδο του χρόνου, η έρευνα για την αποσαφήνιση και τεκμηρίωση των μηχανισμών μετατοπίζεται όλο και περισσότερο από την εφαρμογή μεθόδων εκρόφησης (desorption) και κλασμάτωσης (fractionation) του P (Barberis et al., 1995; Hedley et al., 1982; Olsen, 1954) στη χρήση

αναλυτικών τεχνικών όπως περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ πλησίον της αιχμής (XANES: X-ray absorption Near Edge Structure), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR-ATR), φασματοσκοπία Raman ή πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς ακτίνων Χ (EDS) (Goldberg & Sposito, 1985; Luo et al., 2017; Menezes-Blackburn et al., 2018).

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της προσροφητικής επιφάνειας και της υγρής φάσης ενός συνθετικού ή πραγματικού αποβλήτου επηρεάζουν τους μηχανισμούς προσρόφησης των φωσφορικών. Τα μονοσθενή (H_2PO_4^-) και δισθενή (HPO_4^{2-}) φωσφορικά ανιόντα έλκονται και αλληλεπιδρούν με κατιόντα (Mg, Ca, Fe, Al, La, Zr) των προσροφητικών επιφανειών (Meng et al., 2013). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το pH της υγρής φάσης καθορίζει το επιφανειακό φορτίο των χημικών ομάδων των προσροφητικών υλικών, των ιζημάτων και των εδαφών, και επομένως την ηλεκτροστατική έλξη ή απώθηση των φωσφορικών ανιόντων. Επομένως, η προσροφητική συμπεριφορά κάθε ορυκτής φάσης εξαρτάται από το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) της επιφάνειάς της. Η διάκριση μεταξύ ειδικής (specific) και μη ειδικής (non specific) προσρόφησης (**Πίνακας 1-2**) συνιστά μια γενική κατηγοριοποίηση των μηχανισμών προσρόφησης των ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-}) και γενικά των ανιόντων (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-}).

Πίνακας 1-2. Χαρακτηριστικά των μηχανισμών μη ειδικής (non specific) και ειδικής (specific) προσρόφησης ανιόντων (Bolan et al., 1999; Loganathan et al., 2014).

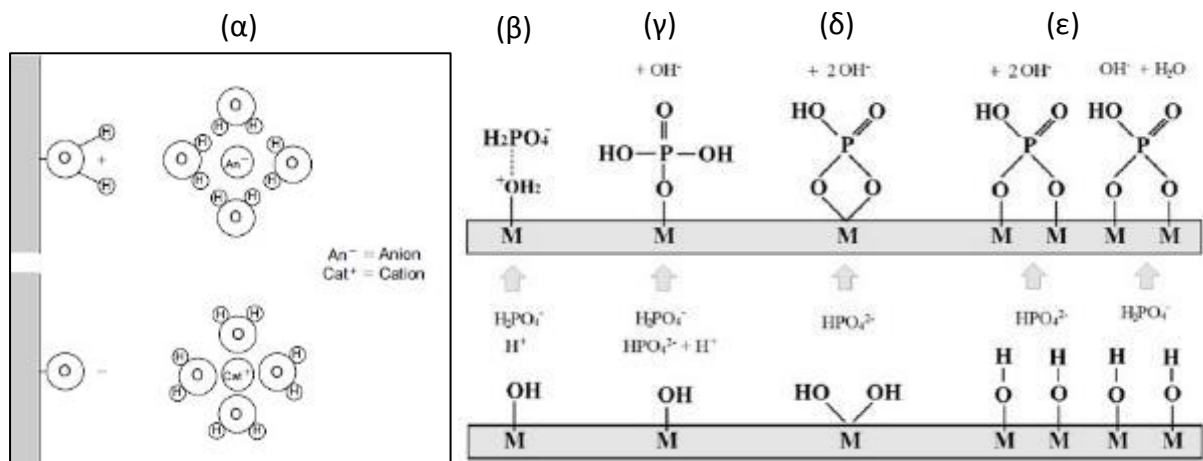
	Μη ειδική ρόφηση	Ειδική ρόφηση
1	Ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ αρνητικά φορτισμένων ανιόντων της υγρής φάσης και θετικά φορτισμένων θέσεων της επιφάνειας του ροφητή.	Σχηματισμός χημικού δεσμού μεταξύ των διαλυτών ανιόντων και των κατιόντων της επιφάνειας του ροφητή.
2	Εξισορρόπηση των θετικών φορτίων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.	Πρόσθεση αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού με αποτέλεσμα ο αριθμός των αρνητικών φορτίων που προστέθηκαν να είναι γενικά μικρότερος από το φορτίο του ανιόντος που προσροφήθηκε.
3	Σημαντική ρόφηση λαμβάνει χώρα μόνο όταν ο ροφητής είναι θετικά φορτισμένος.	Η ρόφηση συμβαίνει ακόμα και όταν η επιφάνεια του ροφητή είναι αρνητικά φορτισμένη.
4	Η ρόφηση εξαρτάται από τον αριθμό των θετικών φορτίων (ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων) στην επιφάνεια του ροφητή.	Η ρόφηση ξεπερνάει την ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων του ροφητή.
5	Η ρόφηση αυξάνεται με τη μείωση του pH και μειώνεται με την άνοδό του.	Η ρόφηση λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύ φάσμα τιμών του pH.
6	Η ρόφηση είναι ασθενής και αντιστρεπτή.	Η ρόφηση είναι ισχυρή και λιγότερο αντιστρεπτή.

Η διερεύνηση και κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης των φωσφορικών ανιόντων είναι σημαντική για τη βελτιστοποίηση διεργασιών ανάκτησης P από απόβλητα, την αναγέννηση προσροφητικών υλικών μέσω εκρόφησης, την παραγωγή εδαφοβελτιωτικών υλικών εμπλουτισμένων με P και την πρόβλεψη του ρυθμού απελευθέρωσης του προσροφημένου P από ένα υλικό στο εδαφικό διάλυμα. Οι μηχανισμοί που επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα ενός υλικού, όπως επίσης την ενέργεια και την κινητική της προσρόφησης των ορθοφωσφορικών ανιόντων είναι οι εξής (Goldberg & Sposito, 1985; Loganathan et al., 2014): α) ιοντο-ανταλλαγή (συμπλοκοποίηση εξωτερικής σφαίρας), β) ανταλλαγή προσδετών (συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας), γ) δεσμοί υδρογόνου, δ) επιφανειακή κατακρήμνιση, και ε) διάχυση στην πορώδη δομή του προσροφητή.

1.9.1. Ιοντο-ανταλλαγή (ion exchange)

Ο μηχανισμός της ιοντο-ανταλλαγής αποτελεί μια στοιχειομετρική διεργασία σύμφωνα με την οποία ένα ιόν της στερεάς επιφάνειας εκροφάται και αντικαθίσταται από έναν χημικά

ισοδύναμο αριθμό ιόντων της υγρής φάσης, με αποτέλεσμα να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα της επιφάνειας (Inglezakis et al., 2019; Loganathan et al., 2014). Η ανταλλαγή των φωσφορικών με άλλα ανιόντα (Cl^- , Br^- , I^-) οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας (outer-sphere complex) στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής έλξης (Bacelo et al., 2020). Στα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, μεταξύ του προσροφημένου ανιόντος (ή κατιόντος) και της στερεάς επιφάνειας παρεμβάλλονται μόρια νερού (**Εικόνα 1-11α**) (Loganathan et al., 2014; Worch, 2012). Επομένως, η ανταλλαγή ανιόντων οδηγεί σε ασθενή και αντιστρεπτή προσρόφηση επειδή η απόσταση του προσροφημένου ιόντος από την επιφάνεια είναι μεγαλύτερη και η συνδετική δύναμη πιο ασθενής σε σύγκριση με ένα σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας (inner-sphere complex) (Worch, 2012). Οι ιοντο-ανταλλακτικές επιφάνειες, όπως οι ρητίνες από πολυμερή υλικά, ευνοούν την προσρόφηση ιόντων μεγαλύτερου σθένους, μικρότερης ακτίνας ενυδάτωσης και μεγαλύτερης συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Loganathan et al., 2014).

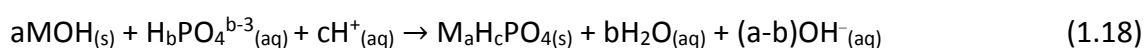


Εικόνα 1-11. (α) Σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας μεταξύ ανιόντος (An^-) ή κατιόντος (Cat^+) και πρωτονιωμένης (OH_2^+) ή αποπρωτονιωμένης (O^-) επιφάνειας, αντίστοιχα (Worch, 2012). Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων μέσω (β) ηλεκτροστατικής έλξης σε πρωτονιωμένη υδροξυλική ομάδα ($\text{M}-\text{OH}_2^+$), (γ) μονοπύρηνου μονοδοντικού συμπλόκου, (δ) μονοπύρηνου διδοντικού συμπλόκου και (ε) διπύρηνων διδοντικών συμπλόκων (Bacelo et al., 2020).

1.9.2. Ανταλλαγή προσδετών (ligand exchange)

Ο σχηματισμός ενδοσφαιρικών συμπλόκων ως αποτέλεσμα ισχυρού ομοιοπολικού χημικού δεσμού (χημική ρόφηση) μεταξύ ενός διαλυτού φωσφορικού ανιόντος και ενός μεταλλικού κατιόντος (π.χ. Ca , Mg , Fe , Al , La , Zn , Zr) στην επιφάνεια του προσροφητή οφείλεται στην ανταλλαγή προσδετών (ή υποκαταστατών) (Bacelo et al., 2020; Goldberg & Sposito, 1985; Loganathan et al., 2014). Τα φωσφορικά δρουν ως βάσεις κατά Lewis (δότες

ζεύγους ηλεκτρονίων), ενώ το μεταλλικό ιόν ως οξύ κατά Lewis (δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων) (Acelas et al., 2015; Bacelo et al., 2020). Πρόκειται για μηχανισμό ισχυρής, μη αντιστρεπτής προσρόφησης η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μονοδοντικών (monodentate) (**Εικόνα 1-11γ**) ή διδοντικών (bidentate) συμπλόκων (**Εικόνα 1-11δ** και **1-11ε**) (Bacelo et al., 2020), ανάλογα με την παρουσία μονοδοντικών (OH^- , HCO_3^- , HSO_4^-) ή διδοντικών (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $^-\text{OOC-COO}^-$) προσδετών στο προσροφητικό υλικό, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τα εξωσφαιρικά σύμπλοκα που προκύπτουν από τον μηχανισμό της ιοντο-ανταλλαγής, στα ενδοσφαιρικά σύμπλοκα δεν μεσολαβούν μόρια νερού μεταξύ της επιφάνειας του ενεργού υλικού και των ανιόντων (Goldberg & Sposito, 1985; Worch, 2012). Για τα φωσφορικά ανιόντα, η ανταλλαγή προσδετών σε μια υδροξυλιωμένη επιφάνεια περιγράφεται από την εξής γενική αντίδραση (Goldberg & Sposito, 1985):



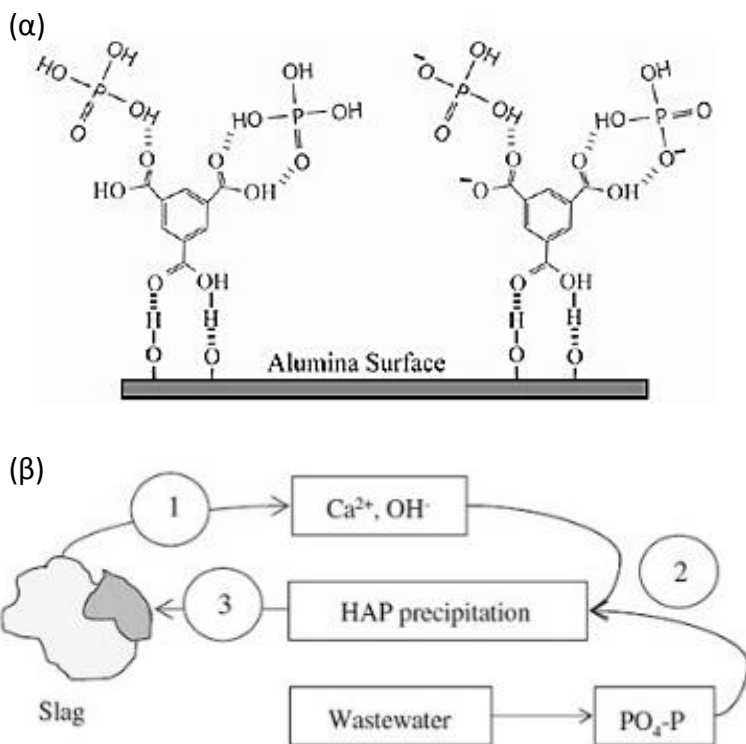
όπου M είναι ένα μεταλλικό ιόν της επιφάνειας (s), OH είναι το αντιδρών υδροξύλιο της επιφάνειας, H^+ είναι ιόν υδρογόνου της υγρής φάσης (aq) και $b \leq 3$ είναι το σθένος των διαλυμένων φωσφορικών.

Έμμεση πειραματική ένδειξη για τον μηχανισμό της ανταλλαγής προσδετών είναι η απελευθέρωση προς την υγρή φάση ανιόντων (π.χ. OH^- , CO_3^{2-} ή HCO_3^-) που αρχικά συνδέονταν με το μεταλλικό ιόν της επιφάνειας του προσροφητή, με αποτέλεσμα την άνοδο του pH της υγρής φάσης και την πτώση του pH_{pzc} του στερεού υλικού (Kumar et al., 2014; Loganathan et al., 2014). Άλλη ένδειξη αποτελεί η «μη αναστρέψιμη κινητική», δηλαδή το γεγονός ότι οι κινητικές της προσρόφησης και της εκρόφησης των φωσφορικών δεν ταυτίζονται, καθώς η εκρόφηση σε σταθερό pH και ιοντική ισχύ (ionic strength) εξελίσσεται πιο αργά από την προσρόφηση (Goldberg & Sposito, 1985). Διάφορες αναλυτικές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR, IR-ATR), απορρόφησης ακτίνων X λεπτής δομής (EXAFS) και η φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS), έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέλετη και επιβεβαίωση του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών και της δομής των ενδοσφαιρικών συμπλόκων σε μοριακό επίπεδο (Kumar et al., 2014; Loganathan et al., 2014; Mitrogiannis et al., 2017).

Το πλεονέκτημα των στερεών επιφανειών, που χαρακτηρίζονται από τον εν λόγω μηχανισμό ειδικής προσρόφησης, είναι η εκλεκτικότητα για φωσφορικά ανιόντα σε πολύ αραιά διαλύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις P και σε ένα εύρος τιμών pH, ακόμα και παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων (Loganathan et al., 2014). Αντίθετα, ανιόντα (π.χ. Cl^- , Br^- , NO_3^-) που προσροφώνται μέσω μη ειδικού μηχανισμού (ηλεκτροστατική έλξη), παρουσιάζουν μηδενική προσρόφηση σε υψηλότερα pH, όταν δηλαδή η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) (Bacelo et al., 2020; Goldberg & Sposito, 1985).

1.9.3. Δεσμός υδρογόνου (hydrogen bonding)

Ο δεσμός υδρογόνου οφείλεται σε ασθενείς διαμοριακές, ελκτικές δυνάμεις διπόλου-διπόλου μεταξύ ενός ηλεκτροθετικού ατόμου υδρογόνου (H) και ενός ισχυρά ηλεκτραρνητικού ατόμου οξυγόνου (O), τα οποία βρίσκονται στη στερεή επιφάνεια ή στα φωσφορικά ανιόντα της υγρής φάσης (Loganathan et al., 2014). Θεωρείται ισχυρότερος δεσμός από την ηλεκτροστατική έλξη της ιοντο-ανταλλαγής, καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων που συμμετέχουν στον δεσμό είναι μικρότερη από αυτή του δεσμού van der Waals, αλλά ασθενέστερος από τον ομοιοπολικό δεσμό που σχηματίζεται κατά την ανταλλαγή προσδετών (Loganathan et al., 2014). Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να εμφανιστεί κατά την προσρόφηση ενός φωσφορικού ανιόντος σε οργανικά μόρια (**Εικόνα 1-12α**), π.χ. σε τμήματα καρβοξυλικής ομάδας ($-\text{P}-\text{OH}\cdots\text{OOC}^-$ ή $-\text{P}=\text{O}\cdots\text{HO}^-$) (Saha et al., 2009) ή ταυτόχρονα με την ανταλλαγή υποκαταστατών με οξείδια μετάλλων ισχυροποιώντας τη σύνδεση των φωσφορικών στην επιφάνεια του υλικού (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014).



Εικόνα 1-12. Προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων μέσω (α) δεσμών υδρογόνου σε καρβοξυλιωμένη (trimesic acid) επιφάνεια ενεργού αλουμίνας (Al_2O_3) (Saha et al., 2009), και (β) κατακρήμνιση υδροξυαπατίτη (HAP) στην επιφάνεια αλκαλικής σκωρίας (πλούσιας σε CaO), ως παραπροϊόν της παραγωγής χάλυβα σε υψικαμίους (Barca et al., 2012).

1.9.4. Επιφανειακή κατακρήμνιση (surface precipitation)

Η κατακρήμνιση φωσφορικών ανιόντων με κατιόντα (π.χ. Ca , Mg , Fe , Al , Zn) που εκλύονται από το προσροφητικό υλικό μπορεί να λάβει χώρα είτε στην επιφάνειά του είτε στην υγρή φάση (**Εικόνα 1-12β**). Η επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε έναν πεπερασμένο όγκο (finite volume) της υγρής φάσης πλησίον της επιφάνειας ενός γεωροφητή, όταν η υγρή φάση είναι υπερκορεσμένη με κατιόντα και φωσφορικά ανιόντα προς σχηματισμό του αντίστοιχου συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας (Loganathan et al., 2014). Ο μηχανισμός αυτός εξελίσσεται σε δύο διαδοχικές φάσεις: α) διαλυτοποίηση των μεταλλικών οξειδίων (CaO , MgO , Al_2O_3) της επιφάνειας του υλικού με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του αντίστοιχου κατιόντος και υδροξυλίων (OH^-) στην υγρή φάση προκαλώντας αύξηση του pH (π.χ. $CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$), και β) αντίδραση των κατιόντων με τα φωσφορικά ανιόντα προς σχηματισμό και κατακρήμνιση συμπλόκων, όπως ο απατίτης, ως εξής : $5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH) \downarrow$. (Barca et al., 2012).

Ο σχηματισμός κατακρημνισμένων κρυστάλλων φωσφορικών ενώσεων του Ca, Mg, Al και Fe στην επιφάνεια προσροφητικών υλικών έχει επιβεβαιωθεί από in-situ αναλύσεις SEM-EDS και EPMA (Loganathan et al., 2014; Stocker & Ellersdorfer, 2022; Wang et al., 2016a). Στην περίπτωση φυσικών ζεόλιθων που τροποποιήθηκαν με διαλύματα CaCl_2 ή Ca(OH)_2 , οι παραπάνω αναλυτικές τεχνικές, μετά από πειράματα προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα και πραγματικά απόβλητα, υπέδειξαν τις ορυκτές φάσεις του μπρουσίτη (brushite: $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και του απατίτη κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια των ζεολιθικών κόκκων (Mitrogiannis et al., 2022; Mitrogiannis et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2018; Stocker & Ellersdorfer, 2022).

1.9.5. Ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle diffusion)

Η προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων από την υγρή φάση σε ένα πορώδες υλικό ή στην οργανική ουσία και στα μεταλλικά (υδρο)οξείδια του εδάφους και των ιζημάτων εκδηλώνεται σε μία ταχεία και μία αργή φάση. Αρχικά, παρατηρείται ταχεία μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην υγρή φάση, που οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Coulomb) μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας του στερεού υλικού και των ανιόντων (Loganathan et al., 2014; Makris et al., 2004). Στη συνέχεια, η απομάκρυνση των φωσφορικών γίνεται όλο και πιο αργή με το χρόνο, γεγονός που οφείλεται στο μηχανισμό της εσωτερικής διάχυσης των φωσφορικών στην πορώδη δομή του προσροφητή (**Εικόνα 1-10β**) (Loganathan et al., 2014; Makris et al., 2004). Η αργή προσέγγιση της κατάστασης ισορροπίας σε ένα σύστημα προσρόφησης μπορεί να διαρκέσει από ημέρες έως εβδομάδες και αποτελεί ένδειξη του παραπάνω μηχανισμού (Makris et al., 2004). Επίσης, η ακινητοποίηση των φωσφορικών στους μικροπόρους ενός υλικού μπορεί να αυξήσει την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) που απαιτείται για την εκρόφησή τους και υποδηλώνει τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα της προσροφημένης φάσης των φωσφορικών (Makris et al., 2004). Επομένως, οι περιορισμοί της διάχυσης επηρεάζουν τον ρυθμό τόσο της προσρόφησης όσο και της εκρόφησης (Makris et al., 2004).

1.10. Εκρόφηση φωσφορικών ανιόντων

Η αντίστροφη διεργασία της προσρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (desorption) και αφορά γενικά την μεταφορά μιας ακινητοποιημένης ουσίας από τη στερεή επιφάνεια στην υγρή

φάση. Όσον αφορά τα φωσφορικά, η εκρόφηση δύναται να πραγματοποιηθεί για τους εξής λόγους (Hedley et al., 1982; Kumar et al., 2019): α) ανάκτηση των προσροφημένων φωσφορικών από το στερεό υλικό στο διάλυμα ακολουθούμενη από κατακρήμιση με ενώσεις Ca^{2+} , Mg^{2+} ή NH_4^+ , β) αναπλήρωση των ενεργών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή με σκοπό την αναγέννηση και επαναχρησιμοποίησή του σε διεργασία προσρόφησης, και γ) προσδιορισμό των μηχανισμών ρόφησης πραγματοποιώντας μεθόδους διαδοχικής εκρόφησης και κλασμάτωσης (fractionation).

Γενικά, ένα προσροφητικό υλικό θεωρείται κατάλληλο για απομάκρυνση φωσφορικών όχι μόνο όταν παρουσιάζει υψηλή ροφητική ικανότητα και ικανοποιητική σχέση κόστους-απόδοσης, αλλά επίσης όταν τα προσροφημένα φωσφορικά μπορούν να εκροφηθούν εύκολα και το υλικό μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές (Loganathan et al., 2014). Ωστόσο, εάν ο σκοπός είναι η άμεση χρήση ενός χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλικού προσροφητή (π.χ. ορυκτά) ως εδαφοβελτιωτικό υλικό μετά την ανάκτηση φωσφορικών από ένα υγρό απόβλητο, η εκρόφηση των φωσφορικών και η αναγέννηση του υλικού δεν είναι αναγκαίες, πόσο μάλλον όταν το υλικό δεν έχει προσροφήσει άλλους ρύπους σε σημαντικές συγκεντρώσεις (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Μάλιστα, εδαφοβελτιωτικά υλικά που περιέχουν τα δισθενή κατιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} έχουν προταθεί για μείωση των κινδύνων υποβάθμισης της εδαφικής δομής και σταθερότητας (διασπορά των εδαφικών σωματιδίων, χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα και ανεπαρκής αερισμός των εδαφών), λόγω αλάτωσης των εδαφών από τη χρόνια άρδευση με υγρά απόβλητα πλούσια σε μονοσθενή κατιόντα (Na^+ και K^+) (Barbera et al., 2013; Liang et al., 2021).

Ως μέσα εκρόφησης χρησιμοποιούνται διαλύματα αλάτων, οξέων και βάσεων ανάλογα με την εκροφητική αποδοτικότητα του κάθε αντιδραστηρίου και τον προσροφητή. Η επιλογή του εκχυλιστικού διαλύματος εξαρτάται από τον μηχανισμό ρόφησης των φωσφορικών και την αντιστρεψιμότητά του, την πιθανή καταστροφή που επιφέρει στο στερεό υλικό, το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος από τη χρήση του διαλύματος (Bacelo et al., 2020).

Διαλύματα χλωριούχων και θειικών αλάτων χαμηλού κόστους, όπως NaCl , KCl ή Na_2SO_4 , σε συγκεντρώσεις συνήθως $> 1 \text{ mol/L}$, είναι ικανά να εκροφήσουν φωσφορικά, που έχουν ακινητοποιηθεί μόνο με ασθενείς δεσμούς μέσω μηχανισμών μη-ειδικής ρόφησης, όπως ιοντο-ανταλλαγή ή συμπλοκοποίηση εξωτερικής σφαίρας (Loganathan et al., 2014). Επομένως, η εκροφητική ικανότητα των αλατούχων διαλυμάτων οφείλεται σε ανταλλαγή

μεταξύ των εκάστοτε ανιόντων τους (π.χ. Cl^-) και των προσροφημένων φωσφορικών (Bacelo et al., 2020). Σε περίπτωση που τα παραπάνω διαλύματα έκπλυσης, εμπλουτισμένα σε φωσφορικά, πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για άρδευση και λίπανση καλλιεργειών, τότε υπάρχει κίνδυνος αρνητικών επιπτώσεων στο έδαφος λόγω της υψηλής αλατότητας (salinity) των διαλυμάτων (Loganathan et al., 2014).

Από την άλλη πλευρά, διαλύματα βάσεων και οξέων μπορούν να εκροφήσουν φωσφορικά που προσροφήθηκαν τόσο με ειδικό όσο και μη-ειδικό τρόπο. Η εκροφητική ικανότητα των βάσεων και των οξέων οφείλεται στο γεγονός ότι σε τιμές pH μικρότερες του 3-4 και μεγαλύτερες του 9-10, η προσρόφηση των φωσφορικών μειώνεται σημαντικά. Συγκεκριμένα, σε $\text{pH} < 3-4$ τα φωσφορικά απαντώνται κυρίως με την ελάχιστα προσροφήσιμη, μη ιονισμένη μορφή του H_3PO_4 ($\text{pK}_1 = 2.2$), ενώ σε $\text{pH} > 9-10$ τόσο η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των προσροφητικών υλικών ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) όσο και ο ανταγωνισμός από την αυξημένη συγκέντρωση των υδροξυλίων (OH^-) στο διάλυμα καθιστούν μη ευνοϊκή τη ρόφηση των αρνητικά φορτισμένων φωσφορικών ανιόντων (HPO_4^{2-} με $\text{pK}_2 = 7.2$ και PO_4^{3-} με $\text{pK}_3 = 12.7$).

Εάν τα φωσφορικά έχουν προσροφηθεί μέσω του μηχανισμού της επιφανειακής κατακρήμνισης (precipitation) ως αποτέλεσμα συμπλοκοποίησης με ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} , που βρίσκονται είτε στην επιφάνεια του στερεού υλικού είτε στην υγρή φάση, τότε διαλύματα βάσεων (NaOH , KOH) με υψηλό pH δεν είναι ικανά να τα εκροφήσουν, κάτι το οποίο αποτελεί ένδειξη για το μηχανισμό προσρόφησης (Loganathan et al., 2014). Στην προκειμένη περίπτωση, τα σύμπλοκα Ca-P και Mg-P μπορούν να διαλυτοποιηθούν μόνο με ανόργανα οξέα όπως 0.1-1 mol/L HCl (Hedley et al., 1982). Από την άλλη, οι βάσεις, χρησιμοποιούμενες συνήθως σε συγκεντρώσεις 0.1-1mol/L, είναι κατάλληλες για εκρόφηση φωσφορικών από οξείδια και υδροξείδια μετάλλων ή άλλα υλικά όπως υβριδικές ιοντο-ανταλλακτικές ρητίνες, ενεργός άνθρακας ή βιοεξανθράκωμα στα οποία έχουν ενσωματωθεί οξείδια Fe ή Al (Bacelo et al., 2020; Guan et al., 2020; Loganathan et al., 2014).

Το μειονέκτημα της χρήσης οξέων και βάσεων σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι η πρόκληση διάβρωσης ή αλλαγών στη δομή κάποιων προσροφητικών υλικών, όπως αργιλοπυριτικά ορυκτά, ανθρακικό ασβέστιο ή μαγνήσιο, οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, λόγω διαλυτοποίησης κατιόντων Si, Al, Fe, La, Mg ή Ca, περιορίζοντας έτσι τη δυνατότητα

αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του προσροφητή (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014).

1.11. Ανασκόπηση βιβλιογραφίας για προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων

Το αυξανόμενο επιστημονικό ενδιαφέρον για την προσρόφηση φωσφόρου (P) κυρίως από υδατικά διαλύματα και λιγότερο από πραγματικά υγρά απόβλητα αντανακλάται σε πρόσφατα άρθρα ανασκόπησης (Bacelo et al., 2020; Kumar et al., 2019; Loganathan et al., 2014). Σε ερευνητικό επίπεδο, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα ανόργανα και οργανικά προσροφητικά υλικά όπως οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι, ανθρακικά (carbonate) και τροποποιημένα αργιλικά (clay) ορυκτά, τροποποιημένοι ενεργοί άνθρακες και βιοεξανθρακώματα (biochars), ιοντο-ανταλλακτικές ρητίνες (resins), υπολείμματα βιομάζας και βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως ιπτάμενη τέφρα (fly ash), ερυθρά ιλύς (red mud) βωξίτη και σκωρίες υψικαμίνων χάλυβα (steel slag) (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Κάποιες από αυτές τις κατηγορίες υλικών παρουσιάζονται αναλυτικότερα στις επόμενες ενότητες.

Τα παραπάνω υλικά παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από λειτουργική, οικονομική και περιβαλλοντική άποψη. Γενικά, τα οξείδια μετάλλων και οι ζεόλιθοι προτιμώνται για την απομάκρυνση πολικών και ιδίως ιοντικών ρύπων, καθώς χαρακτηρίζονται από ισχυρά υδρόφιλες επιφάνειες, ενώ οι μη τροποποιημένοι ενεργοί άνθρακες είναι καταλληλότεροι για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ενώσεων (Worch, 2012). Από την άλλη, οι μη πολικές (nonpolar) και πολικές (polar) πολυμερείς ρητίνες, χρησιμοποιούνται σε στήλες ιοντο-ανταλλαγής για προσρόφηση κατιόντων ή ανιόντων ανάλογα με τη φύση κάθε ρητίνης (Worch, 2012).

Το κενό στη διεθνή βιβλιογραφία αφορά τον περιορισμένο αριθμό μελετών που έχουν διερευνήσει (α) την προσρόφηση P από πραγματικά απόβλητα, στα οποία συνυπάρχουν ανταγωνιστικά ανιόντα και οργανική ουσία, (β) την κλασμάτωση (fractionation) και φυτοδιαθεσιμότητα (plant availability) του προσροφημένου P, και (γ) την ταυτόχρονη προσρόφηση κατιονικών θρεπτικών στοιχείων όπως το κάλιο (K^+) και το αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+). Στην περίπτωση του καλίου παρατηρείται αρκετά μικρό ενδιαφέρον ανάκτησης από διάφορα απόβλητα (Larsen et al., 2021b) επειδή πρόκειται για μη τοξικό στοιχείο για το χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον (Guaya et al., 2015), παραβλέποντας όμως το γεγονός ότι

αποτελεί ένα από τα τρία σημαντικότερα θρεπτικά μακροστοιχεία (N, P, K) των φυτών και ότι η παγκόσμια παραγωγή καλιούχων λιπασμάτων εξαρτάται από ορυκτούς πόρους που συγκεντρώνονται σε λίγες χώρες (Manning, 2015; Samantray et al., 2022).

Επιπλέον, είναι λίγες οι μελέτες που αναφέρονται στην πιθανή χρήση χαμηλού κόστους ορυκτών υλικών ως εφάπαξ προσροφητές (one-time adsorbent) θρεπτικών στοιχείων και στη συνέχεια ως εδαφοβελτιωτικά υλικά με ευνοϊκές φυσικοχημικές ιδιότητες για τα καλλιεργούμενα εδάφη. Η πλειοψηφία των μελετών στοχεύει στην αναγέννηση και επαναλαμβανόμενη χρήση των προσροφητών μέσω ανάκτησης του P στο διάλυμα εκρόφησης. Μία ακόμα παράμετρος που δεν έχει ληφθεί υπόψη σε πειράματα με πραγματικά απόβλητα είναι η διάκριση μεταξύ πραγματικής (real) και φαινομενικής (apparent) προσροφημένης ποσότητας P ανά γραμμάριο υλικού (Mitrogiannis et al., 2018). Τα δύο μεγέθη δεν ταυτίζονται πάντα λόγω ενδεχόμενης κατακρήμνισης των φωσφορικών ανιόντων στην υγρή φάση (Lin et al., 2014; Wan et al., 2017) ή αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής ουσίας των αποβλήτων, των μεταλλικών οξειδίων της επιφάνειας των προσροφητών και των φωσφορικών ανιόντων (Kreller et al., 2003; Lei et al., 2018; Sindelar et al., 2015).

1.11.1. Οξείδια και υδροξείδια μετάλλων

Τα συνθετικά οξείδια και υδροξείδια δισθενών, τρισθενών και πολυσθενών μετάλλων (Al, Ca, Ce, Fe, La, Mg, Mn, Ti, Zn and Zr) θεωρούνται οι πιο αποδοτικοί προσροφητές οξυανιόντων (π.χ. φωσφορικά, αρσενικά και αρσενικόδη) με σχετικά ταχεία κινητική προσρόφησης που κυμαίνεται από μερικές ώρες έως λίγες ημέρες (Bacelo et al., 2020). Ιδιαίτερα, οι σπάνιες γαίες Λανθάνιο (La) και Δημήτριο (Ce) παρουσιάζουν πολύ ισχυρή συγγένεια (affinity) για τα φωσφορικά ανιόντα (Bacelo et al., 2020; Xie et al., 2014a), αλλά και υψηλότερο κόστος αγοράς σε σχέση με τα ανόργανα άλατα Al, Fe, Ca και Mg. Αυτά που έχουν μελετηθεί περισσότερο για την απομάκρυνση φωσφορικών είναι τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, για τα οποία αναφέρονται τιμές ειδικής επιφάνειας της τάξης των 200-300 m²/g (Loganathan et al., 2014). Τα οξείδια και υδροξείδια του Fe εμφανίζονται ευρέως σε εδάφη και ιζήματα ως επιστρώσεις (coatings) φυλλοπυριτικών ή αργιλοπυριτικών ορυκτών (Borgnino et al., 2009), με τη μορφή του γκαϊτίτη (α-FeOOH), του ακαγανειΐτη (β-FeOOH), του λεπιδοκροκίτη (γ-FeOOH), του αιματίτη

(Fe₂O₃) και του μαγνητίτη (Fe₃O₄), ενώ του Al με τη μορφή του γιββόσιτη [Al(OH)₃], του βοεμίτη [AlO(OH)], του μπαγιερίτη [Al(OH)₃] και της ενεργής αλουμίνιας (Al₂O₃) (Loganathan et al., 2014).

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυμεταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων (π.χ. Fe-Mn, Zr-Fe, Ce-Zr, Zn-Fe-Zr, Ca-Zn-Fe-Zr, Mg(OH)₂/ZrO₂) αποσκοπεί σε συνεργιστικά αποτελέσματα όπως αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, του σημείου μηδενικού φορτίου (π.χ. το MnO₂ έχει χαμηλό pH_{pzc} = 4.7) και της ειδικής επιφάνειας (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Τα οξείδια και υδροξείδια των μετάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές μελέτες σε άμορφη ή κρυσταλλική μορφή με πολύ καλά αποτελέσματα. Η άμορφη κατάσταση προτιμάται επειδή η διαδικασία σύνθεσης του υλικού είναι πιο απλή, η ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη και περιέχουν περισσότερα υδροξυλία (Bacelo et al., 2020).

Το βασικό μειονέκτημα των μεταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων είναι το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων τους (μm ή nm) και η αδυναμία διαχωρισμού τους από την υγρή φάση μέσω βαρυτικής κατακρήμνισης, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή τους σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες προσρόφησης και απαιτεί φυγοκέντρηση για το διαχωρισμό τους (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Για το ξεπέραςμα αυτού του προβλήματος έχει προταθεί η σύνθεση δυαδικών (binary) ή πολυμεταλλικών οξειδίων/υδροξειδίων με μαγνητικές ιδιότητες, περιέχοντας μαγνητίτη (Fe₃O₄), ή η ενσωμάτωση των μεταλλικών οξειδίων/υδροξειδίων σε κοκκώδη υλικά όπως ενεργός άνθρακας ή πολυμερείς ρητίνες (Bacelo et al., 2020; Braun et al., 2019; Guan et al., 2020; Loganathan et al., 2014; Sendrowski & Boyer, 2013).

Οι μηχανισμοί προσρόφησης των φωσφορικών στα οξείδια και υδροξείδια μετάλλων περιλαμβάνουν: α) την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του οξυανιόντος και των πρωτονιωμένων υδροξυλίων (M-OH₂⁺---H₂PO₄⁻) όταν το pH της υγρής φάσης είναι μικρότερο του pH_{pzc} του υλικού, και β) την ανταλλαγή προσδετών (ligand exchange) που οδηγεί στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των φωσφορικών και του μεταλλικού κατιόντος, δηλαδή στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (Bacelo et al., 2020; Kumar et al., 2014). Οι δεσμοί αυτοί μπορεί να ενισχυθούν από δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδρογόνων (H) και των οξυγόνων (O) των φωσφορικών και των οξειδίων των μετάλλων (Bacelo et al., 2020). Εξαιτίας του επικρατέστερου μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών, η προσροφητική ικανότητα αυτών των υλικών δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία

νιτρικών (NO_3^-), θειικών (SO_4^{2-}) και χλωριόντων (Cl^-), τα οποία προσροφώνται με μη ειδικό τρόπο σχηματίζοντας σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας (Kumar et al., 2014; Loganathan et al., 2014). Αντίθετα, τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) επιδρούν ανταγωνιστικά στη ρόφηση των φωσφορικών επειδή καταλαμβάνουν θέσεις ρόφησης στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών και σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (Bacelo et al., 2020; Kumar et al., 2014).

1.11.2. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά ηφαιστειογενούς προέλευσης που ανήκουν στην κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών όπως οι άστριοι $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (αλβίτης), KAlSi_3O_8 (ορθόκλαστο) και $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ανορθίτης) (Malamis & Katsou, 2013; Samantray et al., 2022). Ο γενικός χημικός τύπος για τους ζεόλιθους είναι $(\text{Me}^{2+}\text{Me}^+) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, όπου Me^{2+} και Me^+ είναι δισθενή και μονοσθενή κατιόντα, αντίστοιχα (Worch, 2012). Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από μεσοπορώδη και μικροπορώδη δομή, σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (30-45 m^2/g), υδρόφιλη ή υδρόφοβη επιφάνεια ανάλογα με τον λόγο Si/Al , μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (0.64-2.29 meq/g) και συγκράτησης νερού, καθώς και ικανότητα επιλεκτικής προσρόφησης ιοντικών και πολικών ενώσεων (Garcia-Basabe et al., 2010; Perraki et al., 2003; Wang & Peng, 2010; Worch, 2012).

Η δομική μονάδα του τρισδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος των ζεόλιθων είναι τα τετράεδρα του πυριτίου (SiO_4)⁴⁻ και του αργιλίου (AlO_4)⁵⁻ που συνδέονται μεταξύ τους με μια κοινή κορυφή οξυγόνου σε δεσμούς Si-O-Si ή Si-O-Al, σχηματίζοντας πολυγωνικούς δακτυλίου (rings) και ένα δίκτυο διασυνδεόμενων διαύλων (channels) (Barrer et al., 1967; Diaz & Mayoral, 2011). Το μήκος του δεσμού T-O (όπου T = Si ή Al) κυμαίνεται μεταξύ 1.58 και 1.78 Å (Diaz & Mayoral, 2011). Η μερική υποκατάσταση του Si^{4+} από το Al^{3+} στα τετράεδρα του πλέγματος δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου που εξισορροπείται από την παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων (κυρίως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) και μορίων νερού (H_2O) στους πολυγωνικούς διαύλους (Gómez-Hortigüela et al., 2014; Perraki et al., 2003; Worch, 2012). Ο σχηματισμός μιας πληθώρας ζεολιθικών δομών με καθορισμένο πορώδες και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες καθιστά τους ζεόλιθους ένα από τα σημαντικότερα υλικά σε βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές ως μοριακά κόσκινα, ιοντο-ανταλλάκτες, αποξηραντές, πρόσθετα ζωοτροφών, βελτιωτικά εδάφους, προσροφητές

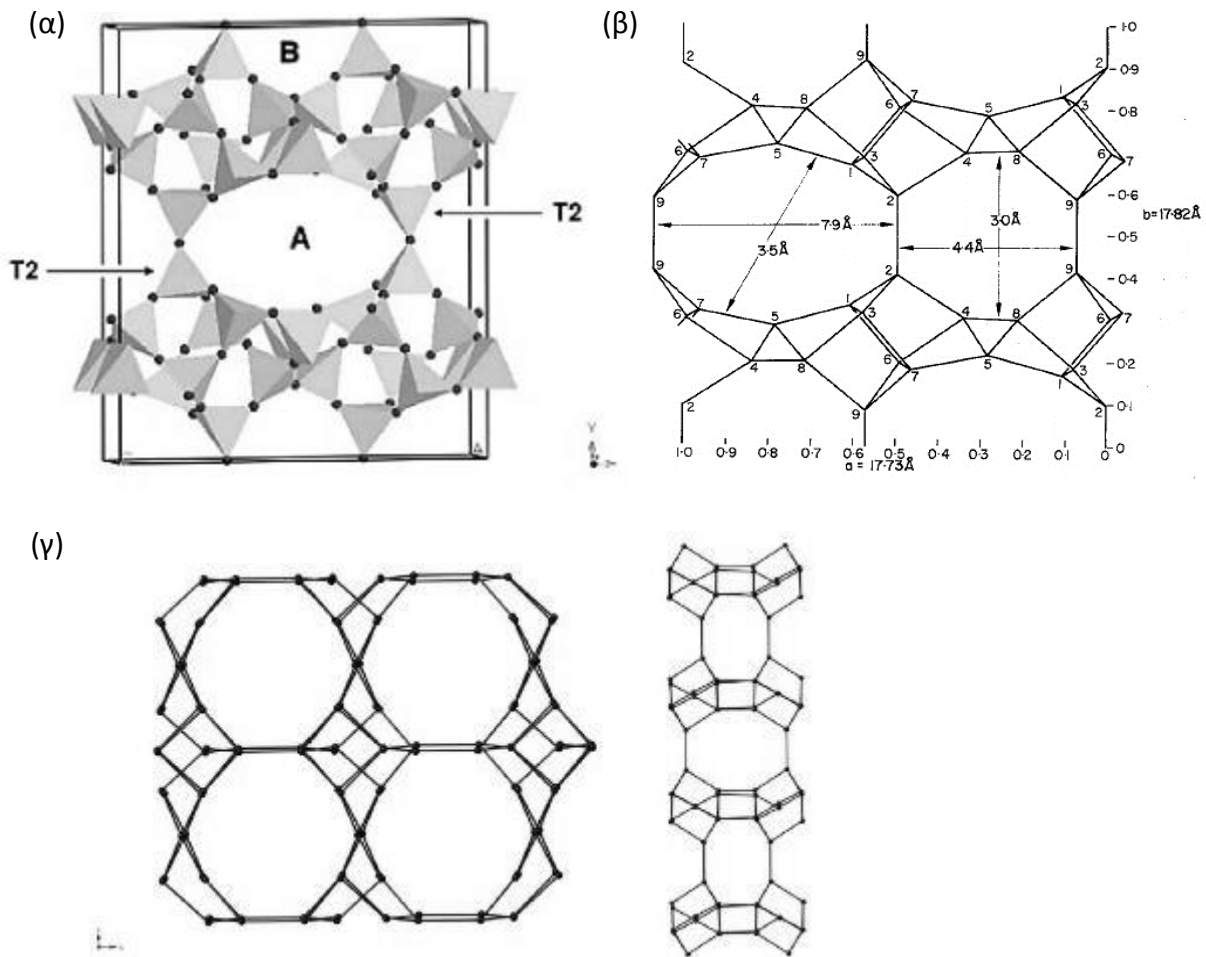
πετροχημικών προϊόντων, βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών ισοτόπων ή φορείς ενεργών μετάλλων (Pt, Pd, Ag ή Cu) σε ετερογενείς καταλύτες (Díaz & Mayoral, 2011; Gómez-Hortigüela et al., 2014).

Οι πιο κοινοί φυσικοί ζεόλιθοι είναι ο μορδενίτης, ο φιλλιψίτης, ο χαβαζίτης, ο ανάλκιμος, ο λωμοντίτης, ο χοϊλανδίτης (heulandite), ο κλινοπτιλόλιθος (clinoptilolite) και ο στιλβίτης (stilbite) (Wang & Peng, 2010). Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ο πιο άφθονος ζεόλιθος σε παγκόσμιο επίπεδο και αποτελεί ισότυπο (isotypic) ορυκτό του χοϊλανδίτη, καθώς τα δύο ορυκτά έχουν ίδια κρυσταλλική δομή (πλέγμα τύπου HEU) αλλά διαφορετική χημική σύσταση (García-Basabe et al., 2010). Οι οκταγωνικοί και δεκαγωνικοί διάυλοι των τετραέδρων Si και Al στον χοϊλανδίτη και στον κλινοπτιλόλιθο παρουσιάζουν άνοιγμα διαστάσεων 3.0×4.4 και 3.5×7.9 Å (**Εικόνα 1-13α** και **β**), αντίστοιχα (Barrer et al., 1967), ενώ στον στιλβίτη (πλέγμα τύπου STI) (**Εικόνα 1-13γ**) οι διαστάσεις είναι 2.7×5.6 και 4.9×6.1 Å, αντίστοιχα (Gómez-Hortigüela et al., 2014).

Ο γραμμομοριακός λόγος Si/Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη θερμική και χημική σταθερότητα (αντοχή) ενός ζεόλιθου (García-Basabe et al., 2010). Για παράδειγμα, ζεόλιθοι πλούσιοι σε Si (μεγαλύτερος λόγος Si/Al) είναι πιο σταθεροί σε υψηλές θερμοκρασίες (Díaz & Mayoral, 2011). Οι ζεόλιθοι της ομάδας του χοϊλανδίτη έχουν αναλογία Si/Al μεταξύ 3 και 5 (Perraki et al., 2003). Στον χοϊλανδίτη με χημικό τύπο $(\text{Na,K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, η αναλογία Si/Al είναι μικρότερη του 4, ενώ στον κλινοπτιλόλιθο (clinoptilolite) με χημικό τύπο $(\text{Na,K})_6\text{Al}_6(\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, ο λόγος Si/Al είναι > 4 . Μολονότι οι δύο παραπάνω ζεόλιθοι ανήκουν στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω της διαφοράς στην αναλογία Si/Al (Perraki et al., 2003). Ενώ ο κλινοπτιλόλιθος παραμένει σταθερός σε θερμοκρασίες πάνω από 450 °C, η δομή του χοϊλανδίτη καταρρέει ακόμα και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 450 °C (Perraki et al., 2003).

Στους συνθετικούς ζεόλιθους που παράγονται μέσω αλκαλικής, υδροθερμικής επεξεργασίας αργιλοπυριτικών βιομηχανικών παραπροϊόντων (π.χ. ιπτάμενη τέφρα, σκωρία χάλυβα, τέφρα πετρελαϊκού σχιστόλιθου) (Lee et al., 2017) ή μέσω χημικών αντιδραστηρίων Si και Al, η αναλογία $n = \text{Si}/\text{Al}$ ποικίλει, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τους ζεόλιθους τύπου A ($n = 1.5-2.5$), X ($n = 2.2-3.0$) και Y ($n = 3.0-6.0$) (Worch, 2012). Για παράδειγμα, για τη σύνθεση ζεόλιθου, ως πηγή πυριτίου, αργιλίου, καλίου και νατρίου έχουν χρησιμοποιηθεί

οργανικές και ανόργανες ενώσεις όπως $(C_2H_5O)_4Si$ (τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο), $Al(NO_3)_3$, KNO_3 και $NaOH$ (Bhardwaj et al., 2012).



Εικόνα 1-13. Σχηματική απεικόνιση δεκαμελών και οκταμελών δακτυλίων (rings) που αποτελούνται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 στο κρυσταλλικό πλέγμα (α-β) του κλινοπιλόλιθου (Barrer et al., 1967; Garcia-Basabe et al., 2010) και (γ) του σιλβίτη (Gómez-Hortigüela et al., 2014).

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικά υλικά με ευεργετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και συγκράτησης νερού, βελτίωση του αερισμού του εδάφους και μείωση της απώλειας του αμμωνιακού αζώτου λόγω έκπλυσης, επιφανειακής απορροής ή πτητικοποίησης της αμμωνίας (NH_3) μετά την εφαρμογή λιπασμάτων (Dubey & Mailaralli, 2019; Latifah et al., 2017). Η ακινητοποίηση του NH_4-N μέσω ιοντο-ανταλλαγής και προσρόφησης στην πορώδη δομή των ζεόλιθων παρεμποδίζει και επιβραδύνει τη μετατροπή του σε νιτρικό άζωτο (NO_3^-) μέσω των νιτροποιητικών βακτηρίων του εδάφους (Latifah et al., 2017).

Ωστόσο, για την προσρόφηση φωσφορικών και γενικά ανιόντων απαιτείται τροποποίηση της επιφάνειας ενός ζεόλιθου μέσω χημικής επεξεργασίας με σκοπό την αύξηση του σημείου μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου (pH_{pzc}) (Bacelo et al., 2020). Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί άλατα (συνήθως ανόργανα) πολυσθενών μεταλλικών κατιόντων (Zr^{4+} , Ti^{4+} , La^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) (Alshameri et al., 2014; Bacelo et al., 2020; Yang et al., 2015) ή οργανικές, κατιονικές επιφανειοδραστικές (τασιενεργές) ενώσεις (surfactants) όπως HDTMA [$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$] και DODMA [$(CH_3(CH_2)_{17})_2N(Br)(CH_3)_2$] (Bhardwaj et al., 2012; Bhardwaj et al., 2014) (**Πίνακας 1-3**).

Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με τασιενεργές ενώσεις εξαρτάται από την προσροφήσή τους στον γεωροφητή, η οποία μπορεί να είναι μονοστρωματική (monolayer) ή διστρωματική (bilayer), με αποτέλεσμα την κατακόρυφη διάταξη τασιενεργών κατιόντων στην επιφάνεια και την προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων μέσω ηλεκτροστατικής έλξης ή δυνάμεων van der Waals (Bhardwaj et al., 2012; Bhardwaj et al., 2014). Παρόλα αυτά, η παραπάνω επεξεργασία φαίνεται να είναι σχετικά ακριβή εάν ληφθεί υπόψη η χρήση αιθανόλης μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:1 για την καλύτερη διάλυση της επιφανειοδραστικής ένωσης σε συγκεντρώσεις 0.25-1 g/L (Bhardwaj et al., 2014).

Από την άλλη πλευρά, τα χημικά αντιδραστήρια που περιέχουν ζιρκόνιο (Zr^{4+}) (Huang et al., 2015; Yang et al., 2015), τιτάνιο (π.χ. η ένωση tetrabutyl titanate: $C_4H_{10}OTi$) (Alshameri et al., 2014) ή σπάνιες γαίες όπως το λανθάνιο (La^{3+}) και το δημήτριο (Ce^{3+}), που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μεταλλικών οξειδίων ή την τροποποίηση ενεργού άνθρακα, βιοεξανθρακωμάτων (biochar), ζεόλιθου και μπεντονίτη (Bacelo et al., 2020), είναι πολύ υψηλότερου κόστους από εκείνα του Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} και Al^{3+} (**Πίνακας 1-6**).

1.11.3. Αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά

Όπως οι ζεόλιθοι, έτσι και τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά (clay minerals) χαρακτηρίζονται από αρνητικό επιφανειακό φορτίο λόγω της ισόμορφης υποκατάστασης του πυριτίου (Si^{4+}) από το αργίλιο (Al^{3+}) που λαμβάνει χώρα στα τετράεδρα του πυριτίου (SiO_4)⁴⁻ του κρυσταλλικού πλέγματος (Malamis & Katsou, 2013) και εμποδίζει την έλξη ανιόντων (Borgnino et al., 2010). Επιπλέον, οι σχετικά σταθερές πυριτικές ομάδες (-Si-O-Si-, siloxane groups) που εντοπίζονται στις επιφάνειες των βασικών δικτυωτών επιπέδων (basal surfaces) των αργιλικών ορυκτών δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα φωσφορικά μέσω της

ανταλλαγής προσδετών (ligand exchange) (Borgnino et al., 2010). Επομένως, φυλλοπυριτικά ορυκτά όπως ο βερμικουλίτης και ο μοντμοριλλονίτης, ή πετρώματα που περιέχουν φυλλοπυριτικά ορυκτά όπως ο μπεντονίτης, παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (π.χ. 1.12 meq/g) (Huang et al., 2014b). Ωστόσο, για την προσρόφηση ανιονικών ενώσεων, όπως τα φωσφορικά, απαιτείται χημική τροποποίηση της επιφάνειας αυτών των υλικών (Bacelo et al., 2020; Borgnino et al., 2010; do Nascimento & Masini, 2022).

Οι περισσότερες μελέτες προσρόφησης P σε αργιλικά ορυκτά αφορούν μπετονίτη (μοντμοριλλονίτη) (Borgnino et al., 2009; Borgnino et al., 2010; Zamparas et al., 2013; Zamparas et al., 2012), βερμικουλίτη (do Nascimento & Masini, 2022; Huang et al., 2014b) και παλυγορσκήτη (ατταπουλγίτη) (Kong et al., 2018; Yin et al., 2018a), που τροποποιήθηκαν με ανόργανα μεταλλικά άλατα ή τασιενεργές ενώσεις όπως οι ζεόλιθοι (Bacelo et al., 2020). Για παράδειγμα, ο τροποποιημένος με λανθάνιο, εμπορικός μπεντονίτης Phoslock® (La-modified bentonite) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την βελτίωση της κατάστασης ευτροφικών λιμνών (Haghsresht et al., 2009; Spears et al., 2016).

Μία άλλη μέθοδος τροποποίησης είναι η θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600-700 °C, γνωστή και ως πύρωση (calcination), η οποία έχει εφαρμοστεί σε ασβεστόχο ατταπουλγίτη (Kong et al., 2018; Yin et al., 2016; Yin & Kong, 2014; Yin et al., 2018a; Yin et al., 2017; Yin et al., 2018b), ασβεστόχο σηπιόλιθο (Yin et al., 2013), δολομίτη (Karaca et al., 2006) και διατομίτη (Xie et al., 2013). Σκοπός ήταν ο μετασχηματισμός του ασβεστίτη ή του δολομίτη σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και μαγνησίου (MgO), ή η αφυδάτωση (dehydration) και απο-υδροξυλίωση (dehydroxylation) του κρυσταλλικού πλέγματος του παλυγορσκήτη.

Ανθρακικά ορυκτά (carbonate minerals) όπως ο ασβεστίτης (CaCO₃), ο αραγωνίτης (CaCO₃) και ο δολομίτης [CaMg(CO₃)₂], απαντώνται ευρέως στο εδαφικό περιβάλλον και έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα προσρόφησης (**Πίνακας 1-3**). Ωστόσο, χαρακτηρίζονται από μικρότερη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με τους ζεόλιθους, τον ατταπουλγίτη, τον μπετονίτη ή φυλλοπυριτικά ορυκτά (**Πίνακας 1-3**). Ενδεικτικά, αναφέρονται τιμές 0.15 m²/g για ακατέργαστο δολομιτικό ασβεστόλιθο (Mangwandi et al., 2014), 0.14 m²/g για πυρωμένο δολομίτη (Karaca et al., 2006), 0.35-5.65 m²/g για συνθετικό ή αναλυτικού βαθμού καθαρότητα ασβεστίτη (Burton & Walter, 1990; House & Donaldson, 1986), 2.48 m²/g για συνθετικό αραγωνίτη (Burton & Walter, 1990) και 7.5 m²/g για βιογενή (biogenic) αραγωνίτη από οστά σουπιάς (cuttlebone: *Sepia officinalis*) (Reinares-Fisac et al., 2017).

Κάποιοι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση της παρουσίας των φωσφορικών ανιόντων (ως NaH_2PO_4) στην ανάπτυξη κρυσταλλικών φύτρων (seed crystals) αραγωνίτη σε υπέρκορα διαλύματα CaCl_2 και NaHCO_3 (σε pH 7.38 και θερμοκρασία 37 °C), καθώς και την προσρόφηση των φωσφορικών στον ίδιο αραγωνίτη σε συγκεντρώσεις 2.5-10 $\mu\text{mol/L}$ και ιοντική ισχύ 0.01-0.15 mmol/L NaCl (Tadier et al., 2017). Σε άλλη μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν φυσικοί κρύσταλλοι, οπτικά καθαρού, αραγωνίτη και ασβεστίτη σε υδροθερμικά πειράματα με διάλυμα 2 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, pH 7.8, θερμοκρασία 200 °C και διάρκεια 2 μήνες, με σκοπό το μετασχηματισμό τους σε ψευδόμορφα (pseudomorphs) πολυκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη (Kasiortas et al., 2011). Οι αναλύσεις με φασματοσκοπία Raman, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS) και ηλεκτρονικό μικροαναλυτή (EPMA), έδειξαν έναν συνδυασμένο μηχανισμό διαλυτοποίησης του αραγωνίτη με απελευθέρωση ιόντων ασβεστίου στην υγρή φάση, και έπειτα κατακρήμνισης του υδροξυαπατίτη στη διεπιφάνεια των δύο κρυσταλλικών φάσεων (Kasiortas et al., 2011).

Για τον ασβεστίτη, τον μονοϋδρασβεστίτη ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και τον αραγωνίτη, αναφέρονται προσροφητικές ικανότητες 1.2-10 mg P/g σε υδατικά διαλύματα με pH 10, συγκέντρωση προσροφητή 2-5 g/L και σχετικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις P (έως 465 mg/L) (Bacelo et al., 2020). Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης είναι συνήθως η προσρόφηση σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις P και η κατακρήμνιση συμπλόκων Ca-P σε υψηλότερες, λόγω μερικής διαλυτοποίησης των ορυκτών φάσεων, και απελευθέρωσης ιόντων Ca στην υγρή φάση, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH σε αλκαλικές τιμές (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Γενικά, η διαλυτότητα του μονοϋδρασβεστίτη, ως μετασταθή (metastable) κρυσταλλική φάση, είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του αραγωνίτη και του ασβεστίτη, οδηγώντας σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυτού Ca, σε άνοδο του pH σε τιμές 8.4-8.8, και μετατροπή της μετασταθούς φάσης του μονοϋδρασβεστίτη κυρίως σε ασβεστίτη (Yagi & Fukushi, 2012). Ο μονοϋδρασβεστίτης είναι ένα σπάνιο ορυκτό, που έχει βρεθεί σε περιβάλλοντα υφάλμυρων λιμνών και θαλάσσιων υδάτων, ενώ μπορεί να συντεθεί εργαστηριακά μέσω κατακρήμνισης χρησιμοποιώντας συνθετικό θαλασσινό νερό (Yagi & Fukushi, 2012).

Στην περίπτωση κονιοποιημένου δολομιτικού ασβεστόλιθου (μεγέθους 50-100 μm) (Πίνακας 1-3) με ποσοστό ασβεστίτη 68%, δολομίτη 14% και περίκλαστου 9% (MgO), σύμφωνα με την ημιποσοτική ανάλυση των δεδομένων XRD, αναφέρεται πολύ υψηλή προσροφητική ικανότητα (377.8 mg P/g) σε υδατικό διάλυμα με συγκέντρωση προσροφητή

4 g/L και αρχικό pH 2, προφανώς λόγω της μεγάλης αρχικής συγκέντρωσης του P (2000 mg/L), που ευνοεί την κατακρήμνιση με το Ca και το Mg (Mangwandi et al., 2014). Άλλοι ερευνητές πρότειναν την διάσπαση του δολομίτη μέσω πύρωσης σε θερμοκρασία 350 °C (Karaca et al., 2006) ή 650-750 °C (Roques et al., 1991), με αποτέλεσμα τον επακόλουθο σχηματισμό ενός υλικού που περιέχει CaCO₃, CaO και MgO, και σκοπό την αυξημένη προσρόφηση ή κατακρήμνιση του P από υδατικά διαλύματα. Στοιχειομετρικές αναλύσεις των αντιδρώντων διαλυμάτων με βάση το γινόμενο διαλυτότητας (solubility product) του ασβεστίου και των φωσφορικών ανιόντων, και τον βαθμό κορεσμού (saturation) των διαλυμάτων (Yagi & Fukushi, 2012), αναλύσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) (Roques et al., 1991), υπέδειξαν ως πιθανό μηχανισμό προσρόφησης και κατακρήμνισης του P, τον σχηματισμό άμορφου φωσφορικού ασβεστίου [Ca₃(PO₄)₂·xH₂O] στην επιφάνεια συνθετικού μονοϋδρασβεστίτη (Yagi & Fukushi, 2012) ή πυρωμένου δολομίτη μεγέθους 0.5-2 mm (Roques et al., 1991).

Πίνακας 1-3. Ειδική επιφάνεια και σημείο μηδενικού φορτίου διαφόρων γεωλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση P.

Προσοφητής	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	pH _{pzc}	Αναφορά
Raw clinoptilolite (0.5-1.19 mm)	32.4	6.54	(Mitrogiannis et al., 2018)
0.25 M Ca(OH) ₂ treated zeolite (0.5-1.19 mm)	33.0	9.90	(Mitrogiannis et al., 2018)
Raw clinoptilolite (1.19-2 mm)	34.8	6.14	(Mitrogiannis et al., 2017)
0.25 M Ca(OH) ₂ treated zeolite (1.19-2 mm)	30.1	9.98	(Mitrogiannis et al., 2017)
0.1 M Ca(OH) ₂ treated zeolite (0.5-1 mm)	-	9.57	(Mitrogiannis et al., 2023a)
Raw Ca-bearing clinoptilolite	32.1	-	(Pesendorfer & Ellersdorfer, 2021)
Raw clinoptilolite/heulandite	14.3	-	(Lin et al., 2014)
MgCl ₂ treated clinoptilolite	29	-	(Huang et al., 2014a)
TiO ₂ /clinoptilolite composite (sol-gel process)	166.4	4.7	(Alshameri et al., 2014)
ZrOCl ₂ treated zeolite (ZrMZ)	-	7.1	(Yang et al., 2015)
NaCl and FeCl ₃ treated clinoptilolite (Z-Fe)	19.8	-	(Guaya et al., 2016b)
(Roques et al., 1991)	17.8	4.5	(Guaya et al., 2015)
FeCl ₃ and KCl treated clinoptilolite	-	6.4	(Guaya et al., 2016a)
MnCl ₂ and KCl treated clinoptilolite	-	6.9	(Guaya et al., 2016a)
AlCl ₃ and KCl treated clinoptilolite	-	7.3	(Guaya et al., 2016a)
NaOH and LaCl ₃ treated zeolite	-	6.12 ^α	(He et al., 2016)
HDTMA ⁺ treated clinoptilolite	15	-	(Schick et al., 2012)
Synthetic zeolite (HUD)	500	6.5	(Onyango et al., 2007)
Al ³⁺ activated synthetic zeolite (Al ³⁺ -HUD)	642	7.5	(Onyango et al., 2007)
Fly ash (lignite, Kardias)	5.3	12.19	(Mitrogiannis et al., 2022)
Fly ash (lignite, Kardias)	6.1	10.3	(Vordonis et al., 1988)
Fly ash (lignite, Megalopoli)	8.7	-	(Itskos et al., 2015)
NaOH-zeolitic fly ash (Megalopoli)	69.8	-	(Itskos et al., 2015)
Fly ash (lignite, Meliti)	9.1	-	(Itskos et al., 2015)
NaOH-zeolitic fly ash (Meliti)	64.5	-	(Itskos et al., 2015)
Fly ash (Megalopoli)	8.3	-	(Vavouraki et al., 2020a)
NaOH-zeolitic fly ash (Megalopoli)	15.3	-	(Vavouraki et al., 2020a)
KOH-zeolitic fly ash (Megalopoli)	21.7	-	(Vavouraki et al., 2020a)
Fly ash (FA-TE)	-	4.9	(Hermassi et al., 2020)
Fly ash (FA-LB)	-	5.1	(Hermassi et al., 2020)
KOH-zeolitic fly ash (KP1-TE)	22.5	9.3	(Hermassi et al., 2020)
KOH-zeolitic fly ash (KP1-LB)	31.6	9.3	(Hermassi et al., 2020)
CaCl ₂ treated zeolitic fly ash (NaP1-Ca)	13.6	6.1	(Hermassi et al., 2016)
CaCl ₂ treated zeolitic fly ash (NaP1-Ca)	17.0	-	(You et al., 2017)
MgCl ₂ treated zeolitic fly ash (NaP1-Mg1)	31.7	-	(You et al., 2017)
MgCl ₂ treated zeolitic fly ash (NaP1-Mg2)	16.4	-	(You et al., 2017)
Coal fly ash	1.1	10.51 ^β	(Xie et al., 2014a)
NaOH-zeolitic fly ash (ZFA)	28.7	9.59 ^β	(Xie et al., 2014a)
LaCl ₃ treated NaOH-zeolitic fly ash (ZFA)	55.7	-	(Xie et al., 2014a)
Fe ₂ O ₃ treated NaOH-zeolitic fly ash (ZFA/Fe ₂ O ₃)	161.5	6.60 ^β	(Xie et al., 2014b)
Montmorillonite	33.6	-	(Huang et al., 2015)
NaCl and Fe(NO ₃) ₃ treated montmorillonite	52-123	-	(Borgnino et al., 2009)
Zr/Al pillared montmorillonite	198.6	9.2	(Huang et al., 2015)
Mg(OH) ₂ treated bentonite (CaT-B)	51.7	9.7	(El Bouraie & Masoud, 2017)
Ca(OH) ₂ treated bentonite (CaT-B)	28 ^γ	10.54 ^δ	(Markou et al., 2016; Mitrogiannis et al., 2023b)
La-modified bentonite (Phoslock)	39.3	-	(Haghseresht et al., 2009)
NaCl and FCl ₃ vermiculite	122	-	(do Nascimento & Masini, 2022)
La(OH) ₃ -modified exfoliated vermiculite	39.1	-	(Huang et al., 2014b)
Raw Ca-rich attapulgite (CAP)	96.1	6.53	(Yin & Kong, 2014)
Calcined Ca-rich attapulgite (TCAP, 800 °C)	73.5	9.45	(Yin & Kong, 2014)

AlCl treated TCAP (700 °C)	85.1	8.5	(Yin et al., 2018a)
Raw attapulgite	95.2	-	(Kong et al., 2018)
La(OH) ₃ treated calcined attapulgite (700 °C)	73.3	10.5	(Kong et al., 2018)
Ca-rich sepiolite	231.1	6.5	(Yin et al., 2013)
Calcined Ca-rich sepiolite (900 °C)	12.9	11.7	(Yin et al., 2013)
0.1 M Ca(OH) ₂ treated palygorskite (0.5-1 mm)	-	9.38	(Mitrogiannis et al., 2023a)
Dolomite powder (50-100 μm)	0.15	8.55	(Mangwandi et al., 2014)
Calcined dolomite (350 °C)	0.14	-	(Karaca et al., 2006)
Al treated dolomite-montmorillonite composite clay	31.3	-	(Gao et al., 2013)
Calcined MgCl ₂ treated diatomite	72.5	9.6	(Xie et al., 2013)
Natural calcite (98.2% CaCO ₃)	-	8.2	(Karageorgiou et al., 2007)
Calcite (CaCO ₃)	1.7	-	(Freeman & Rowell, 1981)
Synthetic Calcite (CaCO ₃)	0.35	-	(Burton & Walter, 1990)
Calcite (CaCO ₃ , analytical grade)	0.22	-	(House & Donaldson, 1986)-
Calcite (CaCO ₃ , analytical grade)	0.37	-	(House & Donaldson, 1986)
Calcite (CaCO ₃ , analytical grade)	5.65	-	(House & Donaldson, 1986)
Synthetic monohydrocalcite (CaCO ₃ ·H ₂ O)	16.4	-	(Yagi & Fukushi, 2012)
Synthetic aragonite (CaCO ₃)	2.48	-	(Burton & Walter, 1990)
Synthetic aragonite (CaCO ₃)	3.0	-	(Tadier et al., 2017)
Biogenic aragonite (cuttlebone)	7.5	-	(Reinares-Fisac et al., 2017)
Microporous drinking water treatment residual (Fe-WTR)	3.5	-	(Makris et al., 2004)
FeSO ₄ and FeCl ₃ treated granular activated carbon	442	3.5-7.0	(Braun et al., 2019)
KMnO ₄ and FeCl ₃ treated granular activated carbon	441-920	-	(Kumar et al., 2017)
Ferrihydrite impregnated granular activated carbon	448-884	-	(Mahardika et al., 2018)

^αΙσοηλεκτρικό σημείο. ^βΜέτρηση pH σε απιονισμένο νερό. ^γΜέγεθος 0.5-1.19 mm (Mitrogiannis et al., 2023b).

^δΜέγεθος 0.3-1 mm (Markou et al., 2016).

1.11.4. Ιπτάμενη τέφρα και συνθετικοί ζεόλιθοι

Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ορθή περιβαλλοντική διαχείριση και αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας (fly ash) ως στερεό απόβλητο και παραπροϊόν της καύσης διαφόρων τύπων άνθρακα (π.χ. ανθρακίτης, λιγνίτης) σε ατμοηλεκτρικά εργοστάσια, σχετίζεται με τις μεγάλες ποσότητες παραγωγής της, που υπολογίζονται σε περίπου 500 εκατομμύρια τόνους ανά έτος παγκοσμίως (Ahmaruzzaman, 2010; Lee et al., 2017). Παρόλη την ανησυχία για την κλιματική αλλαγή και τα μέτρα για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, το 30% της παγκόσμιας μη ανανεώσιμης πρωτογενούς ενέργειας προέρχεται ακόμα από την καύση άνθρακα, η οποία δεν αναμένεται να μειωθεί δραστικά τα επόμενα χρόνια (Vavouraki et al., 2020a). Στην Ελλάδα, μέχρι πριν λίγα χρόνια, προτού εφαρμοστεί η σταδιακή απολιγνιτοποίηση της ηλεκτροπαραγωγής, περίπου 13 εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας παράγονταν ετησίως από την καύση 64 εκατομμυρίων τόνων λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ) (Vavouraki et al., 2020a)

Σε παγκόσμιο επίπεδο, μόνο το 15-20% της ιπτάμενης τέφρας ανακυκλώνεται κυρίως ως πρόσθετο υλικό στην τσιμεντοβιομηχανία ή στην οδοποιΐα και λιγότερο στην παραγωγή κεραμικών ή ενεργοποιημένων γεωπολυμερών (geopolymers) υλικών όπως οι συνθετικοί ζεόλιθοι (Lee et al., 2017; Vavouraki et al., 2020b). Η υπόλοιπη ποσότητα της τέφρας καταλήγει σε χωματερές με κινδύνους για τη δημόσια υγεία και τη ρύπανση εδαφών ή υπόγειων υδάτων λόγω μεταφοράς ή έκπλυσης βαρέων μετάλλων (Lee et al., 2017; Vavouraki et al., 2020a). Η σύνθεση ζεολίθων αποτελεί μια εναλλακτική οδό αξιοποίησης της τέφρας με σκοπό την παραγωγή προσροφητικών, ιοντο-ανταλλακτικών και εδαφοβελτιωτικών υλικών με ποικίλες εφαρμογές (Vavouraki et al., 2020a). Οι αποτρεπτικοί παράγοντες για την ανακύκλωση και αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε εμπορική και βιομηχανική κλίμακα είναι το κόστος μεταφοράς από τις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής και η παρουσία βαρέων μετάλλων σε επίπεδα ppm (Itskos et al., 2015; Lee et al., 2017).

Οι ζεόλιθοι που προκύπτουν από την υδροθερμική επεξεργασία ιπτάμενης τέφρας χαρακτηρίζονται από διάφορους τύπους κρυσταλλικού πλέγματος (π.χ. FAU, LTA, GIS, MFI, PHI), σχήματος (κυβικό, οκταεδρικό) και αναλογίες Si/Al (Lee et al., 2017). Τυπικά παραδείγματα συνθετικών ζεολίθων είναι οι τύπου A, X, Y, NaP1, NaP, F Linde, ZSM-5,

φογιασίτης (faujasite), σοδάλιθος (sodalite), χαβαζίτης (chabazite), ανάλκιμο (analcime) και φλλιψίτης (phillipsite) (Ahmaruzzaman, 2010; Lee et al., 2017).

Ο βαθμός μετατροπής της ιπτάμενης τέφρας σε ζεολιθικές φάσεις εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες της υδροθερμικής επεξεργασίας, όπως ο χρόνος ενεργοποίησης, η θερμοκρασία, η αναλογία τέφρας προς αλκαλικό διάλυμα, το είδος (NaOH ή KOH) και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, όσο και από τη χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας (πυριτική ή ασβεστική) (Moutsatsou et al., 2006; Vavouraki et al., 2020a; Wang et al., 2015). Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η επεξεργασία σε διαλύματα NaOH είναι πιο αποδοτική από ότι σε διαλύματα KOH (Ahmaruzzaman, 2010; Vavouraki et al., 2020a). Η περιεκτικότητα της τέφρας σε άμορφη αργιλοπυριτική ύαλο (γυαλί) είναι καθοριστικός παράγοντας για το σχηματισμό ζεολιθικών φάσεων, επειδή αυτή η ασταθής και μη κρυσταλλική φάση διαλύεται περισσότερο από άλλες κατά την υδροθερμική ενεργοποίηση, απελευθερώνοντας Si και Al στο αλκαλικό διάλυμα (Lee et al., 2017). Αντίθετα, οι κρυσταλλικές φάσεις του χαλαζία (SiO₂) και του μουλλίτη (mullite, 2SiO₂·3Al₂O₃), που αποτελούν τις κύριες φάσεις σε ιπτάμενες τέφρες με χαμηλό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (CaO), είναι αδρανείς και συμβάλλουν ελάχιστα στο σχηματισμό ζεολιθικών κρυστάλλων (Lee et al., 2017). Επίσης, ιπτάμενες τέφρες πλούσιες σε Fe και Ca λόγω παρουσίας αντίστοιχων ορυκτών φάσεων (π.χ. αιματίτης, μαγνητίτης, ασβεστίτης, ανυδρίτης, γύψος, πορτλανδίτης), παρουσιάζουν μικρό βαθμό μετατροπής, επειδή τα οξείδια Fe₂O₃ και CaO ανταγωνίζονται τα οξείδια Al₂O₃ κατά τον σχηματισμό του ζεολιθικού κρυσταλλικού πλέγματος και έτσι παρεμποδίζουν την πυρηνογένεση (nucleation) ζεολιθικών κρυστάλλων κατά την υδροθερμική επεξεργασία (Lee et al., 2017). Επομένως, ιδιότητες της ενεργοποιημένης ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας, όπως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η ειδική επιφάνεια, εξαρτώνται από τον βαθμό μετατροπής των οξειδίων του Si και του Al του αρχικού υλικού σε ζεολιθικές φάσεις (Itskos et al., 2015).

Η πρώτη χρήση ελληνικής ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη σε πειράματα προσρόφησης P από υδατικά διαλύματα αναφέρεται σε δύο παλαιότερες μελέτες (Tsitouridou & Georgiou, 1988; Vordonis et al., 1988). Σε μεταγενέστερες εργασίες χρησιμοποιήθηκαν ακατέργαστη (FA) ή ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Itskos et al., 2010b; Itskos et al., 2015; Koukoulas et al., 2010; Vavouraki et al., 2020a). Ελληνική ιπτάμενη τέφρα έχει δοκιμαστεί επίσης ως βελτιωτικό υλικό σε όξινα εδάφη (Alfisol) με σκοπό την αύξηση του pH και του φυτοδιαθέσιμου P κατά Olsen (Shaheen

& Tsadilas, 2013). Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία δεν έχει υπάρξει, μέχρι το 2022 (Mitrogiannis et al., 2022), δημοσιευμένη εργασία που να εξέτασε την προσρόφηση P από πραγματικά απόβλητα (ακατέργαστα ή χωνεμένα) χρησιμοποιώντας ακατέργαστη ή ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα από ελληνική μονάδα καύσης λιγνίτη. Εκτός αυτού, οι προαναφερόμενες μελέτες προσρόφησης P υστερούν είτε στον λεπτομερή χαρακτηρισμό των προσροφητικών υλικών μέσω μικροσκοπικών και φασματοσκοπικών αναλύσεων (Shaheen & Tsadilas, 2013) είτε στην κλασμάτωση του P (Tsitouridou & Georgiou, 1988; Vordonis et al., 1988).

Η μελέτη της ταυτόχρονης προσρόφησης κατιονικών ($\text{NH}_4\text{-N}$ ή K^+) και ανιονικών ($\text{PO}_4\text{-P}$) θρεπτικών στοιχείων από πραγματικά απόβλητα σε ακατέργαστη ή ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα αναφέρεται σε πολύ λίγες εργασίες (Cardoso et al., 2015; Chen et al., 2012; Hermassi et al., 2017a). Η ικανότητα διαφόρων υδροθερμικά ενεργοποιημένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, που χαρακτηρίζονται πάντα από αύξηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων λόγω σχηματισμού ζεολιθικών κρυστάλλων, να απομακρύνουν φωσφορικά ανιόντα από την υγρή φάση οφείλεται στην παρουσία οξειδίων Al, Fe και Ca στις μη ζεολιθικές φάσεις του μητρικού υλικού που παρέμειναν μετά την επεξεργασία (Xie et al., 2014b).

1.11.5. Ενεργός άνθρακας και βιοεξανθρακώματα

Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) και τα βιοεξανθρακώματα (biochars) έχουν δοκιμασθεί ερευνητικά στην προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων κυρίως μετά από χημική επεξεργασία και ενσωμάτωση μεταλλικών κατιόντων στην επιφάνειά τους, καθώς οι περισσότερες χημικές ομάδες (φαινολικές, καρβοξύλια, καρβονύλια, λακτόνες, αιθέρες) των δύο υλικών φέρουν αρνητικό φορτίο (Bacelo et al., 2020; Loganathan et al., 2014). Λόγω της παραπάνω χημικής σύστασης, ο ενεργός άνθρακας είναι γενικά ικανός να προσροφήσει περισσότερο υδρόφοβες οργανικές ενώσεις μέσω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δυνάμεις van der Waals, π-π αλληλεπιδράσεις) και λιγότερο ανόργανα κατιόντα (Worch, 2012).

Τα συνηθέστερα κατιόντα τροποποίησης των δύο υλικών με σκοπό την αυξημένη έλξη των φωσφορικών ανιόντων είναι Fe, Ca, Mg και Al, ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης σπάνιες γαίες (La, Ce) και ψευδάργυρος (Zn) (Bacelo et al., 2020). Ο σίδηρος έχει

χρησιμοποιηθεί ευρέως σε δισθενή ή τρισθενή μορφή λόγω χαμηλού κόστους και εύκολης διαθεσιμότητας. Ο σχηματισμός οξειδίων του Fe στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα προκάλεσε αξιοσημείωτη μείωση της ειδικής επιφάνειας του υλικού, αλλά αύξηση της προσρόφησης P (Braun et al., 2019; Mahardika et al., 2018). Επίσης, η τροποποίηση βιοεξανθρακωμάτων με Ca και Mg προτιμάται λόγω χαμηλού κόστους των αντιδραστηρίων και μηδενικής τοξικότητας των δύο στοιχείων στο χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον. Σε κάποιες περιπτώσεις, πραγματοποιήθηκε πυρόλυση της πρώτης ύλης μετά από εμπότιση σε διάλυμα CaCl_2 ή MgCl_2 ή ακόμα και συν-πυρόλυση βιοαποβλήτων με δολομίτη με σκοπό την παραγωγή ενός σύνθετου υλικού που περιείχε βιοεξανθράκωμα, CaO και MgO (Bacelo et al., 2020).

Ο ενεργός άνθρακας είναι το προϊόν ενεργοποίησης ποικίλων ανθρακούχων οργανικών υλικών (ξυλάνθρακας, λιγνίτης, τύρφη, ξύλο, πριονίδια, πυρήνες ή κελύφη καρπών, πλαστικά απορρίματα κ.α.) με ρεύμα ατμού, CO_2 ή ατμοσφαιρικού αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000 °C). Σε περιπτώσεις κυτταρινούχων πρώτων υλών, όπως πριονίδια, ξύλο κ.α., απαιτείται ένα αρχικό στάδιο χημικής επεξεργασίας με ZnCl_2 ή κάποιο ισχυρό οξύ (φωσφορικό ή θειϊκό), για να αποδομηθεί η δομή της κυτταρίνης πριν την ενεργοποίηση του υλικού με θερμό αέριο (Worch, 2012). Από την άλλη πλευρά, τα βιοεξανθρακώματα (biochars) παράγονται μέσω της πυρόλυσης διαφόρων οργανικών υλικών όπως και στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζονται από τις συνθήκες της πυρόλυσης (θερμοκρασία, διάρκεια, ρυθμός θέρμανσης) (Bacelo et al., 2020).

1.11.6. Τροποποίηση προσροφητών με ενώσεις ασβεστίου

Τα φωσφορικά ανιόντα σχηματίζουν διάφορες σύμπλοκες ενώσεις με το ασβέστιο, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον γραμμομοριακό λόγο Ca/P και το γινόμενο διαλυτότητας (K_s) ή τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμό του, $\text{p}K_s = -\log_{10}(K_s)$ (Πίνακας 1-4) (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012; Montastruc et al., 2003). Η κατακρήμνιση των κρυσταλλικών φάσεων του φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) σε φυσικά ύδατα, υγρά απόβλητα ή εδάφη είναι μια πολύπλοκη χημική διεργασία, που εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του Ca και του P, τον υπερκορεσμό (supersaturation), το pH, τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ (επίδραση κοινού ιόντος) της υγρής φάσης, και τον χρόνο (κινητική) που απαιτείται για τη μετατροπή

μίας φάσης σε μία άλλη (solid-solid transformation) (Montastruc et al., 2003). Σύμφωνα με τον κανόνα του Ostwald, η φάση που σχηματίζεται πρώτα σε μία διεργασία είναι η θερμοδυναμικά πιο ασταθής (Han et al., 2016; Montastruc et al., 2003). Η θερμοδυναμικά πιο σταθερή και λιγότερο ευδιάλυτη ένωση είναι ο υδροξυαπατίτης (HAP) (Van Der Houwen & Valsami-Jones, 2001) που μπορεί να σχηματιστεί σε δύο ή περισσότερα στάδια μετατροπής των πρόδρομων φάσεων του **Πίνακα 1-4**: π.χ. OCP → DCPD → HAP ή ACP → OCP → HAP (Montastruc et al., 2003).

Το άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP), με χημικό τύπο $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (όπου $n = 3-4.5$ και 15-20% H_2O , **Πίνακας 1-4**), είναι ασταθής φάση χωρίς κρυσταλλική δομή που δεν ανιχνεύεται από την αναλυτική τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) (Dorozhkin, 2009). Στον υδροξυαπατίτη (HAP), η μερική υποκατάσταση: (α) του Ca^{2+} από Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} ή άλλα κατιόντα, (β) του PO_4^{3-} από CO_3^{2-} , και (γ) του OH^- από F^- , Cl^- ή CO_3^{2-} , οδηγεί στο σχηματισμό ισόμορφων σειρών (isomorphous ionic substitution series) όπως ο λεγόμενος «ελλειμματικός σε ασβέστιο» υδροξυαπατίτης (Ca-deficient apatite, CDHAP, **Πίνακας 1-4**), ο ανθρακικός υδροξυαπατίτης [HCAP, π.χ. $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_{1.5}$] ή ο ανθρακικός απατίτης [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3$] (Dorozhkin, 2009; Edén, 2021; Kono et al., 2022). Αυτά τα ισόμορφα ορυκτά απαντώνται στον σκελετό ή σε άλλους ιστούς των σπονδυλωτών ζώων (Dorozhkin, 2009).

Πίνακας 1-4. Βασικές ιδιότητες φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012; Dorozhkin, 2009; Montastruc et al., 2003).

Όνομασία	Χημικός τύπος	Ca/P	pK _s (25 °C)
Διένυδρο όξινο φωσφορικό ασβέστιο (DCPD) ^α	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	6.69
Άνυδρο όξινο φωσφορικό ασβέστιο (DCPA) ^β	CaHPO_4	1	6.90
Φωσφορικό τριασβέστιο (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	26.0
Άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.2-2.2	25.7-32.7
Φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}^{\gamma}$	1.33	96.6
Απατίτης με έλλειμμα Ca (CDHAP)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$	1.5-1.67	≈ 85.1
Υδροξυαπατίτης (HAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	116.8
Φθοριοαπατίτης (FAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1.67	120.0

^αΟρυκτό μπρουσίτης (brushite), ^βορυκτό μονετίτης (monetite), ^γη ίδια φάση αναφέρεται επίσης με τον χημικό τύπο $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Dorozhkin, 2009).

Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση ή σύνθεση ενώσεων Ca-P που συναντάται σε διάφορους επιστημονικούς τομείς όπως η γεωλογία, η γεωπονία, η χημεία, η βιολογία και η ιατρική, σχετίζεται με την υψηλή βιοσυμβατότητα (biocompatibility) και βιοδραστηριότητα (bioactivity) αυτών των ενώσεων (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012; Dorozhkin, 2009).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η σύνθεση κεραμικών υλικών Ca-P για εμφυτεύματα στην ορθοπεδική και στην οδοντιατρική (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012), η παραγωγή τριπλού υπερφωσφορικού λιπάσματος $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$ από λειοτριβημένα όστρακα (oyster shells) και φωσφορικό οξύ (Seesanong et al., 2021), και η ενσωμάτωση γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ή ασβεστίτη ($CaCO_3$) σε όξινα εδάφη με σκοπό τη μείωση της διαλυτότητας και μεταφοράς του P από το έδαφος στα επιφανειακά ύδατα (Murphy & Stevens, 2010). Νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη έχουν επωαστεί εργαστηριακά σε δείγματα όξινων (Ultisol) και αλκαλικών (Vertisol) εδαφών με σκοπό την αργή απελευθέρωση του P και τη σύγκριση με τη διαλυτότητα του P από τριπλό υπερφωσφορικό λίπασμα (Xiong et al., 2018). Σε άλλη εργασία, συνθετικός ζεόλιθος (NaP1) από ιπτάμενη τέφρα καλύφθηκε με νανοκρυστάλλους υδροξυαπατίτη (διαμέτρου 100-200 nm), ώστε να μελετηθεί η απελευθέρωση του υδατοδιαλυτού P (H_2O -P) εφαρμόζοντας επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις με 100 mL απιονισμένο νερό σε ρυθμό 5 mL/min (Watanabe et al., 2014).

Οι ερευνητικές εργασίες προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων σε υλικά, που τροποποιήθηκαν με αντιδραστήρια ασβεστίου (Ca), είναι περιορισμένες. Σε μια πρόσφατη εργασία, κλινοπτιλόλιθος τροποποιήθηκε με 0.5 mol/L $CaCl_2$ για 24 ώρες σε pH 10, με σκοπό να μελετηθεί η ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-} και NH_4^+ από υδατικά διαλύματα (Stocker & Ellersdorfer, 2022). Η επεξεργασία του υλικού, μεγέθους 1.5-2 mm, έγινε σε στήλη με ανοδική ροή του διαλύματος $CaCl_2$. Ιδιαίτερη επιμέλεια δόθηκε στον χαρακτηρισμό του ζεόλιθου μέσω αναλύσεων XRD, EPMA (ηλεκτρονικός μικροαναλυτής) και FEG-SEM προκειμένου να προσδιοριστούν η δομή και το μέγεθος των κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) που κατακρημνίστηκαν στην επιφάνεια του ζεόλιθου. Η προσρόφηση του P τόσο στον ακατέργαστο όσο και στον τροποποιημένο ζεόλιθο ήταν μεγαλύτερη στα διαλύματα που περιείχαν NH_4^+ . Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου (25 mg PO_4^{3-} /g) παρατηρήθηκε σε διάλυμα 2500 mg PO_4^{3-} /L και ήταν παρόμοια με αυτή του ακατέργαστου υλικού (Stocker & Ellersdorfer, 2022). Επίσης, η κατακρήμνιση Ca-P στον ζεόλιθο δεν επηρέασε σημαντικά την προσρόφηση του NH_4^+ μέσω ιοντο-ανταλλαγής (12 και 16 mg NH_4^+ /g στον ακατέργαστο και τροποποιημένο, αντίστοιχα), ενώ οι αναλύσεις EPMA υπέδειξαν ότι οι κρύσταλλοι Ca-P αποτελούνται κυρίως από τη φάση του μπρουσίτη (brushite: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) και του απατίτη (Stocker & Ellersdorfer, 2022).

Σε μια άλλη μελέτη, δύο συνθετικοί ζεόλιθοι τύπου FAU και LTA (μεγέθους 1-2 mm) και ένας φυσικός ζεόλιθος (HEU με 90% κ.β. κλινοπιλόλιθο) μεγέθους 0.8-2 mm, τροποποιήθηκαν πρώτα με 1 mol/L NH_4Cl και έπειτα με 1 mol/L CaCl_2 (Schick et al., 2012). Ένα δεύτερο δείγμα κλινοπιλόλιθου τροποποιήθηκε με την κατιονική επιφανειοδραστική ένωση HDTMA⁺ (hexadecyltrimethylammonium). Πειράματα διαλείποντος έργου σε αρχικές συγκεντρώσεις 0.08 και 0.8 mol /L KH_2PO_4 έδειξαν την εξής σειρά αυξανόμενης απομάκρυνσης (R%) του P: HEU < Ca-HEU < Ca-FAU < Ca-LTA < HDTMA-HEU. Στην περίπτωση των τροποποιημένων με Ca ζεόλιθων, αναφέρεται ότι η απομάκρυνση του P οφειλόταν στην κατακρήμιση Ca-P λόγω ανταλλαγής ιόντων Ca^{2+} και K^+ , χωρίς ωστόσο περαιτέρω τεκμηρίωση αυτής της υπόθεσης. Παρόλο που το ποσοστό αφαίρεσης του P ήταν παρόμοιο (80-90%) για τα δύο βέλτιστα προσροφητικά υλικά (Ca-LTA και HDTMA-HEU), η κινητική της προσρόφησης στην περίπτωση του Ca-LTA ήταν πιο αργή λόγω του μηχανισμού της κατακρήμισης έναντι της ιοντο-ανταλλαγής στην περίπτωση του HDTMA-HEU (Schick et al., 2012).

Το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2) χρησιμοποιήθηκε επίσης για την τροποποίηση ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (NaP1-FA) που προέκυψε από την αλκαλική (3 mol/L NaOH) και υδροθερμική (125 °C) επεξεργασία του αρχικού υλικού για 8 ώρες (Hermassi et al., 2016). Η μετατροπή της νατριούχας NaP1-FA σε ασβεστούχα ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (CaP1-FA) έγινε μέσω ιοντο-ανταλλαγής, αναδεύοντας 250 g NaP1-FA σε 1000 mL διαλύματος CaCl_2 (0.5 mol/L) για μία ώρα. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές μετά από διήθηση και έκπλυση της στερεάς φάσης με απιονισμένο νερό (Hermassi et al., 2016). Τα δύο προσροφητικά υλικά (NaP1-FA και CaP1-FA) δοκιμάστηκαν σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 0.1-15 g P/L που περιείχαν ανταγωνιστικά ανιόντα. Η CaP1-FA προσρόφησε περισσότερο P (203 mg P/g) έναντι της FA (57 mg P/g) λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Ca^{2+} . Σύμφωνα με τις αναλύσεις XRD και τις δοκιμές εκρόφησης-κλασμάτωσης του P (KCl-P, NaOH-P, HCl-P), οι κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης στην CaP1-FA ήταν (α) ο σχηματισμός φάσεων Ca-P, κυρίως μπρουσίτη ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), και (β) η επιφανειακή συμπλοκοποίηση των φωσφορικών ανιόντων με ομάδες $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ και $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ της ζεολιθικής φάσης ή άλλων ορυκτών της ιπτάμενης τέφρας που δεν επηρεάστηκαν από την υδροθερμική επεξεργασία (Hermassi et al., 2016).

Η ανίχνευση μπρουσίτη ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) σε τροποποιημένη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα αναφέρεται σε μία ακόμη εργασία (You et al., 2017) όπου ακολουθήθηκε η ίδια αλκαλική,

υδροθερμική επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας με την προηγούμενη εργασία (Hermassi et al., 2016). Ωστόσο, σε αυτήν την περίπτωση η μετατροπή της ζεολιθικής τέφρας σε ασβεστούχα μορφή (Ze-Ca) περιέλαβε δύο στάδια: ανάδευση και ζέση της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας με 1 mol/L NaCl για 4 ώρες, διαχωρισμός της στερεάς φάσης μέσω διήθησης και στη συνέχεια ανάμιξη και ανάδευση με 1 mol/L CaCl₂. Σύμφωνα με τις αναλύσεις XRD, η κύρια ζεολιθική φάση στο τροποποιημένο υλικό ήταν ο γαρρονίτης (garronite) με χημικό τύπο Ca_{2.8}(Al_{5.66}Si_{10.34}O₃₂)(H₂O)_{13.76}, ενώ συνυπήρχαν χαλαζίας (SiO₂) και μουλίτης (mullite, Al₆Si₂O₁₃) (You et al., 2017).

Η προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων σε μοντμοριλλονίτη που τροποποιήθηκε με τρία διαλύματα για να σχηματιστεί ασβεστίτης στην επιφάνειά του (CaCO₃-montmorillonite ή calcite-M) μελετήθηκε σε εύρος συγκεντρώσεων 5-160 μmol/L Na₂HPO₄·7H₂O (Perassi & Borgnino, 2014). Το αρχικό αργλικό ορυκτό, μεγέθους < 2 μm, ήρθε σε επαφή πρώτα με διάλυμα 1 mol/L NaCl και στη συνέχεια με 0.05 mol/L CaCl₂·2H₂O σε pH 3.5. Μετά από δύο ώρες μαγνητικής ανάδευσης προστέθηκε διάλυμα 0.05 mol/L Na₂CO₃ με pH 11.4, με αποτέλεσμα το pH του τελικού μίγματος να είναι 8.8 (Perassi & Borgnino, 2014). Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση αυξήθηκε με τη μείωση του pH και μειώθηκε με την παρουσία χουμικού οξέος στο διάλυμα των φωσφορικών, ενώ η αρχική συγκέντρωση του Na₂HPO₄ και η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρέασαν τον μηχανισμό προσρόφησης. Συγκεκριμένα, σε συγκεντρώσεις < 100 μmol/L επικράτησε η προσρόφηση μέσω επιφανειακής συμπλοκοποίησης (surface complexation), ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κυριάρχησε η επιφανειακή κατακρήμνιση υδροξυαπατίτη και ανθρακικού απατίτη. Οι φάσεις αυτές επιβεβαιώθηκαν μέσω φασματοσκοπίας Raman (Perassi & Borgnino, 2014).

Σε άλλη περίπτωση, η επεξεργασία μπετονίτη, μεγέθους < 150 μm, που περιείχε κυρίως ασβεστούχο μοντμοριλλονίτη, έγινε σε δύο στάδια: αρχικά με 12% HCl στους 95 °C για 4 ώρες (όξινη ενεργοποίηση) και έπειτα με προσθήκη σκόνης CaO (30% του βάρους του μπετονίτη) σε πολτώδες μίγμα νερού και ενεργοποιημένου μπετονίτη με αναλογία 2:1 w/w (Ma et al., 2012). Μεταξύ του πρώτου και δεύτερου σταδίου μεσολάβησε φυγοκέντρηση, έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση του ενεργοποιημένου μπετονίτη. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου προσροφητή (OH-CaBen) σε υδατικό διάλυμα ανήλθε σε 29.1 mg/g ως φωσφορικό ανιόν (\approx 9.49 mg P/g) στους 33 °C, ενώ ως μηχανισμός προσρόφησης αναφέρεται η ανταλλαγή υποκαταστατών (ligand exchange) μεταξύ των

υδροξυλίων του μπετονίτη και των φωσφορικών ανιόντων, χωρίς όμως να επιβεβαιωθεί από αναλύσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR ή IR-ATR) (Ma et al., 2012).

Το υδροξείδιο του ασβεστίου $[Ca(OH)_2]$ χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά σε συγκέντρωση 1 mol/L για την τροποποίηση μπετονίτη (0.3-1 mm) με σχετικά μέτρια περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη (32%) και υψηλή σε πλαγιόκλαστο (45%) σύμφωνα με την ημι-ποσοτική ανάλυση Rietveld (Markou et al., 2016). Η επεξεργασία οδήγησε σε αξιοσημείωτη αύξηση του σημείου μηδενικού φορτίου του τροποποιημένου μπετονίτη (CaT-B) και της προσρόφησης του P (8 mg P/g) (**Πίνακας 1-2**). Τα πειράματα προσρόφησης P έγιναν σε υδατικά διαλύματα εξετάζοντας την επίδραση του pH (4-9) και της θερμοκρασίας (15-45 °C) του διαλύματος, του χρόνου επαφής (96 ώρες), της αρχικής συγκέντρωσης του P (25-300 mg/L) και της συγκέντρωσης του προσροφητή (5-25 g/L). Ακολούθησαν άλλες δύο μελέτες προσρόφησης P στο ίδιο υλικό, η πρώτη σε συνθετικό και πραγματικό χωνεμένο κτηνοτροφικό απόβλητο (Markou et al., 2018) και η δεύτερη σε υδατικά διαλύματα (Mitrogiannis et al., 2023b) με σκοπό τη μελέτη της κινητικής της προσρόφησης έως 98 ημέρες, τον προσδιορισμό του απαιτούμενου χρόνου ισορροπίας σε εύρος συγκεντρώσεων 50-500 mg P/L, τη σύγκριση με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και τη μοντελοποίηση του μηχανισμού της εξωτερικής και εσωτερικής διάχυσης. Ωστόσο, οι παραπάνω τρεις μελέτες δεν ασχολήθηκαν με την κλασμάτωση ($NaHCO_3$ -P, NaOH-P, HCl-P) και εκρόφιση του ανακτημένου P.

Συνοψίζοντας, μπορεί να ειπωθεί ότι η τροποποίηση ορυκτών υλικών με $Ca(OH)_2$, η δοκιμή τους ως προσροφητές σε διαφορετικού τύπου απόβλητα και η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αποβλήτων στους μηχανισμούς προσρόφησης και στη βιοδιαθεσιμότητα του P δεν έχουν εξεταστεί διεξοδικά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι γεωχημικές μορφές του P που συνδέονται με το ασβέστιο (Ca) ή το μαγνήσιο (Mg) των εδαφικών σωματιδίων είναι περισσότερο φυτοδιαθέσιμες σε σύγκριση με τον P που προσροφάται στα οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου (Al) και του σιδήρου (Fe) (Bauer et al., 2007; Hylander & Simán, 2001; Lei et al., 2018). Οι ορυκτές φάσεις του φωσφορικού σιδήρου (π.χ. vivianite, strengite) και του αργιλίου (π.χ. berlinite, wavellite, variscite) ελέγχουν τη διαλυτότητα του P σε όξινα εδάφη (Azam et al., 2019). Άρα, η βιοδιαθεσιμότητα του P εξαρτάται από το pH του εδαφικού διαλύματος και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας των φωσφορικών φάσεων (**Πίνακας 1-5**). Επιπλέον, η ενσωμάτωση στο έδαφος υλικών που περιέχουν ασβέστιο (Ca) ή μαγνήσιο (Mg), μπορεί να συμβάλλει στη διατήρηση της

σταθερότητας της εδαφικής δομής παρεμποδίζοντας τη διασπορά των εδαφικών συσσωματωμάτων (soil aggregates) εξαιτίας της συσσώρευσης ανταλλάξιμων ιόντων Na^+ και K^+ ως αποτέλεσμα της μακροχρόνιας και επαναλαμβανόμενης άρδευσης με υγρά απόβλητα όπως ελαιοτριβείων ή οινοποιίας (Laurenson et al., 2012; Liang et al., 2021).

Πίνακας 1-5. Μέσες τιμές της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας φωσφορικών ορυκτών που απαντώνται σε εδάφη, ιζήματα ή υγρά απόβλητα.

Όνομασία	Χημικός τύπος	pK_s (25 °C)	pH σχηματισμού	Αναφορά
Brushite (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	2.0-6.0	(Dorozhkin, 2009)
K-struvite (MPP)	$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10.62	8.0-10.0	(Xu et al., 2011)
NH_4 -struvite (MAP)	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13.26	7.5-9.0 ^α	(Colston et al., 2022)
Berlinite	AlPO_4	20.24	-	(Xu et al., 2022)
Variscite	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.1	3.0-6.0 ^α	(Xu et al., 2022)
Strengite	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28.40	2.5-6.0 ^α	(Iuliano et al., 2007)
Wavellite	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	31.33	4.0-5.5 ^α	(Xu et al., 2022)
Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	36	6.0-8.0	(Wu et al., 2019)
Hydroxyapatite (HAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	9.5-12	(Dorozhkin, 2009)

^α(Azam et al., 2019).

Επομένως, είναι σημαντικό να αναπτυχθούν είτε προσροφητικά υλικά που περιέχουν Ca και είναι ικανά να δεσμεύουν φωσφορικά ανιόντα από υγρά απόβλητα είτε εδαφοβελτιωτικά υλικά που προσροφούν τις εισροές P μετά την ενσωμάτωση χημικών λιπασμάτων στο έδαφος, με τέτοιο τρόπο ώστε η απελευθέρωση του P στο εδαφικό διάλυμα να γίνεται με αργό ρυθμό που θα αντιστοιχεί στις απαιτήσεις των αναπτυσσόμενων φυτών. Μια τέτοια ιδιότητα μπορεί να συμβάλλει στην επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων στις καλλιέργειες και σε μικρότερη επιφανειακή απορροή του P από το έδαφος. Αντίθετα, στα κοινά λιπάσματα όπως το τριπλό υπερφωσφορικό (TSP), ο υδατοδιαλυτός P (water-soluble ή water-extractable P) αποτελεί την συντριπτική πλειοψηφία (63%) του ολικού P (Lemming et al., 2017).

Τέλος, η χρήση οξειδίου (CaO) ή υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ για επεξεργασία και τροποποίηση γεωροφητών παρουσιάζει πλεονέκτημα όσον αφορά το σχετικά χαμηλό κόστος (140-160 αμερικανικά $\text{\$/\text{τόνο}}$) σε σύγκριση με άλλα χημικά αντιδραστήρια ή μεταλλικά οξείδια (π.χ. Ti_2O) (**Πίνακας 1-6**). Οι επικαιροποιημένες μέσες τιμές παραγωγής ή εξόρυξης, που αναγράφονται στον **Πίνακα 1-6**, φαίνεται να συμφωνούν με προγενέστερες εργασίες, οι οποίες ανέφεραν ότι ο ασβέστης (CaO) ήταν η φθηνότερη πηγή Ca (0.006 $\text{\$/\text{mol}}$) (Muster et al., 2013), ενώ η υδράσβεστος $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ήταν φθηνότερη (0,08 US $\text{\$/\text{kg}}$) από τα

αντιδραστήρια MgO, Mg(OH)₂ και MgCl₂ (Randall et al., 2016) που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την τροποποίηση γεωροφητών (Huang et al., 2014a; Xie et al., 2013).

Πίνακας 1-6. Μέση τιμή εξόρυξης ή παραγωγής μεταλλικών οξειδίων, ορυκτών και πετρωμάτων ανά μετρικό τόνο για το 2022 (USGS, 2023).

Υλικό	Τιμή (δολλάρια/τόνο)
CaO (quicklime)	140
Ca(OH) ₂ (hydrated lime)	160
CaSO ₄ ·2H ₂ O (gypsum)	12
Mg (metal)	5500
Phosphate rock	90
KCl (muriate of potash: MOP)	1000 ^α
KCl, K ₂ SO ₄ και K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃ (all products)	1700 ^α
Ti ₂ O	3400
Titanium sponge metal	11000
Ζεόλιθος (zeolite)	50-300
Ζεόλιθος (zeolite)	30 ^β
Ατταπουλγίτης (attapulgit)	20 ^β
Μαγνησίτης (MgCO ₃)	35 ^β
Μπεντονίτης (bentonite)	97
Καολινίτης (kaolin)	160
Βερμικουλίτης (vermiculite)	140-575 ^γ
Διατομική γη (diatomite)	430

^αΣε μετρικούς τόνους ισοδύναμου K₂O, ^βενδεικτικές τιμές ελληνικών κοιτασμάτων σε ευρώ (1 € = 1.45 \$) για το έτος 2011 (Charalampides et al., 2014; Tsirambides & Filippidis, 2012), ^γτιμές του 2018 για ακατέργαστο και διογκωμένο (expanded) υλικό.

1.12. Σκοπός της διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελείται από πέντε πειραματικές εργασίες προσρόφησης φωσφόρου (P), που πραγματοποιήθηκαν σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch process) και στις οποίες ως κύριο προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z: Ca-treated zeolite) μετά από επεξεργασία με διάλυμα Ca(OH)₂. Το υδροξείδιο του ασβεστίου επιλέχθηκε αφενός επειδή το Ca σχηματίζει διάφορα σύμπλοκα με τα φωσφορικά ανιόντα και αφετέρου επειδή πλεονεκτεί από πλευράς χαμηλού κόστους αγοράς και ήπιων περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που θα μπορούσαν να προκύψουν από την επεξεργασία του ζεόλιθου και την εφαρμογή του ως εδαφοβελτιωτικό υλικό. Στις τρεις πρώτες πειραματικές εργασίες μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) του ζεόλιθου (CaT-Z) για φωσφορικά ανιόντα σε υδατικά διαλύματα (Κεφάλαιο 3) και πραγματικά απόβλητα (Κεφάλαιο 4 και 5): ένα αστικής (νωπά ούρα) και δύο γεωργικής

προέλευσης (χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου). Στις δύο τελευταίες εργασίες, εκτός από τον τροποποιημένο ζεόλιθο, χρησιμοποιήθηκαν επίσης ασβεστιτική ιπτάμενη τέφρα (FA) ως παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη (Κεφάλαιο 6 και 7) και ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) (Κεφάλαιο 7) ως προϊόν αλκαλικής, υδροθερμικής επεξεργασίας της πρώτης. Σκοπός των δύο τελευταίων εργασιών ήταν η συγκριτική μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των τριών παραπάνω υλικών (CaT-Z, FA και ZFA), με κοινό χαρακτηριστικό την παρουσία χημικών ομάδων (ligands) ασβεστίου (Ca) στην επιφάνειά τους, σε αναεροβίως χωνεμένα απόβλητα κτηνοτροφίας και ελαιοτριβείου. Επίσης, σε όλα τα πειράματα με πραγματικά απόβλητα, η διατριβή προτείνει την εκτίμηση της «πραγματικής» προσροφητικής ικανότητας κάθε υλικού έναντι της «φαινομενικής», μέσω δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαδοχικά στάδια για τον P και σε ένα στάδιο για το αμμωνιακό άζωτο (NH₄-N) ή το κάλιο (K⁺).

Βασικός σκοπός και των πέντε πειραματικών εργασιών ήταν η διερεύνηση σε ατομικό και μοριακό επίπεδο των μηχανισμών προσρόφησης, πρωτίστως του P και δευτερευόντως του NH₄-N ή του K⁺ ανάλογα με το απόβλητο. Η μελέτη των μηχανισμών προσρόφησης βασίστηκε τόσο σε δοκιμές εκρόφησης για τον προσδιορισμό των γεωχημικών κλασμάτων του προσροφημένου P (NaHCO₃-P, Al+Fe-P, Ca-P) και του ανταλλάξιμου K⁺ ή NH₄-N, όσο και σε αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε συνδυασμό με ενέργεια διασποράς ακτίνων X (SEM-EDS), ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) και φασματοσκοπίας υπερύθρου με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (IR-ATR).

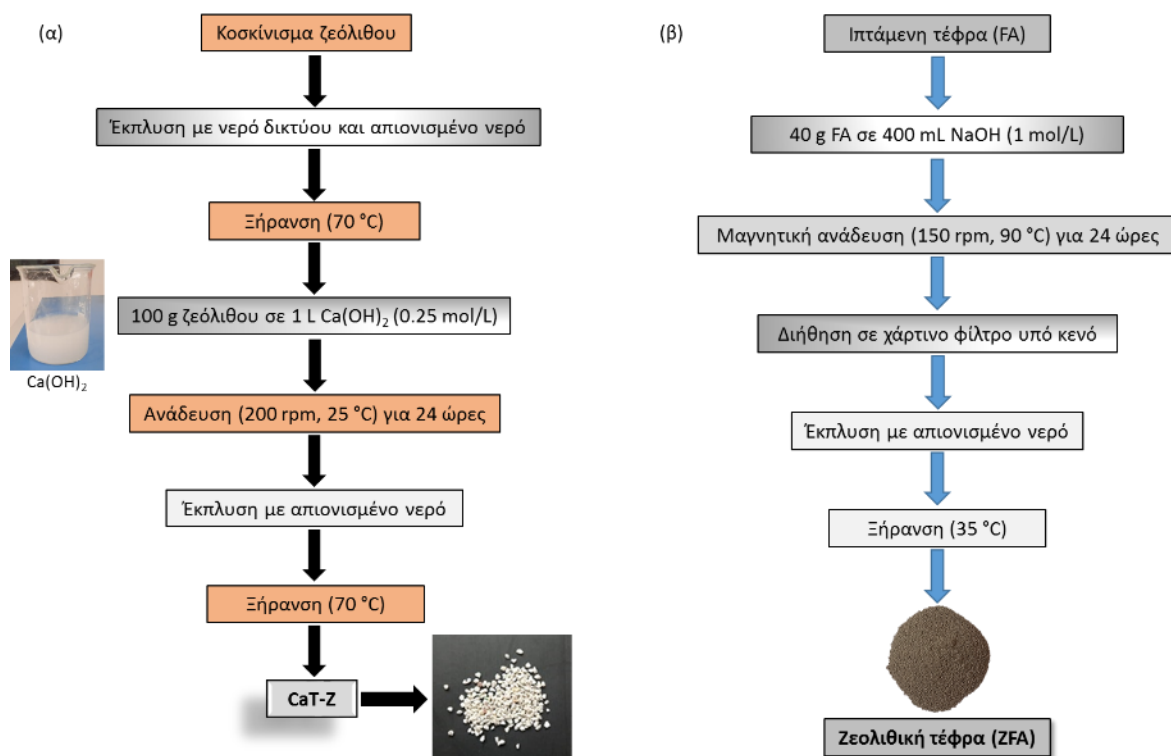
2. Μεθοδολογία, υλικά και οργανολογία

2.1. Προετοιμασία και επεξεργασία των προσροφητικών υλικών

Ο ακατέργαστος ζεόλιθος (NZ) αγοράστηκε από διαδικτυακή επιχείρηση λιανικού εμπορίου και πέρασε από κόσκινο με άνοιγμα οπών 0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm. Το υλικό εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό (DI) προκειμένου να απομακρυνθούν σκόνες και φυτικά υπολείμματα, και ξηράνθηκε στους 70 °C. Η χημική επεξεργασία του ζεόλιθου πραγματοποιήθηκε με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ συγκέντρωσης 0.25 mol/L, σε αναλογία 100 g/L (**Εικόνα 2-1α**). Το μίγμα ανακινήθηκε για 24 ώρες με ρυθμό 200 στροφές το λεπτό (rpm), σε θερμοκρασία 25 °C. Στη συνέχεια, ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί η περίσσεια του αντιδραστηρίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, τοποθετήθηκε προς ξήρανση στους 70 °C για 24 ώρες, και αποθηκεύτηκε μέχρι τη χρήση του. Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας (Merck, Sigma-Aldrich, Ferak).

Στα πειράματα προσρόφησης του Κεφαλαίου 6, εκτός από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μέγεθους 1.19-2 mm, χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα (FA) λιγνίτη, μεγέθους ≤ 0.2 mm, που συλλέχθηκε από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό (ΑΗΣ) της Καρδιάς στο λεκανοπέδιο της Πτολεμαΐδας (περιφερειακή ενότητα Κοζάνης). Η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα ανήκει στην κατηγορία C (class C) με υψηλό ποσοστό CaO (30-40% κ.β.) και άθροισμα οξειδίων $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 50-70\%$ κ.β. (Ahmaruzzaman, 2010; Itskos et al., 2010b). Περισσότερες λεπτομέρειες για τη χημική και ορυκτολογική σύσταση της τέφρας δίνονται στο Κεφάλαιο 6.

Η σύνθεση της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (zeolitic fly ash, ZFA), που χρησιμοποιήθηκε στη συγκριτική μελέτη του κεφαλαίου 7, μαζί με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA), πραγματοποιήθηκε μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας του αρχικού υλικού (FA) στους 90 °C (**Εικόνα 2-1β**). Η επεξεργασία έγινε με τη χρήση 40 g FA σε 400 mL διαλύματος NaOH (1 mol/L) σύμφωνα με τη μεθοδολογία προγενέστερων μελετών (Itskos et al., 2015; Koukouzas et al., 2010). Η μαγνητική ανάδευση του μίγματος με ρυθμό 150 rpm έγινε πάνω σε θερμαινόμενο αναδευτήρα. Μετά από 24 ώρες, το μίγμα διηθήθηκε μέσω χάρτινου ηθμού σε χοάνη Buchner υπό κενό, η στερεά φάση εκπλύθηκε επανειλημμένα με απιονισμένο νερό και τελικά τοποθετήθηκε σε κλίβανο για ξήρανση στους 35 °C. Η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ξήρανσης επιλέχθηκε για να αποφευχθεί η πιθανή καταστροφή των νεοσχηματισμένων ορυκτών φάσεων στη ζεολιθική τέφρα.



Εικόνα 2-1. Διάγραμμα ροής για την (α) τροποποίηση του φυσικού ζεόλιθου με διάλυμα Ca(OH)₂ και (β) την παρασκευή ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) μέσω της αλκαλικής, υδροθερμικής επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη.

2.2. Πειράματα προσρόφησης

Όλα τα πειράματα της διατριβής πραγματοποιήθηκαν σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch process). Η ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου ζεόλιθου CaT-Z για PO₄-P σε χρόνο t και στην κατάσταση ισορροπίας, εκφρασμένη ως q_t και q_e (mg/g), αντίστοιχα, υπολογίστηκε από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad (2.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (2.2)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του P στο διάλυμα, C_e η συγκέντρωση στην κατάσταση ισορροπίας και C_t σε οποιοδήποτε χρόνο t (mg/L), V είναι ο όγκος (L) του διαλύματος και m η μάζα (g) του προσροφητικού υλικού.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση ($R\%$) του PO₄-P από την υγρή φάση υπολογίστηκε ως εξής:

$$R\% = 100 \cdot (C_0 - C_e)/C_0 \quad (2.3)$$

Σε περιπτώσεις που τα παραπάνω μεγέθη υπολογίστηκαν σε συγκεκριμένο χρόνο επαφής (Κεφάλαιο 6 και 7), χωρίς να εξεταστεί ο χρόνος ισορροπίας, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχέσεις:

$$q_{ads} = (C_0 - C_f) \cdot V/m \quad (2.4)$$

$$R\% = 100 \cdot (C_0 - C_f)/C_0 \quad (2.5)$$

όπου C_f (mg/L) είναι η τελική (υπολειμματική) συγκέντρωση του P, K ή $\text{NH}_4\text{-N}$ στην υγρή φάση.

2.3. Ισόθερμες προσρόφησης

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich, Sips (Langmuir-Freundlich) και Zhu and Gu, με σκοπό να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων ισορροπίας στην υγρή (C_e) και στερεά (q_e) φάση, όπως περιγράφεται στην ενότητα της πειραματικής διαδικασίας κάθε κεφαλαίου. Οι παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich προσδιορίστηκαν μέσω των μεθόδων της γραμμικής και μη γραμμικής παλινδρόμησης, χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες εξισώσεις (2.6 και 2.7). Στη γραμμική παλινδρόμηση, ως κριτήριο για την καλή προσαρμογή της γραμμικής εξίσωσης κάθε μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2), ενώ οι παράμετροι κάθε ισόθερμης εκτιμήθηκαν από τις παραμέτρους α και β της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων ($Y = \alpha + \beta \cdot X$).

Η ισόθερμη Langmuir υποθέτει προσρόφηση σε μονοστιβάδα (με πάχος ένα προσροφημένο μόριο ή ιόν) ομοιογενούς επιφάνειας (σταθερή ενέργεια προσρόφησης σε όλους τους υποδοχείς της επιφάνειας) χωρίς να λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \rightarrow \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.6)$$

όπου q_m (mg/g) είναι η θεωρητική, μέγιστη προσροφητική ικανότητα του στερεού υλικού (ή αλλιώς η συγκέντρωση του P στη στερεά φάση) και K_L (L/mg) είναι η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια έλξης των υποδοχέων (binding sites) της επιφάνειας του στερεού υλικού. Ο αδιάστατος παράγοντας $R_L = 1/(1+K_L C_0)$ χρησιμοποιείται ως ένδειξη ευνοϊκής προσρόφησης, όταν ισχύει $0 < R_L < 1$.

Η ισόθερμη Freundlich υποθέτει προσρόφηση σε πολλαπλή στιβάδα ετερογενούς επιφάνειας λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \rightarrow \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.7)$$

όπου K_F [(mg/g)/(mg/L)^{1/n}] είναι σταθερά που αντιπροσωπεύει την ικανότητα προσρόφησης για υπολειμματική συγκέντρωση ισορροπίας $C_e = 1$ mg/L, και n είναι αδιάστατη σταθερά που σχετίζεται με την ένταση της προσρόφησης και την ετερογένεια της επιφάνειας του στερεού υλικού (όσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια τόσο χαμηλότερη η τιμή της n).

Η ισόθερμη Sips, ως συνδυασμός των μοντέλων Langmuir και Freundlich, περιέχει τρεις παραμέτρους και είναι κατάλληλη για περιγραφή προσρόφησης σε ομοιογενείς ή ετερογενείς επιφάνειες, παρακάμπτοντας τους περιορισμούς της ισόθερμης Freundlich σε υψηλές συγκεντρώσεις προσροφημένης ένωσης (Sips, 1948):

$$q_e = \frac{q_S K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (2.8)$$

όπου q_S (mg/g) είναι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού (κορεσμός της επιφάνειας), K_S (L/mg) είναι η σταθερά της συνδετικής συγγένειας (binding affinity) της διαλυτής ένωσης και n είναι ο δείκτης της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή (Zimmerman et al., 2004). Όταν η τιμή του εκθέτη n προσεγγίζει τη μονάδα ($n = 1$), ενδεικτική για ενεργειακή ισοδυναμία όλων των θέσεων ρόφησης ή αλλιώς πλήρως ομοιογενή προσροφητική επιφάνεια, τότε η εξίσωση Sips ταυτίζεται με την ισόθερμη Langmuir. Από την άλλη, όταν η τιμή της σταθεράς K_S προσεγγίζει το μηδέν, ενδεικτική της χαμηλής έλξης της διαλυτής ένωσης, τότε η εξίσωση μετατρέπεται στην ισόθερμη Freundlich (Zimmerman et al., 2004).

Η γενική ισόθερμη (2.9) των Zhu και Gu προτάθηκε για την προσρόφηση επιφανειοδραστικών ενώσεων (με ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο άκρο) σε διεπιφάνειες στερεού-υγρού (Zhu & Gu, 1989; Zhu & Gu, 1991). Η εξίσωση βασίζεται στον νόμο δράσης των μαζών (mass-action treatment) και στο μηχανισμό προσρόφησης δύο σταδίων (two-step adsorption). Στο πρώτο στάδιο, η προσρόφηση οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και των επιφανειοδραστικών μορίων, ενώ στο δεύτερο στάδιο στην υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων (Zhu & Gu, 1989).

$$q_e = \frac{q_m k_1 C_e (\frac{1}{n} + k_2 C_e^{n-1})}{1 + k_1 C_e (1 + k_2 C_e^{n-1})} \quad (2.9)$$

όπου q_m είναι η μέγιστη, πειραματική προσροφητική ικανότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις της διαλυτής ουσίας, ενώ k_1 και k_2 είναι οι σταθερές ισορροπίας για το πρώτο και δεύτερο στάδιο της προσρόφησης, αντίστοιχα. Ο αριθμός συσσωμάτωσης n (aggregation number) των υδρόφοβων συσσωματωμάτων (ημιμικύλλια: hemimicelle) στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού υποδεικνύει ημιμικυλλίωση (hemimicellization) για $n > 1$ και προσρόφηση πολλαπλών θέσεων (multi-site adsorption) για $0 < n < 1$ (Zhu & Gu, 1989). Η εξίσωση Zhu and Gu μπορεί να περιγράψει διάφορων τύπων ισόθερμες προσρόφησης μεταξύ των οποίων σχήματος L (Langmuir), S (σιγμοειδής) και LS (Langmuir-sigmoidal με δύο πλατώ) (Zhu & Gu, 1989).

Οι παράμετροι των παραπάνω ισόθερμων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της μη γραμμικής βελτιστοποίησης, μεταβάλλοντας τις τιμές των παραμέτρων κάθε ισόθερμης με σκοπό να ελαχιστοποιηθεί η συνάρτηση σφάλματος του υπολειπόμενου αθροίσματος τετραγώνων *RSS* (residual sum of squares):

$$RSS = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad (2.10)$$

όπου $q_{e,exp}$ και $q_{e,cal}$ είναι η πειραματική και η προβλεπόμενη από κάθε μοντέλο προσροφητική ικανότητα του στερεού υλικού, αντίστοιχα, και n είναι το πλήθος των πειραματικών τιμών. Η ελαχιστοποίηση της τιμής της συνάρτησης *RSS* πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του αλγόριθμου γενικευμένης μειωμένης διαβάθμισης (GRG) του πρόσθετου προγράμματος «Επίλυση» (Solver) του λογισμικού πακέτου Microsoft Excel 2013.

2.4. Μοντέλα κινητικής

Οι γραμμικές εξισώσεις των μοντέλων πρώτης (pseudo-first order: PFO) και δεύτερης τάξης (pseudo-second order: PSO), τα οποία θεωρούν ότι η προσρόφηση ακολουθεί κινητική χημικής αντίδρασης (Worch, 2012), χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Ρ από υδατικά διαλύματα. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι γραμμικές και μη γραμμικές εξισώσεις των μοντέλων:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \rightarrow q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \rightarrow \ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 t \quad (2.11)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \rightarrow q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \rightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.12)$$

όπου k_1 (1/d) είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης, k_2 (g/mg/d) είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης δεύτερης τάξης, q_e είναι η ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία και q_t η ικανότητα προσρόφησης σε χρόνο t . Η εξίσωση 2.11 για το μοντέλο PFO δεν συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία, και επιλέχθηκε προκειμένου η παράμετρος q_e να αποτελεί μέρος μόνο της εξαρτημένης μεταβλητής (y) και όχι ταυτόχρονα της ανεξάρτητης μεταβλητής, όπως συμβαίνει με την παρακάτω εξίσωση του μοντέλου που χρησιμοποιείται ευρέως (Worch, 2012): $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

Παρόλο ότι τα δύο φαινομενολογικά (εμπειρικά) μοντέλα είναι τα δημοφιλέστερα που συναντώνται σε άρθρα προσρόφησης από υγρή σε στερεή φάση, έχουν επικριθεί ότι χρησιμοποιούνται άκριτα και στερούνται φυσικής βάσης (Tan & Hameed, 2017) ιδίως σε πορώδη υλικά (Worch, 2012). Η υπεροχή του μοντέλου PSO στη συντριπτική πλειοψηφία των μελετών δεν προκύπτει από μία φυσική βάση (αφού αγνοεί τον υποκείμενο μηχανισμό μεταφοράς μάζας) αλλά από μία μαθηματική (Tan & Hameed, 2017), η οποία εξαρτάται από τη χρήση της γραμμικής ή μη γραμμικής εξίσωσης κάθε μοντέλου, και την εφαρμογή γραμμικής ή μη γραμμικής παλινδρόμησης, αντίστοιχα (Lima et al., 2021). Ένας άλλος λόγος είναι, ότι στη γραμμική μορφή του μοντέλου PSO, τα τυχαία σφάλματα (random errors) των πειραματικών τιμών της q_e δεν μεταβάλλονται τόσο πολύ όσο στη γραμμική μορφή του μοντέλου PFO (Tan & Hameed, 2017).

Σε κάθε περίπτωση, η γραμμική προσέγγιση πρέπει να ακολουθεί μια ομοσκεδαστική (homoscedastic) κατανομή των τιμών της διακύμανσης στον άξονα Y ενός γραφήματος γραμμικής παλινδρόμησης. Στατιστικά, μια ακολουθία τυχαίων (random) μεταβλητών είναι ομοσκεδαστική, όταν όλες οι τυχαίες μεταβλητές έχουν την ίδια πεπερασμένη διακύμανση (finite variance) (Lima et al., 2021). Ωστόσο, πολλές φορές το κριτήριο της ομοσκεδαστικότητας σε γραμμικές εξισώσεις μοντέλων δεν ακολουθείται, επειδή η δομή των σφαλμάτων διαταράσσεται όταν άξονας των Y είναι συνδυασμός μεταβλητών (Lima et al., 2021).

Το μοντέλο Elovich, που αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε οξείδιο του μαγνησίου (Roginsky & Zeldovich, 1934), χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες, για να περιγράψει την προσρόφηση και εκρόφηση φωσφορικών ανιόντων από εδάφη και εδαφικά ορυκτά (Hamdi et al., 2014; Pavlatou & Polyzoroulos, 1988; Polyzoroulos et al., 1986). Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η γραμμική εξίσωση του μοντέλου:

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-bq_t) \rightarrow q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \rightarrow q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} lnt \quad (2.13)$$

όπου q_t (mg/g) είναι η ικανότητα προσρόφησης σε χρόνο t , a (mg/g/d) είναι ο αρχικός ρυθμός της προσρόφησης, και b είναι η σταθερά εκρόφησης (desorption) (Tan & Hameed, 2017). Οι τιμές των παραμέτρων a και b υπολογίστηκαν μέσω της απλής γραμμικής παλινδρόμησης, δηλαδή από την εξίσωση της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων της προσροφητικής ικανότητας (q_t) ως προς τον φυσικό λογάριθμο του χρόνου (lnt). Συγκεκριμένα, η κλίση της ευθείας ισούται με $1/b$, ενώ η τομή της ευθείας με τον άξονα των Y είναι $[\ln(ab)]/b$ (Tan & Hameed, 2017).

Τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής σε υδατικά διαλύματα με τον ζεόλιθο μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, αναλύθηκαν επίσης με την αναλυτική πρόσεγγιση που πρότεινε ο Reichenberg (Reichenberg, 1953) για την εσωτερική διάχυση (internal or solid diffusion) ενός ιόντος σε ένα πορώδες σωματίδιο, βασιζόμενος σε προγενέστερη εργασία των Boyd, Adamson και Myers (Boyd et al., 1947). Οι τελευταίοι είχαν προτείνει την εξής γενική εξίσωση:

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \cdot \frac{D_{eff} \pi^2}{r^2} \cdot t\right) \quad (2.14)$$

όπου q_e είναι η προσροφημένη ποσότητα του ιόντος στην ισορροπία (για $t = \infty$), $\pi = 3.14159$ είναι η μαθηματική σταθερά και n το σύνολο των πειραματικών σημείων.

Η παραπάνω σχέση εκφράζει την αδιάστατη κλασματική επίτευξη (fractional attainment) της ισορροπίας, $F(t) = q_t/q_e$, ως συνάρτηση του χρόνου (t) σε δευτερόλεπτα (s), της μέσης ακτίνας (r) του προσροφητικού σωματιδίου και του μέσου (effective) συντελεστή εσωτερικής διάχυσης D_{eff} (m^2/s ή cm^2/s). Η θεωρητική υπόθεση προϋποθέτει ομοιόμορφα (ισότροπα) προσροφητικά σωματίδια σφαιρικού σχήματος, σταθερή συγκέντρωση του διαχεόμενου ιόντος στην υγρή φάση, σταθερή θερμοκρασία, σταθερό ρυθμό ανάδευσης, και ρυθμό μεταφοράς μάζας που ελέγχεται μόνο από την ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle diffusion) του ιόντος σε ένα πορώδες υλικό (Boyd et al., 1947; Reichenberg, 1953).

Προς διευκόλυνση του υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης D_{eff} μέσω γραμμικής παλινδρόμησης, το κλάσμα της δεύτερης παρένθεσης της 2.14 ορίζεται ως:

$$Bt = \frac{\pi^2 D_{eff}}{r^2} \quad (2.15)$$

Με βάση την αναλυτική προσέγγιση του Reichenberg, οι τιμές της παραμέτρου Bt μπορούν να υπολογιστούν για δύο διαφορετικά εύρη τιμών της $F(t)$ (Reichenberg, 1953).

Συγκεκριμένα:

Για $F(t) \leq 0.85$, οι τιμές της Bt δίνονται από την εξίσωση:

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3} - 2\pi \left[1 - \frac{\pi F(t)}{3}\right]^{0.5} = 6.28318 - 3.2899 F(t) - 6.28318 [1 - 1.0470 F(t)]^{0.5} \quad (2.16)$$

Για $F(t) > 0.85$, οι τιμές της Bt υπολογίζονται ως εξής:

$$Bt = -0.4977 - \ln[1 - F(t)] \quad (2.17)$$

Η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων που διέρχεται από την αρχή των αξόνων (x, y) και προκύπτει από το διάγραμμα διασποράς των τιμών της παραμέτρου Bt ως προς το χρόνο t ,

έχει κλίση ίση με την τιμή της Bt , από την οποία μπορεί να εκτιμηθεί ο συντελεστής D_{eff} μέσω της εξίσωσης 2.15.

Παρόλο που η συνθήκη της σταθερής συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας δεν ισχύει σε διεργασίες διαλείποντος έργου, δηλαδή σε αναδευόμενο ή στατικό αντιδραστήρα (batch reactor) (Worch, 2012), στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η εξίσωση 2.16 για $F(t) \leq 0.85$ ως μια απλοποιημένη προσέγγιση εκτίμησης του συντελεστή D_{eff} . Η διάμεση (median) ακτίνα των σωματιδίων του τροποποιημένου ζεόλιθου CaT-Z με εύρος διαμέτρου 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, είναι 0.4225 και 0.7975 mm, αντίστοιχα.

2.5. Δοκιμές εκρόφησης

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης (mg/g) τριών γεωχημικών κλασμάτων (fractions) του προσροφημένου P μετά από τα πειράματα προσρόφησης εφαρμόστηκε η μέθοδος της διαδοχικής εκρόφησης με τα εξής διαλύματα (Hedley et al., 1982): (α) 0.5 mol/L NaHCO_3 σε pH 8.5, (β) 0.1 mol/L NaOH και (γ) 0.5 mol/L HCl. Ως ολική εκροφητική ικανότητα (total q_{des}) του προσροφητικού υλικού θεωρήθηκε το άθροισμα των συγκεντρώσεων του P στα τρία στάδια εκρόφησης. Μετά από κάθε στάδιο εκρόφησης που διήρκεσε 24 ώρες, ο προσροφητής εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό, φυγοκεντρήθηκε και τοποθετήθηκε για 24 ώρες σε φούρνο προς ξήρανση. Οι συγκεκριμένες συνθήκες μεταχείρισης κάθε προσροφητικού υλικού περιγράφονται στις μεθόδους κάθε πειραματικής εργασίας της παρούσας διατριβής. Επομένως, η εκροφημένη ποσότητα $\text{PO}_4\text{-P}$ ανά μονάδα μάζας στερεού υλικού (q_{des}) ή αλλιώς η εκροφητική ικανότητα (desorption capacity), υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$q_{des} = C_{des} \cdot V/m \quad (2.18)$$

όπου C_{des} (mg/L) είναι η συγκέντρωση του $\text{PO}_4\text{-P}$ στο διάλυμα εκρόφησης, V (L) είναι ο όγκος του διαλύματος εκρόφησης και m (g) η μάζα του προσροφητικού υλικού.

Η εξίσωση 2.18 χρησιμοποιήθηκε και για τον υπολογισμό της εκροφημένης ποσότητας του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$) ή του καλίου (K^+) όπως περιγράφεται λεπτομερώς σε κάθε πειραματική μελέτη της διατριβής.

Σε κάποιες περιπτώσεις υπολογίστηκε και το ποσοστό εκρόφησης ως εξής:

$$D (\%) = 100 \cdot (q_{des}/q_{ads}) \quad (2.19)$$

όπου q_{des} η εκροφητική ικανότητα (Εξ. 2.18) και q_{ads} η εκτιμώμενη προσροφητική ικανότητα στην ισορροπία (Εξίσωση 2.1) ή σε δεδομένο χρόνο (Εξίσωση 2.2).

Τα παραπάνω στάδια εκρόφησης αντιστοιχούν (Hedley et al., 1982): (α) στον ασθενώς προσροφημένο (weakly bound) και φυτοδιαθέσιμο P ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$), γνωστό και ως Olsen-P (Olsen, 1954), (β) στον P που συνδέεται με τα οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (Al+Fe-P ή NaOH-P), και (γ) στον P που συνδέεται με το ασβέστιο και το μαγνήσιο (Ca+Mg-P ή HCl-P) της επιφάνειας του προσροφητή. Το φυτοδιαθέσιμο κλάσμα $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ θεωρείται ως ασταθής (labile P) και μετακινήσιμος P στα εδάφη, ενώ τα σχετικώς αδιάλυτα και ισχυρώς προσροφημένα κλάσματα NaOH-P και HCl-P ως μη ασταθή (non-labile P) (Hedley et al., 1982).

Η μέθοδος της διαδοχικής εκρόφησης του P παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς προσρόφησης, την πιθανή ανάκτηση του P από το διάλυμα εκρόφησης (π.χ. μέσω κατακρήμνισης) και τη φυτο-διαθεσιμότητά του σε περίπτωση χρήσης των προσροφητών ως εδαφοβελτιωτικά υλικά εμπλουτισμένα με θρεπτικά συστατικά (Guaya et al., 2016a). Η κλασμάτωση του P που ανακτήθηκε από πραγματικά υγρά απόβλητα έχει διερευνηθεί μόνο σε λίγες μελέτες που χρησιμοποίησαν τροποποιημένους φυσικούς ζεόλιθους, ιπτάμενη τέφρα ή ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (Guaya et al., 2016a; Hermassi et al., 2017a; Hermassi et al., 2017b; Xie et al., 2014b).

2.6. Στατιστική ανάλυση

Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται ως μέσοι όροι (μ) τριών επαναλήψεων ($n = 3$) με την τυπική απόκλισή τους (SD: standard deviation), η οποία απεικονίζεται στις γραμμές σφάλματος κάθε γραφικής παράστασης. Για τον στατιστικό έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων (multiple comparison test) και την ανάδειξη στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των μέσων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής y (q_{ads} , q_{des} , $R\%$ ή C_e) σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 5\%$ ($p < 0.05$), εφαρμόστηκε ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα (one-way ANOVA) και η μέθοδος Tukey HSD (Honestly Significant Difference test) (Abdi & Williams, 2010), χρησιμοποιώντας το στατιστικό πρόγραμμα Statgraphics Centurion 17. Η εξεταζόμενη

μηδενική υπόθεση (null hypothesis) δηλώνει ότι η ανεξάρτητη μεταβλητή x δεν επηρεάζει την υπό διερεύνηση εξαρτημένη μεταβλητή y ($H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$, για $k > 2$). Η εναλλακτική υπόθεση είναι $H_1: \mu_i \neq \mu_j$, για ένα τουλάχιστον ζεύγος τιμών (i, j). Επομένως, εάν η μηδενική υπόθεση απορριφθεί ($p \leq 0.05$), τότε υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ κάποιων μέσων όρων. Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν μετά τον έλεγχο ή τον κατάλληλο μετασχηματισμό της εξαρτημένης μεταβλητής, ώστε να ικανοποιούνται οι υποθέσεις της κανονικής κατανομής (έλεγχος Shapiro-Wilk) και των ίσων διακυμάνσεων (έλεγχος Levene ή Bartlett). Σε περιπτώσεις σύγκρισης μόνο δύο μέσων τιμών ($H_0: \mu_i = \mu_j$ και $H_1: \mu_i \neq \mu_j$, για $i \neq j$), που προέρχονται από δύο ανεξάρτητους πληθυσμούς δειγμάτων, εφαρμόστηκε ο έλεγχος κατανομής t (t -test). Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές στα γραφήματα απεικονίζονται με διαφορετικούς λατινικούς χαρακτήρες (πεζούς και κεφαλαίους).

2.7. Αναλυτικές τεχνικές

2.7.1. Φυσικοχημικές αναλύσεις

Φωσφορικά ανιόντα και αμμωνιακό άζωτο

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ανιόντων (εκφρασμένη σε mg P/L) και του αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4\text{-N}$ (σε mg N/L) μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (μοντέλο DR 2800) της εταιρείας Hach-Lange (Germany) στο Εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του ΓΠΑ, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο του ασκορβικού οξέος (4500-P-E) σε μήκος κύματος 880 nm και του κυανού της ινδοφαινόλης (4500-NH₃-F) στα 640 nm, αντίστοιχα (ARHA et al., 2012).

Η μέθοδος του ασκορβικού οξέος βασίζεται στην αντίδραση των φωσφορικών ανιόντων με το μολυβδαινικό αμμώνιο και το τρυγικό αντιμονιακό κάλιο σε όξινες συνθήκες, σχηματίζοντας φωσφορο-μολυβδαινικό σύμπλοκο, ενώ στη συνέχεια το ασκορβικό οξύ ανάγει το σύμπλοκο δίνοντας ένα έντονο κυανό χρώμα μολυβδαινίου (ARHA et al., 2012). Για την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5, 0.8 και 1 mg P/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με δισόξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) υψηλής καθαρότητας (> 99% κ.β.) (Murphy & Riley, 1962). Το μικτό αντιδραστήριο μέτρησης του $\text{PO}_4\text{-P}$ (10 mL), αποτελούμενο από H_2SO_4 , $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και ασκορβικό οξύ, παρασκευάστηκε σε ημερήσια

βάση και η μέτρηση του δείγματος στα 880 nm πραγματοποιήθηκε μεταξύ 10-30 λεπτών, μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1 cm.

Σε κάποιες μεμονωμένες περιπτώσεις, με σκοπό την ανίχνευση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων $\text{PO}_4\text{-P}$ σε διαλύματα εκρόφησης NaOH ή HCl , χρησιμοποιήθηκε το έτοιμο αντιδραστήριο PhosVer3 της εταιρείας Hach (σκόνη σε φακελάκια) σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 2.54 cm για δείγμα όγκου 10 mL. Η μέθοδος είναι ισοδύναμη αυτής του ασκορβικού οξέος (4500-P-E). Η πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τη μέθοδο PhosVer3 έγινε σε συγκεντρώσεις 0.04, 0.08, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 και 1 mg P/L. Στις περιπτώσεις που τα αραιωμένα δείγματα των αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW-1, OMW-2, ADWW) εμφάνισαν κίτρινο ή καφέ χρώμα (Κεφάλαιο 5 και 7), οι μετρήσεις του $\text{PO}_4\text{-P}$ πραγματοποιήθηκαν πρώτα με τη μέτρηση του τυφλού διαλύματος, που περιείχε δείγμα αραιωμένου αποβλήτου, H_2SO_4 και $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, και στη συνέχεια με την αφαίρεση της οπτικής πυκνότητας του τυφλού διαλύματος από την οπτική πυκνότητα κάθε δείγματος που μετρήθηκε με το κανονικό μικτό αντιδραστήριο (APHA et al., 2012).

Η αρχή της μεθόδου για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών ιόντων βασίζεται στην αντίδραση της αμμωνίας (NH_3) ή των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) με το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) και τη φαινόλη, η οποία καταλύεται από το νιτροπρωσσικό νάτριο, προς σχηματισμό μίας έντονα κυανής ένωσης, της ινδοφαινόλης (APHA et al., 2012). Για την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του $\text{NH}_4\text{-N}$ χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5 και 1 mg N/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη χρήση NH_4Cl υψηλής καθαρότητας (> 99% κ.β.). Η προσθήκη των αντιδραστηρίων στο δείγμα έγινε με την εξής σειρά: α) φαινόλη, β) νιτροπρωσσικό νάτριο και γ) οξειδωτικό διάλυμα αποτελούμενο από κιτρικό νάτριο ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), NaOH και NaOCl . Η μέτρηση της απορρόφησης στα 640 nm έγινε μετά την πάροδο μίας ώρας, αφού πρώτα τα δείγματα καλύφθηκαν με πλαστική μεμβράνη και τοποθετήθηκαν σε σημείο με χαμηλό φωτισμό (APHA et al., 2012).

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ως παράμετρος εκτίμησης της οργανικής ουσίας σε υγρά απόβλητα, μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο DR 2800 σε μήκος κύματος 410 nm, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LCK 314 και έτοιμα φιαλίδια της εταιρείας Hach, με εύρος μέτρησης 15-150 mg $\text{O}_2\text{/L}$. Η μέθοδος LCK 314 βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) παρουσία θειϊκού υδραργύρου (HgSO_4) ως καταλύτη, και είναι ισοδύναμη της πρότυπης μεθόδου

5220-D (APHA et al., 2012). Τα χλωριόντα των μετρούμενων δειγμάτων δεσμεύονται από τον HgSO_4 και καθιζάνουν ως HgCl .

Νάτριο, κάλιο, ασβέστιο και μαγνήσιο

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων καλίου (K^+) και νατρίου (Na^+) σε υδατικά διαλύματα και απόβλητα χρησιμοποιήθηκε το φλογοφωτόμετρο της εταιρείας Corning (μοντέλο 410) ή της εταιρείας BWB Technologies (μοντέλο XP) στο εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του ΓΠΑ. Οι πρότυπες καμπύλες και εξισώσεις βαθμονόμησης των οργάνων υπολογίστηκαν κάθε φορά πριν τις μετρήσεις των δειγμάτων, χρησιμοποιώντας διαλύματα συγκέντρωσης 5, 10, 15, 20 mg K/L (ως KCl) ή 10, 20, 30, 40 mg Na/L (ως NaCl), που παρασκευάστηκαν από πρότυπα διαλύματα 1000 mg K/L ή 1000 mg Na/L. Στην περίπτωση του νατρίου, η εξίσωση αναφοράς για πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 10, 20, 30 και 40 mg Na/L, ήταν πολυωνυμική δευτέρου βαθμού ($y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$), ενώ για συγκεντρώσεις 5, 10, 15 και 20 mg Na/L, η σχέση ήταν γραμμική ($y = a \cdot x + b$).

Τα ιόντα ασβεστίου [Ca^{2+}] σε διαλύματα μετρήθηκαν μέσω τιτλοδότησης με EDTA-Na_2 (δινάτριο άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος), χρησιμοποιώντας ως δείκτη το αντιδραστήριο hydroxyphenol blue (CalVer 2) της εταιρείας Hach. Πριν την τιτλοδότηση, προστέθηκε στο δείγμα 1 mL KOH κανονικότητας 8 N, με σκοπό την άνοδο του pH σε τιμή 12-13, που προκαλεί την κατακρήμνιση του υδροξειδίου του μαγνησίου. Στο τελικό σημείο της τιτλοδότησης, το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε από ερυθρό-βιολετί σε κυανό. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τροποποίηση της πρότυπης μεθόδου 3500-Ca-B (APHA et al., 2012). Η συγκέντρωση του ασβεστίου (meq Ca^{2+} /L) υπολογίστηκε ως εξής:

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ (meq/L)} = \frac{1000 \times N \times (A-B)}{V} \quad (2.20)$$

όπου N (meq/L) είναι η κανονικότητα του διαλύματος EDTA (0.02 N), A και B είναι ο όγκος (mL) του διαλύματος EDTA που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος και του απιονισμένου νερού, αντίστοιχα, και V (mL) είναι ο όγκος του δείγματος που τιτλοδοτήθηκε.

Το άθροισμα της συγκέντρωσης των ιόντων του Ca^{2+} και του Mg^{2+} [$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$] μετρήθηκε μέσω τιτλοδότησης με EDTA-Na_2 , σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 2340-C (APHA et al., 2012). Η τιτλοδότηση πραγματοποιήθηκε με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος για τη

ρύθμιση του pH σε τιμή 10.1 ± 0.1 , χρησιμοποιώντας ως δείκτη την οργανική χρωστική calmagite (ManVer Hardness Indicator) της εταιρείας Hach. Στο τελικό σημείο της τιτλοδότησης, το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε από ερυθρό σε κυανό. Η συγκέντρωση του αθροίσματος $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]$, σε meq/L, υπολογίστηκε από εξίσωση, αντίστοιχη της 2.20. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση του μαγνησίου προσδιορίστηκε μέσω της σχέσης: $[Mg^{2+}] = [Ca^{2+}+Mg^{2+}] - [Ca^{2+}]$.

Ανταλλάξιμα κατιόντα και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

Οι συγκεντρώσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} , οι οποίες εκφράστηκαν σε meq/100 g προσροφητικού υλικού, προσδιορίστηκαν μετά από εκχύλιση συγκεκριμένης μάζας υλικού σε διάλυμα οξικού αμμωνίου (CH_3COONH_4), κανονικότητας 1 N (eq/L) και pH 7.0 (Bower et al., 1952). Τα δείγματα ανακινήθηκαν για 30 min σε σωλήνες φυγοκέντρησης των 50 mL, στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν για 5 min στις 4000 rpm, και τέλος πέρασαν από ηθμό κυτταρίνης (MN 615, Macherey-Nagel, Germany). Η συγκέντρωση κάθε κατιόντος (M^{+x}) στη στερεά φάση υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$M^{+x} (meq/100 g) = \frac{C_{cation} \times V \times 100}{m \times 1000 \times AW_{cation}} \quad (2.21)$$

όπου C_{cation} (mg/L) είναι η συγκέντρωση του μονοσθενούς ή δισθενούς κατιόντος (M^{+x}) στο εκχυλιστικό διάλυμα, V (mL) είναι ο όγκος του εκχυλιστικού διαλύματος (1 N CH_3COONH_4), m (g) είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού, και AW_{cation} το γραμμοίσοδύναμο βάρος του κατιόντος: 1 meq Na^+ = 23 mg, 1 meq K^+ = 39 mg, 1 meq Ca^{2+} = $40/2 = 20$ mg. Στο Κεφάλαιο 6, η παραπάνω μέθοδος εκχύλισης εφαρμόστηκε και με απιονισμένο νερό, ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2.8 $\mu S/cm$, για τον προσδιορισμό των τεσσάρων υδατοδιαλυτών κατιόντων στον τροποποιημένο ζεόλιθο μεγέθους 1.19-2 mm και στην ιπτάμενη τέφρα.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ ή CEC) των προσροφητικών υλικών εκτιμήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 9081 της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA), η οποία εφαρμόζεται σε ασβεστούχα και μη εδάφη (USEPA, 1986). Η μέθοδος βασίζεται πρώτα στον κορεσμό του στερεού δείγματος με διάλυμα οξικού νατρίου (1 N $CH_3COONa \cdot 3H_2O$) σε pH 8.2 και έπειτα στην αντικατάσταση των προσροφημένων ιόντων Na^+ με NH_4^+ χρησιμοποιώντας διάλυμα οξικού αμμωνίου (1 N CH_3COONH_4) σε pH 7.0.

Στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν 0.5 g ακατέργαστου (NZ), τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ή ιπτάμενης τέφρας (FA) σε τρεις επαναλήψεις. Το μείγμα με οξικό νάτριο τοποθετήθηκε σε σωλήνες φυγοκέντρησης των 50 mL και ανακινήθηκε σε οριζόντιο αναδευτήρα για 10 min, καταλήγοντας στην απόχυση του υπερκείμενου υγρού μετά από φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 5 min. Η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες δύο φορές. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα ανακινήθηκε για 10 min με ισοπροπυλική αλκοόλη, η οποία αποχύθηκε μετά από φυγοκέντρηση, διαδικασία που επίσης επαναλήφθηκε δύο φορές. Στο τελευταίο στάδιο, που πραγματοποιήθηκε τρεις φορές συνολικά, τα δείγματα ανακινήθηκαν για 10 min σε οξικό αμμώνιο 1 N, το pH του οποίου ρυθμίστηκε στο 7.0 με λίγες σταγόνες NH₄OH. Κάθε φορά, το υπερκείμενο υγρό συλλέχθηκε μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, ο όγκος της οποίας συμπληρώθηκε με το διάλυμα εκχύλισης. Η συγκέντρωση του εκροφημένου Na⁺ στην ογκομετρική φιάλη μετρήθηκε σε φλογοφωτόμετρο (Corning 410) και η ΙΑΚ υπολογίστηκε σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 100 γραμμάρια (meq/100 g) υλικού ως εξής:

$$CEC \text{ (meq/100 g)} = \frac{C_{Na} \times V \times 100}{m \times AW_{Na}} \quad (2.22)$$

όπου C_{Na} (mg/L) είναι η συγκέντρωση του Na⁺ στο εκχύλισμα (οξικό αμμώνιο), V (L) είναι ο όγκος του εκχυλίσματος στην ογκομετρική φιάλη εκφρασμένος σε λίτρα, m (g) είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού, και AW_{Na} το ατομικό βάρος του Na⁺ (1 meq Na⁺ = 23 mg).

Η μέθοδος 9081 εφαρμόστηκε επίσης για κορεσμό του ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου, και της ιπτάμενης τέφρας, με οξικό νάτριο και έπειτα για εκχύλιση με οξικό αμμώνιο, διάρκειας 24 ωρών κάθε φορά (δηλαδή συνολικός χρόνος κορεσμού με οξικό νάτριο ή εκχύλισης με οξικό αμμώνιο: 3 × 24 h), ώστε να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στον υπολογισμό της ΙΑΚ.

Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας, pH, ολικών και πτητικών στερεών

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (electrical conductivity: EC) και το δυναμικό του υδρογόνου (potential of hydrogen: pH) των υδατικών διαλυμάτων και των υγρών αποβλήτων μετρήθηκαν με τα βαθμονομημένα όργανα Multi 3430 της εταιρείας WTW (Germany) και 827 pH lab της Metrohm (Switzerland), αντίστοιχα, τα οποία διαθέτουν αυτόματη αναγωγή

της θερμοκρασίας στους 25 °C. Τα ολικά στερεά (total solids: TS) υπολογίστηκαν μετά από ξήρανση συγκεκριμένου όγκου αποβλήτου στους 103-105 °C (μέθοδος 2540-B), ενώ τα πτητικά στερεά (volatile solids: VS) μετά από πύρωση του ξηραμένου υπολείμματος στους 550 °C (μέθοδος 2540-E) (APHA et al., 2012). Και στις δύο περιπτώσεις, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχες κάψες πορσελάνης και παρέμειναν για 24 ώρες σε κλίβανο ξήρανσης. Πριν από τη ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας (με ακρίβεια 0.0001 g), τα δείγματα παρέμειναν για 30 λεπτά σε ξηραντήρα (dessicator). Τα ολικά και πτητικά στερεά υπολογίστηκαν ως εξής:

$$TS (g/L) = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^3}{V_{sample}} \quad (2.23)$$

$$VS (g/L) = \frac{(m_2 - m_3) \times 10^3}{V_{sample}} \quad (2.24)$$

Όπου V_{sample} είναι ο όγκος του αποβλήτου, m_1 (g) το βάρος της κάψας, m_2 (g) το βάρος του ξηραμένου υπολείμματος (103-105 °C) και της κάψας μαζί, και m_3 (g) το βάρος του υπολείμματος και της κάψας μετά την πύρωση στους 550 °C. Τα ολικά στερεά περιλαμβάνουν τα αιωρούμενα (suspended) και διαλυμένα (dissolved) ανόργανα και οργανικά στερεά, ενώ τα πτητικά στερεά αποτελούν μία προσέγγιση της ποσότητας της οργανικής ύλης στο στερεό κλάσμα στερεών και υγρών αποβλήτων (APHA et al., 2012).

Ολική αλκαλικότητα, ολικός οργανικός άνθρακας και λοιπές παράμετροι

Η ολική αλκαλικότητα (total alkalinity) των χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου στον Πίνακα 5-1 και 7-1 προσδιορίστηκε στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (ΕΒΙΜΗΤΕΠ) του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, ενώ αυτή του χωνεμένου αποβλήτου στον Πίνακα 6-1 στο Κρατικό Ινστιτούτο Γεωργικής Μηχανικής και Βιοενέργειας (State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy) στο Πανεπιστήμιο του Hohenheim (Γερμανία). Και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση 50 mL δείγματος με H_2SO_4 σε τελικό σημείο pH 4.5, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 2320-B (APHA et al., 2012), και η αλκαλικότητα εκφράστηκε ως mg $CaCO_3/L$:

$$mg\ CaCO_3/L = \frac{V_{acid} \times N \times 50 \times 10^3}{V_{sample}} \quad (2.25)$$

Όπου V (mL) είναι ο όγκος του οξέος που καταναλώθηκε στην τιτλοδότηση, N (eq/L) η κανονικότητα του οξέος (0.1 ή 0.02 N), V_{sample} (mL) ο όγκος του αποβλήτου που τιτλοδοτήθηκε, και 50 είναι το ισοδύναμο βάρος του $CaCO_3$ (μοριακό βάρος/σθένος).

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC, total organic carbon) σε λειοτριβημένα δείγματα τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) και ιπτάμενης τέφρας (FA), πριν και μετά την προσρόφηση σε απόβλητα, πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή της εταιρείας Shimadzu (μοντέλο Solid Module SSM-5000A) στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (ΕΒΙΜΗΤΕΠ) του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό του ολικού (TC) και ανόργανου άνθρακα (IC), η διαφορά των οποίων δίνει τον TOC. Ο ολικός άνθρακας μετρήθηκε μετά από χώνευση του δείγματος στους 900 °C με παροχή οξυγόνου, και στη συνέχεια οξείδωση των παραγόμενων αερίων σε μικτό καταλύτη κοβαλτίου-πλατίνας, με σκοπό την πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , το οποίο μετρήθηκε στον ανιχνευτή της κύριας μονάδας του αναλυτή. Ο ανόργανος άνθρακας προσδιορίστηκε σε ξεχωριστή μονάδα καύσης του δείγματος στους 200 °C μετά από προσθήκη φωσφορικού οξέος, και τέλος μέτρηση του παραγόμενου CO_2 . Η καμπύλη αναφοράς για τον ολικό άνθρακα κατασκευάστηκε με γνωστές μάζες γλυκόζης, γνωρίζοντας την κατά βάρος περιεκτικότητα της ένωσης σε άνθρακα (40%), ενώ για τον ανόργανο άνθρακα χρησιμοποιήθηκε $NaHCO_3$.

Οι μετρήσεις των υπόλοιπων χαρακτηριστικών των αποβλήτων OMW-1, OMW-2 και ADOMW που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα του Κεφαλαίου 5 (Πίνακας 5-1) και 7 (Πίνακας 7-1), όπως ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), υδατάνθρακες (ως ισοδύναμο γλυκόζης), ολικές φαινόλες (ως ισοδύναμο συριγγικού οξέος), πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), έλαια και λίπη (oil and fats), πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (ΕΒΙΜΗΤΕΠ) του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους που αναφέρονται σε προγενέστερες μελέτες (Dareioti et al., 2014; Josefsson, 1983; Tsigkou et al., 2019). Για τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Agilent Technologies 7890A).

2.7.2. Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc})

Το σημείο μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου (point of zero charge) του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) εκτιμήθηκε για τα κλάσματα μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm (Κεφάλαιο 3). Εφαρμόστηκε η τεχνική της προσθήκης του προσροφητικού υλικού (powder addition technique) σε διαλύματα ίδιας ιοντικής ισχύος, αλλά σε διαφορετικές τιμές pH (Cristiano et al., 2011). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 200 mg στερεού υλικού σε 20 mL διαλύματος 0.1 mol/L NaCl (τρεις επαναλήψεις). Για το μέγεθος 0.5-1.19 mm, το αρχικό pH ρυθμίστηκε με αραιά ή πυκνά διαλύματα HCl και NaOH σε αρχικές τιμές 5, 7, 9 και 10. Για το μέγεθος 1.19-2 mm, το pH ρύθμιστηκε σε τιμές 4, 6, 7, 9 για τον ακατέργαστο ζεόλιθο και 4, 6, 7, 9, 10 για τον τροποποιημένο. Τα διαλύματα ανακινήθηκαν για 48 ώρες στους 25 °C προκειμένου να μετρηθεί το τελικό pH_f . Η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής τιμής του pH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) παρουσιάστηκε συναρτήσει των τιμών του αρχικού pH (pH_i) (Cristiano et al., 2011). Στη συνέχεια, το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) προσδιορίστηκε από την εξίσωση της γραμμικής παλινδρόμησης για $\Delta pH = 0$, όπου $y = a \cdot x + b \rightarrow \Delta pH = a \cdot pH_i + b$.

Στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας (FA) (Κεφάλαιο 6), 500 mg υλικού τοποθετήθηκαν σε 50 mL διαλύματος 0.1 mol/L NaCl. Τα μίγματα ανακινήθηκαν για 24 ώρες στους 25 °C χρησιμοποιώντας τέσσερα διαλύματα NaCl με ρυθμισμένο, αρχικό pH 6.68, 9.22, 10.84 και 12.23. Όλες οι δοκιμές προσδιορισμού του pH_{pzc} πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις.

2.7.3. Ποροσιμετρία αζώτου (N_2)

Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες είναι σημαντικές φυσικές ιδιότητες που επηρεάζουν την ποιότητα των προσροφητικών υλικών και την συμπεριφορά τους σε διεπιφανειακά φαινόμενα. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας, της μέσης διαμέτρου και του ολικού όγκου των πόρων του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) και της ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μανομετρική μέθοδο στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) της Θεσσαλονίκης, χρησιμοποιώντας τις συσκευές TriStar 3000 και Tristar II Plus της εταιρείας Micromeritics (ΗΠΑ).

Αρχικά, η προετοιμασία των ζυγισμένων δειγμάτων (0.7-0.8 g) έγινε σε συνθήκες κενού συνδυάζοντας θέρμανση στους 250 °C και απαέρωση για 18 ώρες, με σκοπό την απομάκρυνση φυσικά προσροφημένων μορίων, όπως ατμοσφαιρικός αέρας και υδρατμοί, και αποφεύγοντας μεταβολές στην επιφάνεια και στη στερεά δομή του προσροφητή (Thommes et al., 2015). Στη συνέχεια ακολούθησε προσδιορισμός του «νεκρού χώρου» (dead space) του δειγματοφορέα, δηλαδή του κενού όγκου (void volume) μεταξύ των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού, εισάγοντας ένα μη προσροφήσιμο αέριο (He). Μετά την απαέρωση των δειγμάτων για την απομάκρυνση του He, πραγματοποιήθηκε προσρόφηση και εκρόφηση αζώτου (N₂) στους 77 K (-196 °C, θερμοκρασία ζέσεως) αυξάνοντας και μειώνοντας την πίεση, αντίστοιχα, και υπολογίζοντας τον προσροφημένο ή εκροφημένο όγκο N₂ σε κάθε τιμή μερικής πίεσης ($p/p^0 = 0.0048-0.99$). Όπου p^0 είναι η πίεση κορεσμού του αζώτου. Το διάγραμμα του προσροφημένου και εκροφημένου όγκου του αερίου ανά γραμμάριο υλικού (cm³/g) ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του N₂ στην ισορροπία αποτέλεσε την ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης.

Η μορφή της ισόθερμης φυσικής προσρόφησης και εκρόφησης ενός αερίου μπορεί να δώσει γενικές πληροφορίες για α) τις ασθενείς ή ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της αέριας και της στερεάς φάσης (π.χ. τριχοειδής συμπύκνωση του αερίου στους πόρους, πλήρωση μικροπόρων σε πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις p/p^0 , υστέρηση μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης), β) το σχήμα των πόρων (π.χ. κυλινδρικοί ή κωνικοί, με στενό άνοιγμα ή κλειστό τελικό άκρο), γ) την πορώδη δομή (π.χ. μικρο-, μεσο- ή μακροπορώδη υλικά) και δ) τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας (π.χ. μη-πορώδης, μικρή ή μεγάλη εξωτερική επιφάνεια) ενός υλικού (Thommes et al., 2015). Για το σκοπό αυτό, η Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) πρότεινε την ταξινόμηση των παραπάνω ισόθερμων σε πέντε βασικούς τύπους (I-VI) καθώς και των βρόχων υστέρησης μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης σε έξι τύπους (H1, H2a, H2b, H3, H4, H5) (Thommes et al., 2015).

Η ειδική επιφάνεια (m²/g) εκτιμήθηκε με βάση την σιγμοειδή ισόθερμη προσρόφησης των Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al., 1938), ενώ ο ολικός όγκος (cm³/g) και η μέση διάμετρος (Å) των πόρων με τη μέθοδο υπολογισμού των Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951; Zimmerman et al., 2004). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις από τον κλάδο της προσρόφησης του αζώτου, ενώ οι τρεις παράμετροι υπολογίστηκαν με το λογισμικό Micromeritics MicroActive. Η ισόθερμη BET βασίζεται στην θεωρητική υπόθεση της πολυστρωματικής προσρόφησης σε ένα μη-πορώδες

υλικό με ενεργειακά ομοιογενή επιφάνεια και απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων (Worch, 2012). Σε πρώτη φάση, μέσω γραμμικής παλινδρόμησης εκτιμήθηκε η παράμετρος V_m από την παρακάτω γραμμική μορφή της ισόθερμης BET, η οποία παρουσίασε γραμμικότητα σε τιμές p/p^0 περίπου μεταξύ 0.03 και 0.13:

$$\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p^0} \quad (2.26)$$

όπου V (cm³/g) είναι ο προσροφημένος όγκος του N₂ σε σχετική πίεση p/p^0 , V_m είναι ο προσροφημένος όγκος του N₂ που απαιτείται για σχηματισμό ενός μονοστρώματος (monolayer capacity) στην επιφάνεια του υλικού, και C είναι θετική σταθερά που υποδεικνύει την ισχύ της προσρόφησης (Thommes et al., 2015). Οι παράμετροι V_m και C προσδιορίστηκαν από την εξίσωση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων με κλίση $(C-1)/(V_m C)$ και σημείο τομής με τον άξονα των τεταγμένων $(1/V_m C)$ (Brunauer et al., 1938).

Σε δεύτερη φάση, με βάση τον μονοστρωματικό προσροφημένο όγκο V_m υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια κατά BET (a_s -BET ή SSA) ως εξής:

$$a_s = V_m \cdot L \cdot \sigma_m / m \quad (2.27)$$

όπου σ_m είναι η εγκάρσια επιφάνεια ενός μορίου N₂ (0.162 nm²), L είναι ο αριθμός του Avogadro (6.022·10²³ mol⁻¹) και m (g) η μάζα του στερεού δείγματος (Thommes et al., 2015; Worch, 2012).

Η μέθοδος BJH που ακολουθεί μια σχετικά πολύπλοκη διαδικασία για τον υπολογισμό του ολικού όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων, θεωρείται κατάλληλη περισσότερο για μεσοπορώδη υλικά και βασίζεται στην εξίσωση Kelvin για την τριχοειδή συμπύκνωση:

$$\ln(p/p^0) = -2\gamma V_{molar} / RT(r_p - r_c) \quad (2.28)$$

όπου γ (N/m) είναι ο συντελεστής επιφανειακής τάσης του υγρού αζώτου, V_{molar} είναι ο όγκος ενός συμπυκνωμένου μορίου N₂ (δηλαδή υγρού N₂), R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία (°K), r_p (cm ή Å) είναι η μέση ακτίνα των πόρων υποθέτωντας κυλινδρικό σχήμα, και r_c (cm ή Å) είναι το πάχος της προσροφημένης

πολυστιβάδας αζώτου στα τοιχώματα των πόρων πριν εμφανιστεί τριχοειδής συμπύκνωση (Barrett et al., 1951; Thommes et al., 2015; Worch, 2012). Ουσιαστικά, η εξίσωση 2.18 σχετίζει την σχετική πίεση (p/p^0) με την μέση ακτίνα των πόρων, ενώ το πάχος r_c συναρτήσει της p/p^0 μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες στατιστικές μεθόδους (Worch, 2012). Η ελάχιστη ακτίνα στην οποία οι πόροι μπορούν να γεμίσουν από ένα αέριο σε δεδομένη πίεση p (N/m^2) δίνεται από την εξίσωση του Washburn:

$$r_p = -2\gamma \cos\theta/p \quad (2.29)$$

όπου γ (N/m) είναι ο συντελεστής επιφανειακής τάσης του N_2 και θ η γωνία επαφής μεταξύ του προσροφημένου N_2 και της στερεάς επιφάνειας που εξαρτάται από το προσροφητικό υλικό και κυμαίνεται μεταξύ 110 και 142° , και p (N/m^2) (Worch, 2012). Μετρώντας τον όγκο (V_p) του αερίου που εισέρχεται στο πορώδες ενός υλικού συναρτήσει της ασκούμενης πίεσης (p), είναι εφικτό να υπολογιστεί η σωρευτική (cumulative) ή διαφορική (differential) κατανομή του μεγέθους (r_p) των πόρων από τις παρακάτω σχέσεις (Worch, 2012):

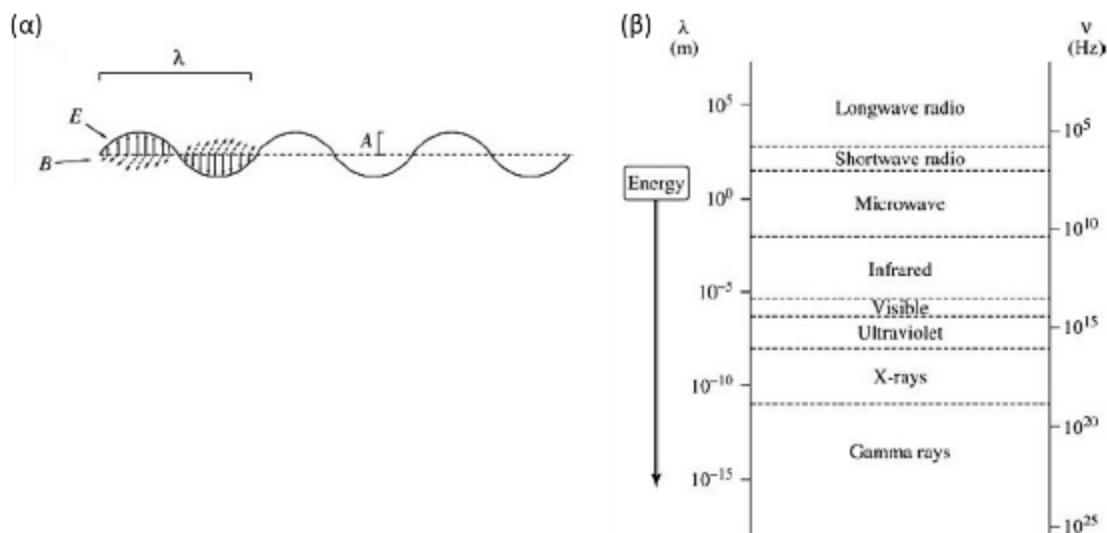
$$\sum \Delta V_p = f(\log r_p) \quad (2.30)$$

$$dV_p/d(\log r_p) = f(\log r_p) \quad (2.31)$$

2.7.4. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και φασματοσκοπικές τεχνικές

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπικές τεχνικές τόσο για τον χαρακτηρισμό των ορυκτών προσροφητικών υλικών όσο και για τον προσδιορισμό χημικών παραμέτρων σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω. Οι εφαρμογές των φασματοσκοπικών τεχνικών στην επιστήμη βασίζονται στο γεγονός ότι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, που αποτελείται από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο κάθετα μεταξύ τους αλλά και κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας (**Εικόνα 2-2α**), αλληλεπιδρά με τις διάφορες μορφές της ύλης (ιόντα, άτομα και μόρια) προκαλώντας ανακατεύθυνση (σκέδαση) της ακτινοβολίας ή μεταβάσεις (transitions) στα ενεργειακά επίπεδα (energy levels) των ατόμων, ιόντων και μορίων (Sheehan, 2013).

Το εύρος των ενεργειακών επιπέδων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καλείται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (**Εικόνα 2-2β**) (Sheehan, 2013). Κάθε περιοχή του φάσματος χαρακτηρίζεται από ένα κατά προσέγγιση εύρος μηκών κύματος (λ) και συχνοτήτων (ν), ενώ η ενέργεια κάθε κύματος (ή της ακτινοβολίας) δίνεται από τη θεμελιώδη εξίσωση της κβαντικής θεωρίας των Planck-Einstein: $E = h \cdot c / \lambda = h \cdot \nu$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/s) και h είναι η σταθερά του Planck (6.626×10^{-34} J·s) (Sheehan, 2013). Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, ακτινοβολία υψηλής ενέργειας παρουσιάζει βραχεία μήκη κύματος και υψηλές συχνότητες (μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα λόγω της σχέσης $c = \lambda \nu$), ενώ ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας χαρακτηρίζεται από μεγάλα μήκη κύματος και χαμηλές συχνότητες. Επειδή η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από κάθε περιοχή του φάσματος διαφέρει, οι αλληλεπιδράσεις της με ανόργανα και οργανικά μόρια γίνεται με ποικίλους αλλά διακριτούς τρόπους, δίνοντας χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των μορίων και της ύλης γενικότερα. Ας σημειωθεί, ότι το ορατό (visible) στους ανθρώπους φως με μήκος κύματος 400-720 nm αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Sheehan, 2013).



Εικόνα 2-2. (α) Κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρικού (E) και μαγνητικού (B) πεδίου ως κάθετες συνιστώσες στη διεύθυνση διάδοσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος λ , και (β) ταξινόμηση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που εκτείνεται από τις ακτίνες γ έως τα ραδιοκύματα (Sheehan, 2013).

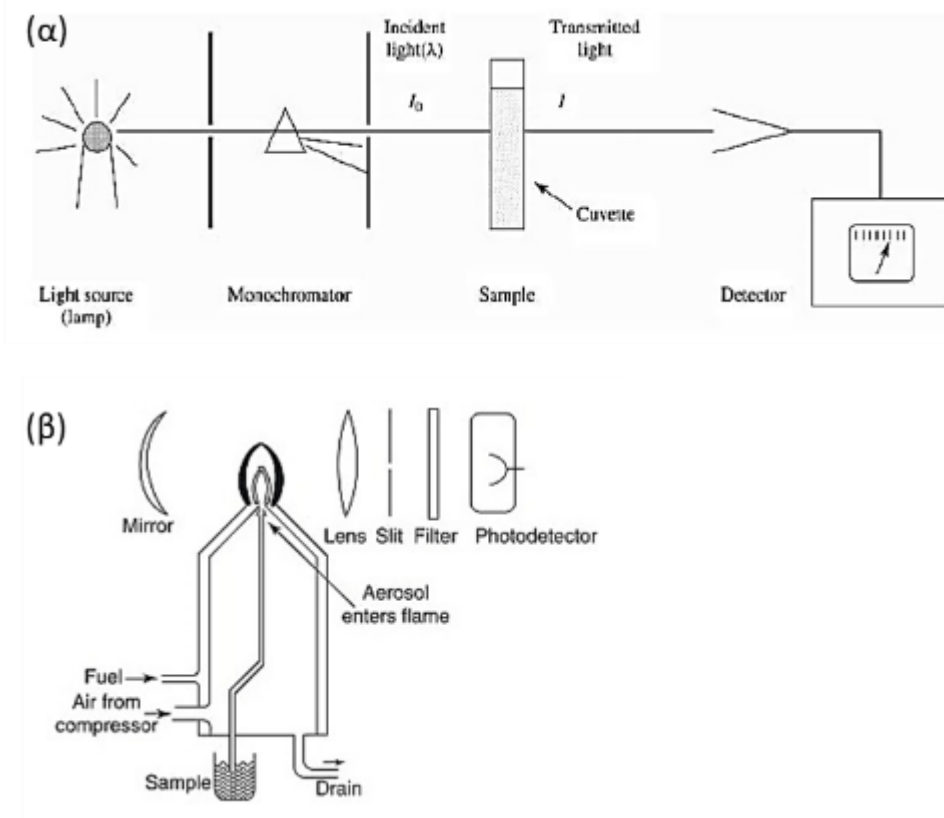
2.7.5. Φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV/Vis)

Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα των χρωμοφόρων (chromophores) μορίων ή τμημάτων τους σε ένα υδατικό διάλυμα, να απορροφούν μέρος της φωτεινής ενέργειας, όταν δέσμη ακτινοβολίας στο υπεριώδες ή ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος διέρχεται από το διάλυμα (Sheehan, 2013). Η ποσοτικοποίηση του φαινομένου της απορρόφησης (A : *absorbance*) του φωτός σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος (nm) βασίζεται στον νόμο των Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l} \rightarrow A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.32)$$

όπου I_0 και I είναι η ένταση του προσπίπτοντος και εξερχόμενου από το δείγμα φωτός, αντίστοιχα, $T = I/I_0$ είναι η διαπερατότητα (transmittance) του φωτός, ε είναι ο γραμμομοριακός συντελεστής απορρόφησης (ή συντελεστής εξάλειψης), c (mol/L) είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση της ένωσης που απορροφάει το προσπίπτον φως, και l (cm) είναι το μήκος (πάχος) της οπτικής διαδρομής της κυψελίδας που περιέχει το υγρό δείγμα. Πρακτικά, η μέγιστη μετρήσιμη απορρόφηση (A) σε ένα φασματοφωτόμετρο δεν μπορεί να ξεπεράσει την τιμή 3.0 που αντιστοιχεί σε διαπερατότητα 0.1% (Sheehan, 2013). Το γινόμενο ($\varepsilon \cdot c \cdot l$) ονομάζεται οπτική πυκνότητα (optical density) του δείγματος (Atkins & de Paula, 2014).

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού αποτελείται από μία λυχνία ως πηγή ακτινοβολίας, έναν μονοχρωμάτορα για τη διαλογή του επιθυμητού μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός, μία γυάλινη ή πλαστική, διάφανη κυψελίδα που περιέχει το υγρό δείγμα και έναν φωτοανιχνευτή που μετατρέπει την ένταση του διερχόμενου φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα ή τάση για την παραγωγή ηλεκτρικού σήματος (**Εικόνα 2-3α**). Ως ανιχνευτές χρησιμοποιούνται φωτοπολλαπλασιαστικοί σωλήνες (photomultiplier tubes) ή συστοιχίες φωτοδιόδων κρυστάλλων πυριτίου (Atkins & de Paula, 2014; Sheehan, 2013). Για μήκη κύματος στην ορατή περιοχή του φάσματος (290-900 nm) χρησιμοποιείται λυχνία βολφραμίου (W)-αλογόνου, ενώ στην υπεριώδη και ορατή περιοχή (210-370 nm) λυχνία δευτερίου (^2H) το οποίο είναι ισότοπο του υδρογόνου.



Εικόνα 2-3. Διάταξη (α) φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) μονής δέσμης φωτός (Sheehan, 2013), και (β) φλογοφωτόμετρου (Twyman, 2005).

2.7.6. Φλογοφωτομετρία

Η φλογοφωτομετρία, γνωστή και ως φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής (emission), είναι μία σχετικά χαμηλού κόστους αναλυτική τεχνική για τη μέτρηση αλκαλίων (Li, Na, K) σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (0-100 mg/L). Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην εξάτμιση και ατομοποίηση (atomization) του υγρού δείγματος σε φλόγα (**Εικόνα 2-3β**) που παράγεται κατά την καύση φυσικού αερίου ή μίγματος προπανίου-βουτανίου παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, με αποτέλεσμα τη διέγερση των ατόμων ενός στοιχείου σε ιόντα λόγω απώλειας ηλεκτρονίων (Kalra, 1997). Κατά την αποδιέγερση και επάνοδο των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state), εκπέμπεται ενέργεια με τη μορφή φωτονίων χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο. Η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου (Kalra, 1997).

Ένα φλογοφωτόμετρο αποτελείται από το σύστημα αναρρόφησης (aspiration) και νεφελοποίησης (nebulizer) του υγρού δείγματος, την πηγή της φλόγας στην οποία ατομοποιείται και διεγείρεται το δείγμα, τον μονοχρωμάτορα (οπτικά φίλτρα ή πρίσμα) για τη διαλογή του επιθυμητού μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (589 nm για Na

και 768 nm για K) και τον φωτοανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή) που μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα και σήμα (**Εικόνα 2-3β**) (Twyman, 2005). Στα φλογοφωτόμετρα της παρούσας διατριβής εφαρμόστηκε ρυθμός αναρρόφησης του δείγματος 3-6 mL/min, χρόνος σταθεροποίησης κάθε μέτρησης 20-30 δευτερόλεπτα και χρόνος προθέρμανσης του οργάνου 20-30 min.

2.7.7. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X, γνωστές και ως ακτίνες Röntgen, αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας με πολύ μικρά μήκη κύματος $0.1-100 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$) (**Εικόνα 2-2**), η οποία παράγεται κατά την πρόσπτωση δέσμης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων σε έναν μεταλλικό στόχο (άνοδος χαλκού ή μολυβδαινίου) εντός αερόκενου σωλήνα (**Εικόνα 2-4α**) (Sheehan, 2013). Ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται το νήμα βολφραμίου (W) της καθόδου στο οποίο αναπτύσσεται υψηλή τάση ρεύματος (Sheehan, 2013). Η υψηλή κινητική ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων (τάξης αρκετών 10^4 eV) απορροφάται από τα ηλεκτρόνια της ανόδου προκαλώντας ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (διεγέρσεις) από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου προς τις εξωτερικές (Sheehan, 2013). Στη συνέχεια, η επιστροφή των επιβραδυνόμενων ηλεκτρονίων στην θεμελιώδη κατάσταση (ground state) οδηγεί στην εκπομπή των ακτίνων X. Σε κρυσταλλογραφικές μελέτες επιλέγεται η ισχυρότερη χαρακτηριστική ακτινοβολία K_α του χαλκού (Cu) με μήκος κύματος 1.542 \AA , η οποία διαχωρίζεται κατά τη διέλευση της δέσμης των ακτίνων X από ηθμό νικελίου (Ni) ή μονοχρωμάτορα γραφίτη (Sheehan, 2013).

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X αποτελείται από την πηγή της μονοχρωματικής ακτινοβολίας (αερόκενη λυχνία) και τον ανιχνευτή-απαριθμητή (detector-counter) που λαμβάνει μόνο την χαρακτηριστική ακτινοβολία K_α (**Εικόνα 2-4β**). Οι δύο μονάδες τοποθετούνται στην περιφέρεια ενός διαβαθμισμένου κύκλου, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται ο δειγματοφορέας (Porpe et al., 2001). Μεταξύ του δειγματοφορέα και των δύο παραπάνω μονάδων παρεμβάλλονται αποκλίνουσες σχισμές (slits) (**Εικόνα 2-4β**) με σκοπό τον περιορισμό της σκεδαζόμενης (scattered) ακτινοβολίας, τη μείωση του θορύβου του υποβάθρου και την ευθυγράμμιση της ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία K_β , η οποία περιθλάται σε ελαφρώς διαφορετική γωνία από την K_α , κατευθύνεται με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα εκτός του ανιχνευτή του περιθλασίμετρου (Porpe et al., 2001). Η μηχανική

σύνδεση του ανιχνευτή και του δειγματοφορέα με ένα γωνιόμετρο επιτρέπει την ταυτόχρονη περιστροφή του ανιχνευτή με γωνιακή ταχύτητα 2θ μοίρες ανά λεπτό ($\omega = d\theta/dt$) και του δειγματοφορέα με θ μοίρες ανά λεπτό, δηλαδή σε σταθερή αναλογία 2:1 (Porpe et al., 2001). Τέλος, τα σήματα που λαμβάνει ο ανιχνευτής μετατρέπονται σε συνεχές ρεύμα και με το κατάλληλο λογισμικό, το ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ απεικονίζεται σε έναν υπολογιστή.

Το πλεονέκτημα της χρήσης των ακτίνων Χ στον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών και της ορυκτολογικής σύστασης των πετρωμάτων έγκειται στο γεγονός ότι το μήκος της ακτινοβολίας είναι παρόμοιας τάξης μεγέθους (angstrom) με το μέγεθος των ατόμων και των ομοιοπολικών δεσμών (Sheehan, 2013). Δεδομένου ότι κάθε κρυσταλλικό ορυκτό χαρακτηρίζεται από μοναδική χημική σύσταση και τριασδιάστατη διευθέτηση των ατόμων στη δομή του (βλέπε μοναδιαία κυψελίδα κρυστάλλου στην **Εικόνα 2-4γ**), η περίθλαση των ακτίνων Χ από το κρυσταλλικό πλέγμα του θα πραγματοποιείται με μοναδικά χαρακτηριστικό τρόπο (Stanjek & Häusler, 2004).

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ περιγράφεται από την εξίσωση του Bragg (2.33), ο οποίος θεώρησε ότι ένας κρύσταλλος αποτελεί μία σειρά όμοιων και παράλληλων πλεγματικών επιπέδων (**Εικόνα 2-4δ**), η τρισδιάστατη θέση των οποίων προσδιορίζεται από τους δείκτες hkl (δείκτες Miller), με σταθερή απόσταση d_{hkl} μεταξύ τους, που ανακλούν τις ακτίνες Χ.

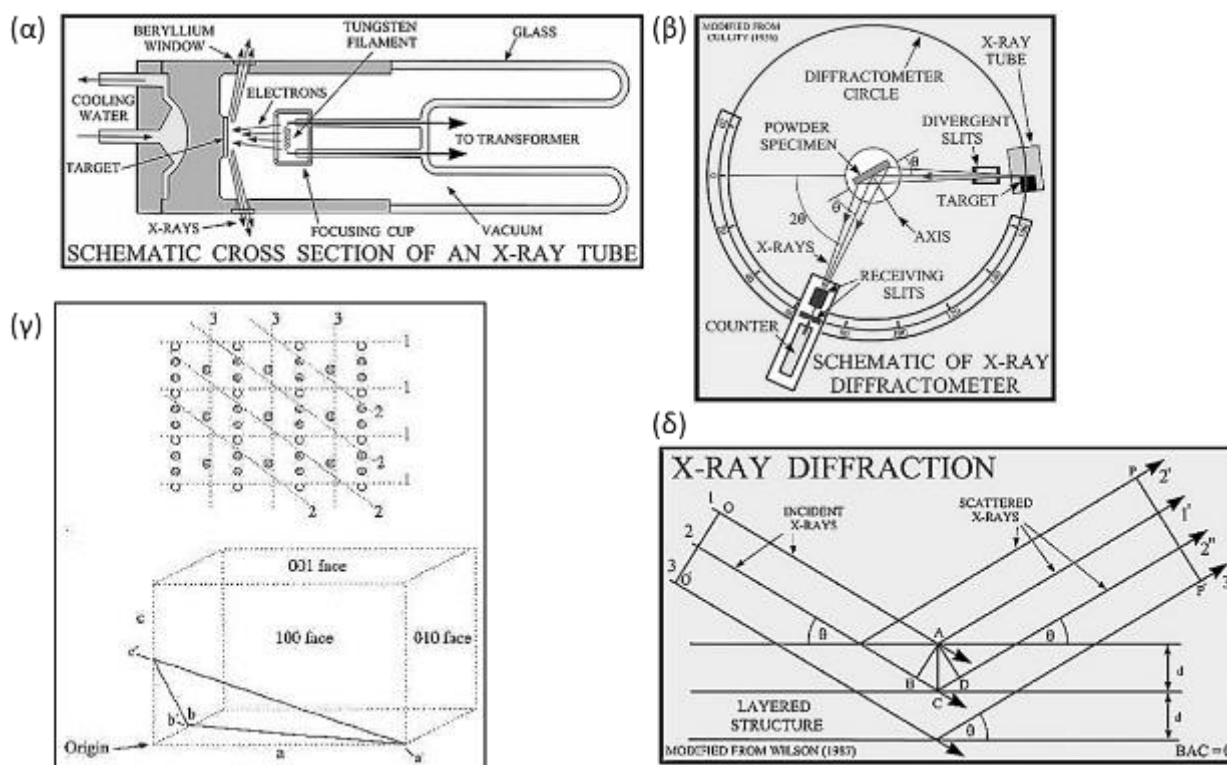
$$2d \eta \mu \theta = n \lambda \quad (2.33)$$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ δύο παράλληλων πλεγματικών επιπέδων, θ είναι η γωνία περίθλασης μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης και των πλεγματικών επιπέδων (**Εικόνα 2-4δ**), λ είναι το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας K_α και n είναι ακέραιος αριθμός των μηκών κύματος που αντιστοιχούν στην τάξη της ανάκλασης. Η μόνη πειραματική παράμετρος στην παραπάνω εξίσωση είναι η γωνία θ , καθώς η απόσταση d αποτελεί σταθερή ιδιότητα ενός κρυστάλλου για δεδομένους δείκτες hkl (Sheehan, 2013).

Στην παρούσα διατριβή, η μέθοδος XRD εφαρμόστηκε σε λειοτριβημένα δείγματα ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη και ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA), πριν και μετά την προσρόφηση σε υδατικά διαλύματα ή υγρά απόβλητα. Στην πρώτη, δεύτερη, τρίτη και πέμπτη πειραματική εργασία της διατριβής

(Κεφάλαιο 3-5 και 7), οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε περιθλασίμετρο της εταιρείας SIEMENS (μοντέλο D-5000) στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) της Πτολεμαΐδας, το οποίο ως πηγή ακτίνων Χ είχε λυχνία χαλκού (Cu) με μήκος κύματος χαρακτηριστικής ακτινοβολίας K_{α} 1.54184 Å, και μονοχρωμάτορα φίλτρο νικελίου (Ni). Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου είχαν ως εξής: τάση της λυχνίας 35 kV και ένταση ρεύματος 25 mA, σάρωση δείγματος για γωνίες περίθλασης 2θ από 3 έως 70° (μοίρες), με μέγεθος και ρυθμό βήματος 0.02° ανά δευτερόλεπτο (s).

Στην τέταρτη και πέμπτη πειραματική εργασία (Κεφάλαιο 6 και 7) χρησιμοποιήθηκε επίσης το περιθλασίμετρο D-5005 της εταιρείας Bruker (Siemens) σε συνδυασμό με το λογισμικό DIFFRACplus, στον τομέα Ορυκτολογίας και Πετρολογίας της Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Τα δείγματα σαρώθηκαν σε γωνίες περίθλασης 2θ μεταξύ 3 και 65°, με ταχύτητα 1° ανά λεπτό (min) και μέγεθος βήματος 0.01 sec⁻¹, χρησιμοποιώντας την ακτινοβολία K_{α} αερόκενου σωλήνα με λυχνία Cu, σε τάση 40 kV και ένταση ρεύματος 40 mA. Τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας αξιολογήθηκαν μέσω του λογισμικού Diffrac.EVA (έκδοση v4.1) στο εργαστήριο Ορυκτολογίας και Γεωλογίας του ΓΠΑ. Η αποτίμηση όλων των ακτινοδιαγραμμάτων της διατριβής έγινε με τη ηλεκτρονική βάση δεδομένων PDF-2 1999 (peak database) του Διεθνούς Κέντρου για Δεδομένα Περίθλασης (ICDD).



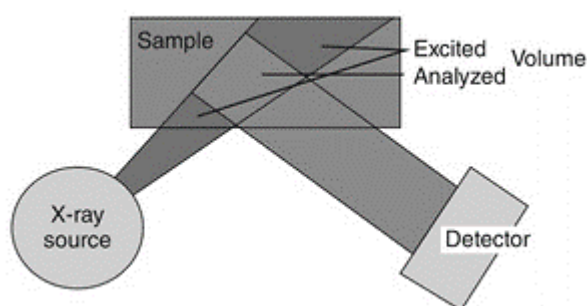
Εικόνα 2-4. Σχηματική απεικόνιση (α) του αερόκενου σωλήνα εκπομπής ηλεκτρονίων και παραγωγής ακτίνων X, (β) της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X (Porpe et al., 2001), (γ) των πλεγματικών πεδίων (lattice planes) ενός κρυστάλλου σε δισδιάστατη και τρισδιάστατη μορφή (Sheehan, 2013), και (δ) του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων X από σειρά παράλληλων επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (Porpe et al., 2001).

2.7.8. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η φασματοσκοπία XRF (X-ray fluorescence) βασίζεται στην εκπομπή φθορίζουσών ακτίνων X από το δείγμα όταν ακτινοβολείται με δέσμη ακτίνων X. Γενικά, ένα φασματόμετρο XRF αποτελείται από την πηγή διέγερσης των ακτίνων X (σωλήνας εκπομπής ηλεκτρονίων), το δειγματοφόρα και τον ανιχνευτή του φασματόμετρου (Εικόνα 2-5) που καταγράφει τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος και ποσοτικοποιεί τις εντάσεις της φθορίζουσας ακτινοβολίας (Haschke et al., 2021). Για την καθοδήγηση της δέσμης ή/και τη διασπορά της φασματικής ενέργειας της προσπίπτουσας και της φθορίζουσας ακτινοβολίας παρεμβάλλονται πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια οπτικά στοιχεία, αντίστοιχα. Η αναλυτική απόδοση του οργάνου εξαρτάται από τη γεωμετρία μεταξύ της πηγής διέγερσης της δέσμης, του δείγματος και του φασματόμετρου. Τα φασματόμετρα XRF διακρίνονται σε διασποράς μήκους κύματος (wavelength-dispersive XRF) και διασποράς ενέργειας (energy-dispersive XRF) ανάλογα με τον τύπο διασποράς του φάσματος φθορισμού (Haschke et al., 2021).

Η μέθοδος XRF παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις για την ολική σύσταση (bulk composition) ενός στερεού δείγματος με μεγάλο στοιχειακό εύρος ανάλυσης. Στην παρούσα διατριβή, ο στοιχειακός προσδιορισμός λειοτριβημένων και ομογενοποιημένων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (FA), ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πραγματοποιήθηκε σε αυτόματο φασματόμετρο τύπου S4 Pioneer της εταιρείας Bruker AXS (Germany), στο Τμήμα Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας (ΤΟΠ) της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΕΑΓΜΕ) (Αχαρναί, Αττική). Οι στοιχειακές αναλύσεις για τα κύρια στοιχεία εκφράστηκαν σε ποσοστό (%) οξειδίων κ.β. και για τα ιχνοστοιχεία σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm).

Το φασματόμετρο S4 PIONEER είναι τύπου διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) με στοιχειακό εύρος ανάλυσης από βηρύλλιο (Be) έως ουράνιο (U). Λειτουργεί με άνοδο ροδίου (Rh) και μέγιστη ισχύ διέγερσης 4 kW (60 kV, 100 mA), παρέχοντας υψηλή ευαισθησία για ανίχνευση ελαφρών στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Η αναλυτική απόδοση για ελαφρά στοιχεία επιτυγχάνεται με το πολύ λεπτό παράθυρο σωλήνα βηρυλλίου σε συνδυασμό με βελτιστοποιημένες παραμέτρους διέγερσης της δέσμης. Το όργανο περιέχει τα κύρια φίλτρα για την προσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων X, ρυθμιστές (collimators) για την επιλογή της εκπεμπόμενης φθορίζουσας ακτινοβολίας και κρυστάλλους (Si ή Li) για την ανάλυσή της. Η βαθμονόμηση του οργάνου, η αξιολόγηση και αναφορά των μετρήσεων έγινε με το λογισμικό SPECTRA plus (Integrated Analytical Intelligence).



Εικόνα 2-5. Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου φθορισμού ακτίνων X (Haschke et al., 2021).

2.7.9. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS)

Η βασική αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) είναι η εκπομπή μιας λεπτής δέσμης (beam) ηλεκτρονίων με αρχική ενέργεια E_0 μεταξύ 0.1 και 30

keV. Μετά την εκπομπή και επιτάχυνση των ηλεκτρονίων σε υψηλή ενεργειακή κατάσταση, η δέσμη τροποποιείται μέσα από οπές (apertures), μαγνητικούς ή ηλεκτροστατικούς φακούς και ηλεκτρομαγνητικά πηνία (**Εικόνα 2-6α**), με σκοπό τη διαδοχική μείωση της διαμέτρου της δέσμης και τη σάρωση μιας διακριτής τοποθεσίας στην επιφάνεια ενός υλικού (Goldstein et al., 2017). Η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ηλεκτρονιακής δέσμης με το δείγμα έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή δύο ειδών ηλεκτρονίων από την επιφάνεια (**Εικόνα 2-6β**): (α) των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons, BSE) που χαρακτηρίζονται από υψηλή κινητική ενέργεια και (β) των δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE) τα οποία εξέρχονται με πολύ χαμηλή κινητική ενέργεια (0-50 eV) (Goldstein et al., 2017).

Τα σήματα των εξερχόμενων ηλεκτρονίων μετρώνται με τη βοήθεια του ανιχνευτή Everhart-Thornley που είναι ευαίσθητος και στα δύο είδη ηλεκτρονίων ή ενός δεύτερου που ανιχνεύει μόνο τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (ανιχνευτής BSE). Η ηλεκτρονιακή-οπτική στήλη και ο θάλαμος του δείγματος στα συμβατικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης λειτουργούν σε συνθήκες υψηλού κενού (πίεση $< 10^{-4}$ Pa), προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ανεπιθύμητη σκέδαση των δευτερογενών, οπισθοσκεδαζόμενων και δεσμικών ηλεκτρονίων λόγω σύγκρουσης με άτομα και μόρια του ατμοσφαιρικού αέρα (Goldstein et al., 2017). Απαραίτητη είναι επίσης η ομοιόμορφη και λεπτή επίστρωση (coating) μη αγώγιμων (μονωτικών) δειγμάτων με ένα αγώγιμο υλικό, επιθυμητού πάχους 2-10 nm, που θα είναι κατάλληλα γειωμένο ώστε το φορτίο της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων να διαχέεται στην επιφάνεια. Η επίστρωση με άνθρακα (γραφίτη) είναι καλύτερη για στοιχειακές αναλύσεις ακτίνων X (EDS), ενώ για βέλτιστες φωτογραφίες υψηλής ανάλυσης προτείνεται επίστρωση με χρυσό (Au), λευκόχρυσο (Pt) ή κράμα χρυσού-παλλαδίου (Au-Pd) που παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή (δ) εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος (Goldstein et al., 2017).

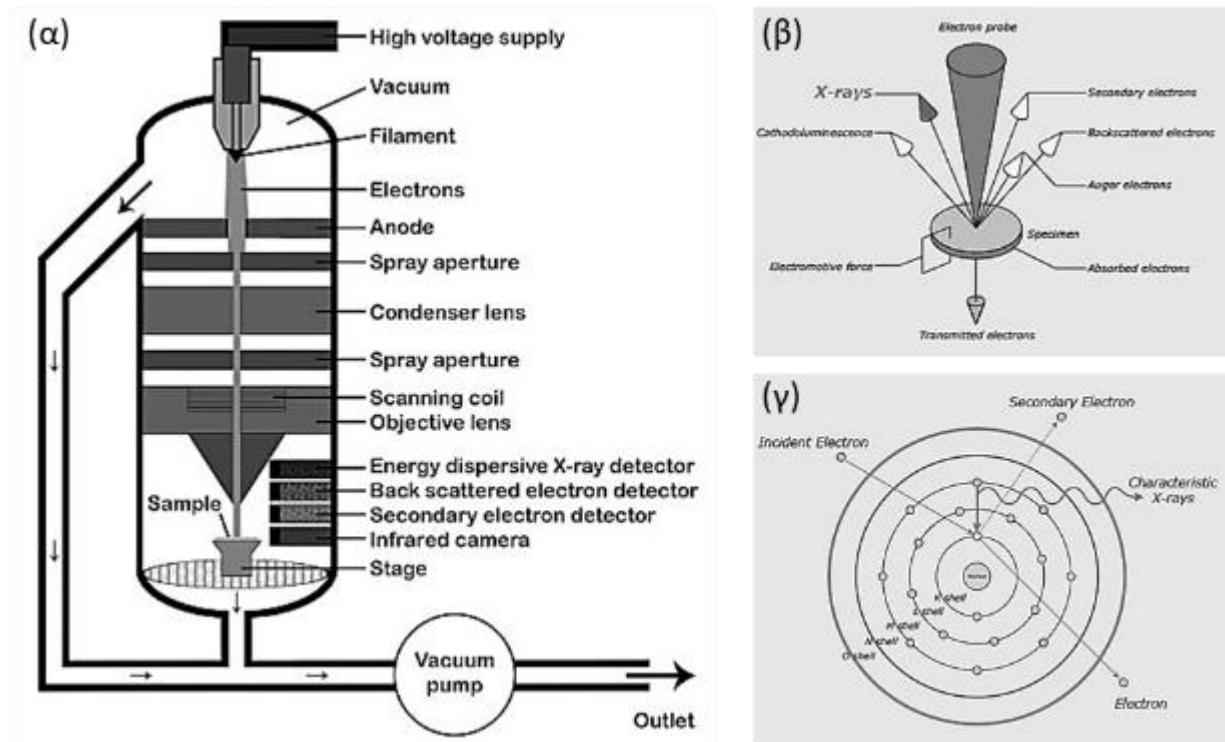
Οι ηλεκτρονιακές και οπτικές παράμετροι λειτουργίας του SEM που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της προσπίπτουσας δέσμης, όπως η ένταση του ρεύματος (1 pA έως 1 μ A), η ενέργεια (0.1-30 keV και όριο χαμηλής ενέργειας < 5 keV), η γωνία σύγκλισης (0.001-0.05 rad), ο χρόνος παραμονής (dwell time) και το βάθος πεδίου (depth-of-field) της εστίασης, μπορούν να ρυθμιστούν σε συνδυασμό με την αποτελεσματικότητα (efficiency) του ανιχνευτή, ανάλογα με το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα και το σχήμα ή το μέγεθος του δείγματος. Για λήψη φωτογραφιών υψηλής ανάλυσης επιλέγεται προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων μικρής διαμέτρου με χαμηλή ένταση ρεύματος, ενώ δέσμη υψηλής έντασης και

μεγαλύτερης διαμέτρου βελτιώνει την διακριτική ικανότητα για δείγματα χαμηλής αντίθεσης (contrast). Για την τρισδιάστατη απεικόνιση του δείγματος επιλέγεται η ελαχιστοποίηση της γωνίας απόκλισης της προσπίπτουσας δέσμης, η οποία αυξάνει το βάθος πεδίου της εστίασης, σε συνδυασμό με τη βέλτιστη απόσταση (working distance) μεταξύ αντικειμενικού φακού και δείγματος (Goldstein et al., 2017).

Η πρόσπτωση της ηλεκτρονιακής δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος προκαλεί την εκπομπή (α) των χαρακτηριστικών ακτίνων X με συγκεκριμένες ενέργειες φωτονίων για κάθε χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα (**Εικόνα 2-6γ**) και (β) των συνεχών ακτίνων X που σχηματίζουν ένα υπόβαθρο κάτω από τις χαρακτηριστικές ακτίνες X και εμφανίζονται σε ενέργειες από το μετρήσιμο όριο των 50 eV έως την αρχική ενέργεια E_0 της δέσμης (Goldstein et al., 2017). Εξαιρέση αποτελούν το υδρογόνο (H) και το ήλιο (He) που δεν εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες X. Ενδεικτικά, οι χαρακτηριστικές ακτίνες X (K_α) του οξυγόνου (O) είναι 0.525 keV, του νατρίου (Na) 1.041 keV, του μαγνησίου (Mg) 1.253 keV, του αργιλίου (Al) 1.487 keV, του πυριτίου (Si) 1.740 keV, του φωσφόρου (P) 2.013 keV, του καλίου (K) 3.312 keV και του ασβεστίου (Ca) 3.690 keV. Για να παραχθεί μια συγκεκριμένη χαρακτηριστική ακτίνα X πρέπει η ενέργεια (E_0) της προσπίπτουσας δέσμης να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη ενέργεια ιονισμού (E_c) της ατομικής στιβάδας (**Εικόνα 2-6γ**), που είναι υπεύθυνη για την εκπομπή της ακτίνας X ($E_0/E_c > 1$) (Goldstein et al., 2017).

Οι ποιοτικές και ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις της επιφάνειας των δειγμάτων βασίζονται στη μέτρηση του φάσματος των χαρακτηριστικών ακτίνων X με τη βοήθεια του φασματόμετρου ενέργειας διασποράς ακτίνων X (EDS). Ο ημιαγωγός πυριτίου (Si) ή λιθίου (Li) του ανιχνευτή του φασματόμετρου μπορεί να ανιχνεύσει φωτόνια από ένα ελάχιστο ενεργειακό όριο περίπου 40 eV έως την αρχική τιμή E_0 της δέσμης (δηλαδή μέχρι 30 keV) (Goldstein et al., 2017). Μετά την ποιοτική ταυτοποίηση ενός χημικού στοιχείου ακολουθεί η ποσοτική ανάλυση με βάση τη σχετική ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής (K_α) κάθε στοιχείου στο φάσμα EDS και το «πρωτόκολλο» του λόγου $k = I_{unknown}/I_{standard}$. Όπου $I_{unknown}$ είναι η ένταση της κορυφής του στοιχείου στο φάσμα του δείγματος και $I_{standard}$ είναι η ένταση της κορυφής του στοιχείου στο φάσμα ενός πρότυπου υλικού γνωστής και ομοιογενούς σύστασης σε μικροκλίμακα ή νανοκλίμακα, που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση του φασματόμετρου EDS. Επομένως, η βαθμονόμηση του οργάνου περιέχει ένα σύνολο αναλογιών k (k-ratio) που προέκυψαν από μια σειρά πρότυπων υλικών για διάφορα στοιχεία. Εναλλακτικά, η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος μπορεί να

γίνει με βάση ένα «μη βαθμονομημένο πρωτόκολλο» χρησιμοποιώντας βιβλιοθήκες πρότυπων φασμάτων που προέκυψαν από κάποιο παρόμοιο φασματομέτρο σε ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων της προσπίπτουσας δέσμης και του ανιχνευτή EDS (Goldstein et al., 2017).



Εικόνα 2-6. Σχηματική αναπαράσταση (α) διάταξης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Crawford & Quinn, 2017), (β) προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια του δείγματος, και (γ) εκπομπής χαρακτηριστικών ακτίνων X από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στιβάδες ενός ατόμου (Πηγή: <http://www.jeol.com/>).

Για την απεικόνιση της μορφολογίας και τη μελέτη της επιτόπιας στοιχειακής σύστασης της επιφάνειας του ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου στις τρεις πρώτες εργασίες της διατριβής (κεφάλαιο 3-5) χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης 6380 LV της εταιρείας JEOL, εξοπλισμένο με φασματομέτρο ενέργειας διασποράς ακτίνων X (EDS) της εταιρείας Oxford Instruments (μοντέλο INCAx-Sight 7388). Το συγκεκριμένο όργανο λειτουργεί στο Τμήμα Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΕΑΓΜΕ, Αχαρνάι). Η λήψη φωτογραφιών από επικαλυμένους με λευκόχρυσο (Pt) κόκκους των δειγμάτων, έγινε σε επιταχυνόμενη τάση 15–20 kV, ένταση 20 nA και διάμετρο δέσμης 1–2 μm. Η στοιχειακή ανάλυση των ορυκτών φάσεων πραγματοποιήθηκε σε ένταση δέσμης 20 nA και χρόνο μέτρησης 20 δευτερολέπτων (s). Ως

πρότυπα βαθμονόμησης του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν τα εξής φυσικά ορυκτά: κορούνδιο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) για το αργίλιο (Al), ιαδείτης [$\text{Na}(\text{AlFe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_8$] για το νάτριο (Na), αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) για το πυρίτιο (Si), βολλαστονίτης ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) για το ασβέστιο (Ca), περίκλαστο (MgO) για το μαγνήσιο (Mg), πυρίτης (FeS_2) για τον σίδηρο (Fe), ορθόκλαστο (KAlSi_3O_8) για το κάλιο (K), ρουτίλιο ($\alpha\text{-TiO}_2$) για το τιτάνιο (Ti) και φωσφίδιο γαλλίου (GaP) για τον φώσφορο (P).

Για τον χαρακτηρισμό του τροποποιημένου ζεόλιθου, της υπτάμενης τέφρας και της ζεολιθικής υπτάμενης τέφρας στη μελέτη του κεφαλαίου 7, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο JSM-IT300LV (JEOL) στο εργαστήριο Wiener της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών στην Αθήνα (ΑΣΚΣΑ) και το μοντέλο JSM-5600 (JEOL) εξοπλισμένο με φασματόμετρο EDS ISIS 300 (Oxford Instruments) στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Οι εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του SEM και οι ημι-ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις του φασματόμετρου EDS καταγράφηκαν από κόκκους δειγμάτων που επικαλύφθηκαν με άνθρακα. Οι αναλύσεις διεξήχθησαν σε επιταχυνόμενη τάση 15 kV και ένταση ρεύματος ανιχνευτή ~ 20 nA, παρέχοντας όγκους ανάλυσης της επιφάνειας με διάμετρο μικρότερη από 3 μm .

2.7.10. Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής (EPMA)

Ο ηλεκτρονικός μικροαναλυτής (electron probe microanalyzer: EPMA), γνωστός και ως electron microprobe analyser (EMPA), είναι ένα εξειδικευμένο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με πολλαπλά φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος ακτίνων X (WDS) (Zhao et al., 2015). Στα φασματόμετρα WDS, οι χαρακτηριστικές ακτίνες X που εκπέμπονται από το στερεό δείγμα μετά τον βομβαρδισμό και την αλληλεπίδρασή του με τη δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam), ανιχνεύονται με βάση το μήκος κύματος, ενώ στο φασματόμετρο EDS με βάση την ενέργειά τους. Ο ανιχνευτής του φασματόμετρου WDS περιλαμβάνει μερικούς κρυστάλλους περίθλασης και έναν αναλογικό μετρητή ροής αερίου (gas-flow) ή έναν σφραγισμένο (sealed) μετρητή. Η πηγή των ακτίνων X στο δείγμα, η επιφάνεια ενός κρυστάλλου περίθλασης και ο αναλογικός μετρητής αερίου ορίζουν έναν νοητό (imaginary) κύκλο σταθερής διαμέτρου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος Rowland (**Εικόνα 2-7**) (Zhao et al., 2015).

Σε αυτή τη διάταξη, οι κρύσταλλοι περίθλασης χρησιμοποιούνται για τη διασπορά των μηκών κύματος των χαρακτηριστικών ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα και για την εστίαση ενός συγκεκριμένου (specific) μήκους κύματος στους αναλογικούς μετρητές ροής αερίου ή στους σφραγισμένους μετρητές, με σκοπό τη μέτρηση. Επομένως, η ένταση της ακτίνας X που ανιχνεύεται από το φασματόμετρο WDS είναι γενικά χαμηλότερη από αυτήν που ανιχνεύεται από ένα φασματόμετρο ενέργειας διασποράς (EDS) για δεδομένο ρεύμα δέσμης ηλεκτρονίων, επειδή μόνο ένα μικρό μέρος των φωτονίων των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα φθάνει σε έναν κρύσταλλο περίθλασης (Zhao et al., 2015).

Τα σημαντικότερα στοιχεία ενός ηλεκτρονικού μικροαναλυτή είναι (Zhao et al., 2015): 1) η πηγή εκπομπής των ηλεκτρονίων (electron gun), που αποτελείται από ένα νήμα (κάθοδο) βολφραμίου (W) ή εξαβοριδίου του λανθανίου (LaB_6), 2) η στήλη των ηλεκτρονίων, αποτελούμενη από μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών, που χρησιμοποιούνται για τον χειρισμό της δέσμης των ηλεκτρονίων με τρόπο παρόμοιο της οπτικής του φωτός, 3) ο θάλαμος (chamber) του δειγματοφορέα, 4) η τράπεζα στην οποία τοποθετείται ο δειγματοφορέας, και η οποία ρυθμίζεται σε διευθύνσεις x, y και z, 5), οι ανιχνευτές γύρω από τον δειγματοφορέα, 6) το σύστημα δημιουργίας κενού (vacuum) στην ηλεκτρονική στήλη και στον θάλαμο του δείγματος, 7) τα φασματόμετρα WDS που βρίσκονται γύρω από την ηλεκτρονική στήλη με σκοπό την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτίνων X, 8) το οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός για την παρατήρηση του δείγματος, και 9) το σύστημα ελέγχου που αποτελείται από υπολογιστές με εγκατεστημένο εξειδικευμένο λογισμικό για τη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων. Τα στοιχεία 1 έως 6 περιέχονται επίσης σε ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Ένα σύγχρονο όργανο EPMA περιλαμβάνει σχεδόν όλες τις λειτουργίες ενός SEM, όντας εξοπλισμένο με ανιχνευτές δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), και φασματόμετρο EDS, και ενίοτε με ανιχνευτές καθοδοφωταύγειας (cathodoluminescence: CL) ή/και περίθλασης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (EBSD) (Zhao et al., 2015).

Η ικανότητα του οργάνου να λαμβάνει εικόνες των δειγμάτων σε μεγεθύνσεις έως 100,000 φορές, οφείλεται στη χρήση ανιχνευτών δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και εκπομπών πεδίου (field emission gun: FEG). Με τη βοήθεια αυτής της αναλυτικής τεχνικής μπορούν να προσδιοριστούν συγκεντρώσεις στοιχείων, από το βηρύλλιο (Be) μέχρι το ουράνιο (U), με χωροταξική (spatial) ανάλυση σε κλίμακα

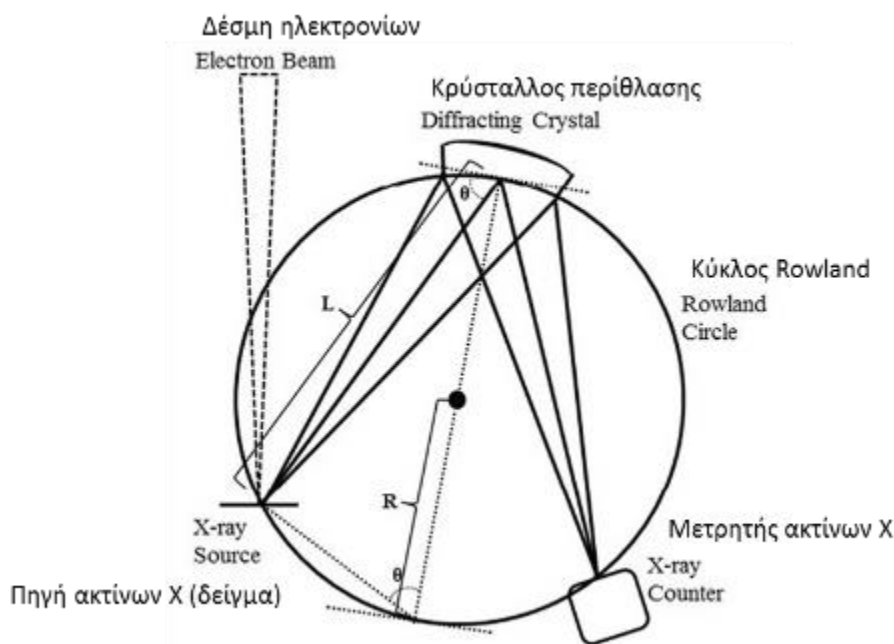
μικρομέτρου (μm) ή νανομέτρου (nm), και όριο ανίχνευσης έως μερικά ppm ($\mu\text{g/g}$) (Zhao et al., 2015).

Ο πρώτος μικροαναλυτής αναπτύχθηκε το 1951 από τον διδακτορικό φοιτητή Raimond Castaing στο Πανεπιστήμιο του Παρισιού, ο οποίος ανακάλυψε ότι η ένταση (I) μιας χαρακτηριστικής ακτίνας X είναι ανάλογη της συγκέντρωσης μάζας (C) του μετρούμενου στοιχείου, ενώ επηρεάζεται επίσης από τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων του δείγματος (matrix effect) (Zhao et al., 2015). Οι επιδράσεις της μήτρας του δείγματος, που πρέπει να διορθωθούν προκειμένου να προσδιοριστεί η πραγματική συγκέντρωση ενός στοιχείου, περιλαμβάνουν κυρίως την επιρροή του ατομικού αριθμού (Z) κάθε στοιχείου, της απορρόφησης των ακτίνων X (A), και του δευτερογενούς φθορισμού (F) (Zhao et al., 2015).

Η χρήση καλά χαρακτηρισμένων ορυκτών, γυαλιών ή συνθετικών υλικών ως πρότυπα αναφοράς (reference standards) για τη βαθμονόμηση του μικροαναλυτή, είναι ζωτικής σημασίας για αξιόπιστες ποσοτικές αναλύσεις (Zhao et al., 2015). Επίσης, η επιφάνεια του δείγματος πρέπει να είναι επίπεδη, μη χαραγμένη και καλά στιλβωμένη, ελαχιστοποιώντας τις επιπτώσεις που προκαλούνται από τις ανομοιομορφες επιφάνειες του δείγματος, με αποτέλεσμα ανομοιόμορφη εκπομπή ακτίνων X , λανθασμένη διόρθωση της απορρόφησης και λανθασμένα αποτελέσματα. Τέλος, μη αγώγιμα δείγματα πρέπει να επικαλύπτονται με άνθρακα, ο οποίος είναι αγώγιμος και επιτρέπει τη διέλευση των ακτίνων X που παράγονται από το δείγμα.

Ο ηλεκτρονικός μικροαναλυτής επιτρέπει την ποσοτικοποίηση στοιχειακών συγκεντρώσεων, επιπέδου έως 100 ppm ($\mu\text{g/g}$) ή 0.01% κ.β. (wt), σε επιφάνειες κλίμακας μικρομέτρου (μm). Σε ορισμένες αναλύσεις, η ανίχνευση στοιχείων στο όριο των 10 ppm ή χαμηλότερα, όπως τιτάνιο (Ti) σε χαλαζία, επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μεγάλους χρόνους μέτρησης (long count times), δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής έντασης και διόρθωση υποβάθρου (background) πολλαπλών σημείων. Η ποσοτικοποίηση των στοιχειακών συνθέσεων επιτυγχάνεται συγκρίνοντας την ένταση μιας χαρακτηριστικής ακτίνας X του δείγματος με την ένταση της χαρακτηριστικής ακτίνας X ενός γνωστού προτύπου (standard). Το μήκος κύματος της χαρακτηριστικής ακτίνας X ενός στοιχείου είναι αντιστρόφως ανάλογο του ατομικού του αριθμού (Z). Παρόλο που η ανάλυση EPMA θεωρείται γενικά μία μη καταστροφική τεχνική, η δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να βλάψει ευαίσθητα ορυκτά όπως ο άστριος και ο απατίτης, ή υαλώδη υλικά (Zhao et al., 2015).

Ο μικροαναλυτής JEOL JXA-8900 Superprobe του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας και Γεωλογίας του ΓΠΑ, χρησιμοποιήθηκε για σημειακές αναλύσεις στυλβωμένων και εμβαπτισμένων σε ρητίνη κόκκων ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου στα Κεφάλαια 4 και 5 της διατριβής. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με τέσσερα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (WDS) και ένα φασματόμετρο ενέργειας διασποράς ακτίνων Χ (EDS). Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επιταχυνόμενη τάση 15 kV, δέσμη ηλεκτρονίων έντασης 15 nA και εύρους 5 μm, χρόνο μέτρησης 20 s στην αιχμή και 10 s για κάθε υπόβαθρο. Για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πρότυπα ορυκτά: χαλαζίας (Si), κορούνδιο (Al), φαυαλίτης (Fe), ολιβίνης (Mg, Ni), διοψίδιος (Ca), μικροκλινής (K), ιαδεΐτης (Na), απατίτης (P), και χρωμίτης (Cr). Οι χάρτες ακτίνων Χ (X-ray maps) για την κατανομή των χημικών στοιχείων συλλέχθηκαν από επιλεγμένες περιοχές των στυλβωμένων κόκκων των γεωροφητών υπό τις εξής συνθήκες λειτουργίας του οργάνου: επιταχυνόμενη τάση 15 kV, δέσμη ηλεκτρονίων έντασης 50 nA, βήμα μέτρησης μεγέθους 0.5 μm, και χρόνο παραμονής της προσπίπτουσας δέσμης 100 ms για συνολικό χρόνο μεταξύ 2 και 5 ωρών.



Εικόνα 2-7. Γραφική αναπαράσταση του νοητού κύκλου Rowland, που αποτελείται από την πηγή των ακτίνων Χ στο στερεό δείγμα, τον κρύσταλλο περίθλασης και τον αναλογικό μετρητή αερίου. Όπου R είναι η ακτίνα του κύκλου, L είναι η θέση ανίχνευσης που ισούται με την απόσταση μεταξύ της πηγής των ακτίνων Χ (δείγμα) και του κρυστάλλου περίθλασης, και θ είναι η γωνία περίθλασης στην οποία η ένταση (intensity) των περιθλασμένων χαρακτηριστικών ακτίνων Χ ενισχύεται. Συνδυάζοντας την εξίσωση $L = 2R \sin\theta$ με αυτήν του νόμου του Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, προκύπτει η σχέση $L = n\lambda R/d$ (Zhao et al., 2015).

2.7.11. Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR-ATR)

Τα πλεονεκτήματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι η απλή προετοιμασία και γρήγορη ανάλυση των δειγμάτων, όπως και η εύκολη αναπαραγωγή των μετρήσεων που επιτρέπουν την εξαγωγή πληροφορίας για τους χημικούς δεσμούς των υλικών (Dunne et al., 2020). Η φασματοσκοπία IR βασίζεται στη μεταβολή της διπολικής ροπής των μορίων λόγω δόνησης των χημικών δεσμών μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου, που κυμαίνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως τα μικροκύματα, δηλαδή για μήκη κύματος περίπου 10^3 - 10^5 nm ή 1-100 μ m (**Εικόνα 2-2β**) (Sheehan, 2013). Τα δονητικά φάσματα υπέρυθρου αναφέρονται συνήθως ως συνάρτηση του κυματαριθμού ($\bar{\nu}$) της ακτινοβολίας με βάση την εξίσωση $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$ (όπου ν είναι η συχνότητα), ο οποίος εκφράζεται σε αντίστροφα εκατοστά (cm^{-1}) και υποδεικνύει τον αριθμό των πλήρων μηκών κύματος σε ένα δεδομένο μήκος (Atkins & de Paula, 2014). Η φασματοσκοπία IR εφαρμόζεται σε περιοχές του κοντινού (Near-IR, 14000 - 4000 cm^{-1}), μέσου (Mid-IR, 4000 - 400 cm^{-1}) και άπω (Far-IR, $> 400 \text{ cm}^{-1}$) υπέρυθρου φάσματος. Η φασματοσκοπία Mid-IR θεωρείται καταλληλότερη τεχνική για την άντληση ποσοτικών και δομικών πληροφοριών σε μοριακό επίπεδο συγκριτικά με την φασματοσκοπία Near-IR (Dunne et al., 2020; Fringeli, 2017). Οι δονητικές μεταβάσεις ($\Delta E = h\nu$) στην ενέργεια ενός ατόμου ή μορίου που απορροφά υπέρυθη ακτινοβολία ($40 \times 10^3 \text{ J/mol}$ για $\nu = 10^{13} \text{ Hz}$) είναι μικρότερες από τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις της φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού ($400 \times 10^3 \text{ J/mol}$ για $\nu = 10^{15} \text{ Hz}$) και των ακτίνων X ($4 \times 10^6 \text{ J/mol}$ για $\nu = 10^{18} \text{ Hz}$) (Sheehan, 2013).

Οι τρόποι δόνησης (mode) των ατόμων ή ομάδων ατόμων ενός μορίου, που διεγείρονται κατά την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας, εξαρτώνται από τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών τους. Για να προσδιοριστεί η θέση του κέντρου μάζας ενός γραμμικού μορίου (π.χ. CO_2) στο χώρο πρέπει να καθοριστούν δύο γωνίες, ενώ στα μη γραμμικά μόρια (π.χ. H_2O) απαιτούνται τρεις γωνίες με βάση τις συντεταγμένες x , y , z (Atkins & de Paula, 2014). Ως κανονικός τρόπος δόνησης ορίζεται η ανεξάρτητη και συγχρονισμένη κίνηση των διεγερμένων ατόμων η οποία δεν προκαλεί τη διέγερση ενός άλλου κανονικού τρόπου δόνησης (Atkins & de Paula, 2014). Τα διατομικά μόρια δονούνται μόνο με έναν κανονικό τρόπο που περιλαμβάνει την επιμήκυνση και συσπίρωση του δεσμού τους προσομοιώνοντας έναν μονοδιάστατο αρμονικό ταλαντωτή, ενώ τα πολυατομικά μόρια με ποικίλους τρόπους ως σύνθετη κίνηση των διεγερμένων ατόμων (Atkins & de Paula, 2014).

Ο ολικός αριθμός των κανονικών τρόπων δόνησης για γραμμικά μόρια (π.χ. CO₂) με N αριθμό ατόμων είναι 3N – 5 (**Εικόνα 2-8α**) και για μη γραμμικά μόρια (π.χ. H₂O) είναι 3N – 6 (**Εικόνα 2-8**) (Atkins & de Paula, 2014). Αν ένας τρόπος δόνησης δεν μεταβάλλει τη διπολική ροπή του μορίου, όπως για παράδειγμα η συμμετρική διαμήκης τάση (stretching vibration) του δεσμού C-O-C στο CO₂ (τρόπος ν_1 , ενεργός μόνο στη φασματοσκοπία Raman) (**Εικόνα 2-8α**) ή γενικά στα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια (N₂), τότε ο τρόπος δόνησης είναι ανενεργός στο υπέρυθρο (Atkins & de Paula, 2014). Οι κυριότεροι κανονικοί τρόποι δόνησης είναι η συμμετρική τάση (τρόπος ν_1), η κάμψη (bending vibration) εκτός επιπέδου (out-of-plane) (τρόπος ν_2), η ασύμμετρη τάση (τρόπος ν_3) και η ασύμμετρη κάμψη εντός επιπέδου (in-plane) (τρόπος ν_4) (Atkins & de Paula, 2014).

Στην παρούσα διατριβή, οι αναλύσεις λειοτριβημένων δειγμάτων των προσροφητικών υλικών έγιναν με τη χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (IR-ATR) σε φασματόμετρο της εταιρείας Bruker (μοντέλο Equinox 55) στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Αθήνα). Το φασματόμετρο ήταν εξοπλισμένο με κρύσταλλο διαμαντιού μονής ανάκλασης (single reflection) και μηχανική πρέσα ελατηρίου για την συμπίεση του δείγματος. Κάθε φάσμα IR-ATR αντιπροσωπεύει έναν μέσο όρο 100 σαρώσεων σε φασματικό εύρος 525–5000 κυματαριθμών (cm⁻¹) με ανάλυση 4 cm⁻¹. Ο άξονας (y) της έντασης του φάσματος διορθώθηκε λαμβάνοντας υπόψη το εξαρτώμενο από τη συχνότητα βάθος διείσδυσης (penetration depth, d_p) της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα (Mitrogiannis et al., 2017).

Η αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR) είναι μία γρήγορη και μη καταστροφική μέθοδος δειγματοληψίας επαφής (contact sampling) που αξιοποιεί τις φασματικές πληροφορίες από φαινόμενα ανάκλασης και περιλαμβάνει έναν κρύσταλλο (στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης, IRE, **Εικόνα 2-8δ**) με υψηλό δείκτη διάθλασης (refractive index) n_1 (**Εικόνα 2-8γ**) και εξαιρετικές ιδιότητες διέλευσης (transmission) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Larkin, 2011). Η τεχνική της δειγματοληψίας χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των φασμάτων επιφανειών ή υλικών που είναι μεγάλου πάχους ή πολύ απορροφητικά για να αναλυθούν με άλλες μεθόδους διέλευσης ακτινοβολίας υπέρυθρου (**Εικόνα 2-8**) (Larkin, 2011). Βασική προϋπόθεση είναι η πολύ καλή επαφή μεταξύ δείγματος και κρυστάλλου, καθιστώντας τη μέθοδο κατάλληλη για μαλακά, στερεά δείγματα που παραμορφώνονται εύκολα. Το φάσμα ATR είναι διαφορετικό από ένα κλασικό φάσμα διέλευσης φωτός επειδή η ακτινοβολία διεισδύει στο δείγμα, σε βάθος (d_p) ανάλογο με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (**Εικόνα**

2-8δ), με αποτέλεσμα οι απορροφήσεις [$A = \log(I_t/I_0)$] σε χαμηλότερες συχνότητες να είναι αναλογικά μεγαλύτερες από αυτές σε υψηλότερες συχνότητες. Επίσης, οι συχνότητες των κορυφών και το σχήμα των ζωνών σε ένα φάσμα IR-ATR διαφέρουν σε σύγκριση με ένα τυπικό φάσμα διέλευσης (Larkin, 2011).

Στην περίπτωση της μεθόδου IR-ATR, η γωνία πρόσπτωσης (θ) της δέσμης της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα με δείκτη διάθλασης n_2 , μικρότερο του δείκτη του κρυστάλλου ($n_1 > n_2$), πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη (critical) γωνία (θ_c) που απαιτείται για να εμφανιστεί το φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης (total internal reflectance, $R = I_r/I_0$) (**Εικόνα 2-8γ**) σύμφωνα με την εξίσωση (Ammar et al., 2015):

$$\theta_c = \sin^{-1} (n_2/n_1) \quad (2.34)$$

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως κρύσταλλοι γερμανίου (Ge), σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe) ή διαμαντιού που παρουσιάζουν υψηλούς δείκτες διάθλασης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση εσωτερικών ανακλάσεων σε μέτριες γωνίες πρόσπτωσης (Larkin, 2011). Η διέλευση (transmission), διάθλαση (refraction) και ανάκλαση (reflection) της υπέρυθρης ακτινοβολίας εξαρτώνται τόσο από τους δείκτες διάθλασης του δείγματος όσο και από την προσπίπτουσα γωνία (Larkin, 2011). Η τεχνική ATR αξιοποιεί το γεγονός ότι η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας ανακλάται πλήρως από τη διεπιφάνεια δείγματος-κρυστάλλου σε συχνότητες πέρα από αυτές που το δείγμα απορροφά ενέργεια, ενώ μόνο ένα παροδικό κύμα (evanescent wave) διεισδύει στο δείγμα (**Εικόνα 2-8γ**) (Ammar et al., 2015; Larkin, 2011). Η αλληλεπίδραση αυτού του παροδικού κύματος με τη ζώνη απορρόφησης (absorbance) ενέργειας του δείγματος εξασθενεί τη συνολική ανάκλαση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Ammar et al., 2015). Όταν η μετρούμενη ανάκλαση ($R = I_r/I_0$) εκφράζεται ως λογάριθμος $\log(1/R)$ (**Εικόνα 2-8γ**), τότε ισοδυναμεί με τις διαστάσεις της απορρόφησης (A) και οι κορυφές των φασμάτων ATR ερμηνεύονται ως ζώνες απορρόφησης, όπως και στην περίπτωση των υπέρυθρων φασμάτων διέλευσης (transmission) (Ammar et al., 2015).

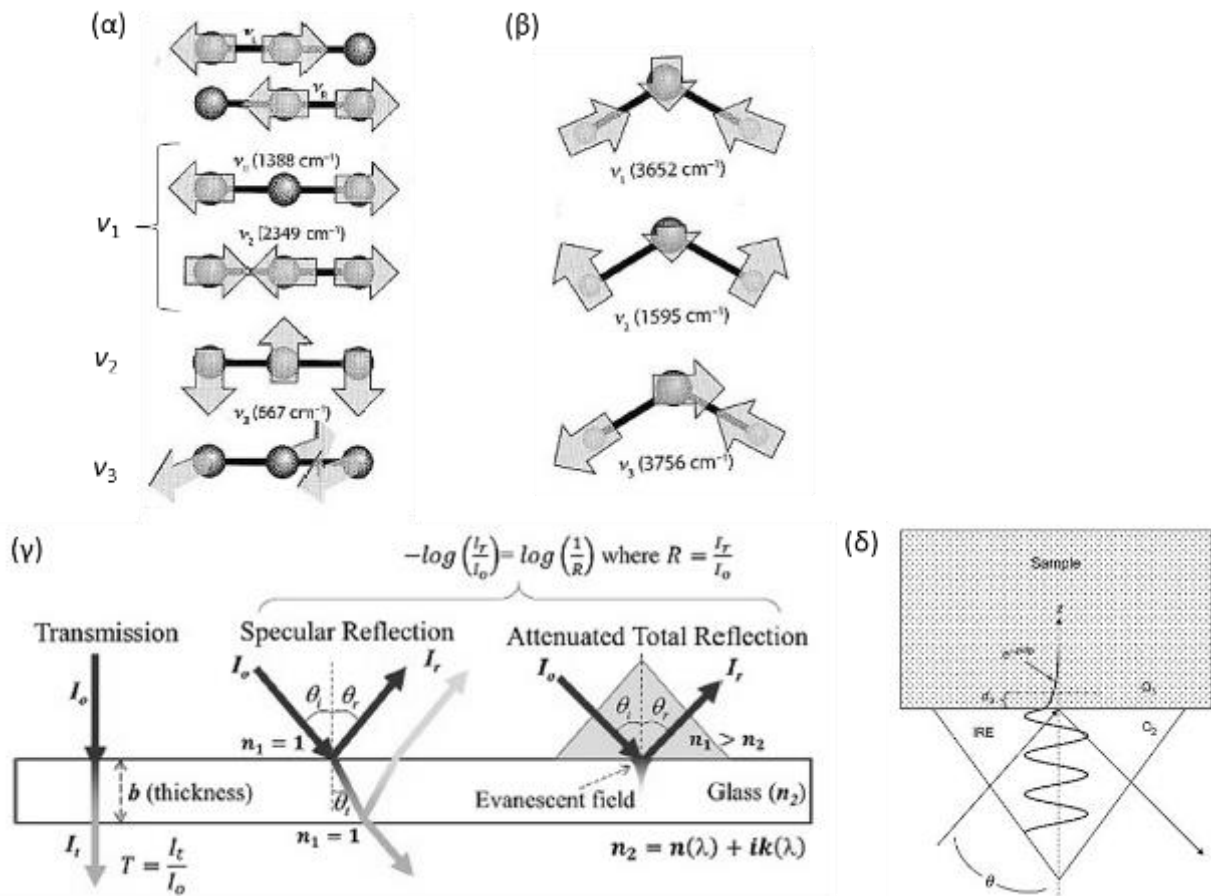
Ο δείκτης διάθλασης του δείγματος (n_2) εκφράζεται ως μιγαδικός αριθμός, δηλαδή ως σύμπλεγμα ενός πραγματικού και ενός φανταστικού στοιχείου: $n_2 = n(\lambda) + ik(\lambda)$. Όπου λ είναι το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Ammar et al., 2015). Το πραγματικό μέρος (n) αυτής της έκφρασης του δείκτη διάθλασης ισχύει όταν δεν υπάρχει απορρόφηση

ενέργειας από το δείγμα, ενώ το φανταστικό μέρος (ik) ισχύει εντός μιας ζώνης απορρόφησης που προκαλεί το φαινόμενο της «ανώμαλης διασποράς» (anomalous dispersion). Η παράμετρος k σχετίζεται άμεσα με τον συντελεστή απόσβεσης (εξάλειψης) που υπάρχει στο νόμο των Beer-Lambert (εξίσωση 2.23) (Larkin, 2011).

Το βάθος δειγματοληψίας ή διείσδυσης (d_p) του παροδικού κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας στην τεχνική ATR (περίπου 2–15 μm) εξαρτάται από το μήκος κύματος και αυξάνεται με τη μείωση του κυματαριθμού (cm^{-1}) (Larkin, 2011). Επομένως, το βάθος διείσδυσης αποτελεί συνάρτηση του μήκους κύματος (λ) και της γωνίας πρόσπτωσης (θ) της ακτινοβολίας, του δείκτη διάθλασης του κρυστάλλου (n_1) και του δείγματος (n_2), και υπολογίζεται ως εξής (Larkin, 2011):

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.35)$$

Ο έλεγχος του βάθους διείσδυσης μπορεί να επιτευχθεί μεταβάλλοντας τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης και τον δείκτη διάθλασης του κρυστάλλου. Για παράδειγμα, η αύξηση των δύο παραμέτρων (θ και n_2) μειώνει το βάθος διείσδυσης (Larkin, 2011). Ως αποτέλεσμα της επίδρασης του δείκτη διάθλασης του κρυστάλλου (IRE, **Εικόνα 2-8δ**), οι μετρήσεις IR-ATR διαφέρουν πολύ λίγο στη συχνότητα των κορυφών και στο σχήμα των ζωνών σε σύγκριση με τα φάσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης (Larkin, 2011).



Εικόνα 2-8. Τρόποι δόνησης των μορίων (α) του CO₂ και (β) του H₂O (Atkins & de Paula, 2014). (γ) Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής αρχής της φασματοσκοπίας υπέρυθρου διέλευσης (transmission), κατοπτρικής (specular) ανάκλασης και αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR) σε επίπεδο δείγμα υάλου (Amma et al., 2015). (δ) Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας δείγματος και κρυστάλλου μονής ανάκλασης (IRE) που απεικονίζει τη διείσδυση του παροδικού κύματος (evanescent wave) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Larkin, 2011).

3. Προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα σε τροποποιημένο ζεόλιθο

Η πρώτη πειραματική μελέτη της διατριβής εστιάζει στην προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με σχετικά χαμηλές (0.5-10 mg P/L), μεσαίες (25-250 mg P/L) και υψηλές (50-500 mg P/L) αρχικές συγκεντρώσεις P, χρησιμοποιώντας τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z), κυρίως μεγέθους 1.19-2 mm. Συγκεντρώσεις 0.5-10 mg P/L είναι χαρακτηριστικές για τις εκροές δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων ως αποτέλεσμα της διεργασίας της ενεργού ιλύος (Acelas et al., 2015), ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απαντώνται σε διάφορα βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα (Akhlar et al., 2017; Bacelo et al., 2020; Larsen et al., 2021b). Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάστηκε, αρχικά, κατά πόσο η συγκέντρωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στο διάλυμα επεξεργασίας επηρέασε την προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου CaT-Z σε σχετικά χαμηλή (10 mg/L) και μεσαία (100 mg/L) συγκέντρωση P. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η επίδραση του pH και της θερμοκρασίας του διαλύματος, του χρόνου επαφής (κινητική της προσρόφησης), του μεγέθους του τροποποιημένου ζεόλιθου (0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm), της αρχικής συγκέντρωσης του P (ισόθερμες προσρόφησης), και της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων ή οργανικών ενώσεων, στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P ή/και προσροφητική ικανότητα του προσροφητή, που τροποποιήθηκε σε διάλυμα 0.25 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.1. Πειραματική διαδικασία

3.1.1. Επεξεργασία και τροποποίηση του ζεόλιθου

Στα πειράματα προσρόφησης αυτού του κεφαλαίου χρησιμοποιήθηκε κυρίως ζεόλιθος μεγέθους 1.19-2 mm, ο οποίος τροποποιήθηκε με πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.01, 0.1, 0.25, 0.5 και 1 mol/L) σε αναλογία 100 g/L. Ενδεικτικά, το pH των διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.01, 0.1 και 0.25 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ήταν 11.67, 12.39 και 12.45, αντίστοιχα. Το μίγμα ζεόλιθου και υδραβέστου ανακινήθηκε με ρυθμό 200 στροφές ανά λεπτό (rpm), σε θερμοκρασία 25 °C. Μετά από 24 ώρες, ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) εκπλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί η περίσσεια του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και τοποθετήθηκε για 24 ώρες σε φούρνο ξήρανσης στους 70° (βλέπε ενότητα 2.1). Η ίδια διαδικασία επεξεργασίας ακολουθήθηκε για τα μεγέθη 0.5-1.19 και 2-4 mm, προκειμένου, για λόγους σύγκρισης, να προσδιοριστούν το σημείο μηδενικού φορτίου (στα

κοκκομετρικά κλάσματα 0.5-1.19 και 1.19-2 mm) και η πορώδης δομή (στα κλάσματα 0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm) του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου (CaT-Z) υλικού.

3.1.2. Πειράματα προσρόφησης

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις χρησιμοποιώντας συγκέντρωση προσροφητή 10 g/L (200 mg CaT-Z/20 mL ή 500 mg CaT-Z/50 mL διαλύματος, δηλαδή 1:100 w/v) και κλειστά δοχεία από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE). Τα διαλύματα αναδεύτηκαν με ρυθμό 200 στροφές το λεπτό, σε οριζόντιο αναδευτήρα ο οποίος τοποθετήθηκε σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Το αρχικό διάλυμα (stock solution) με συγκέντρωση 200 mg P/L παρασκευάστηκε διαλύοντας την κατάλληλη ποσότητα KH_2PO_4 σε απιονισμένο νερό. Η υπολειμματική συγκέντρωση του P στο υπερκείμενο διάλυμα μετά τη ρόφηση μετρήθηκε χωρίς φυγοκέντρηση του δείγματος, επειδή το κοκκώδες προσροφητικό υλικό παρέμεινε στον πυθμένα του δοχείου κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Η επίδραση της επεξεργασίας του ζεόλιθου με διαφορετικές συγκεντρώσεις $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.01-1 mol/L) στην υπολειμματική συγκέντρωση και την ποσοστιαία απομάκρυνση του P από την υγρή φάση, διερευνήθηκε σε διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις 10 και 100 mg P/L, αρχικό pH 7.0, θερμοκρασία (T) 25 °C και χρόνο επαφής 120 ωρών (5 ημέρες). Ο ζεόλιθος που τροποποιήθηκε με διάλυμα 0.25 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ επιλέχθηκε για τα επόμενα πειράματα.

Η κινητική της προσρόφησης των φωσφορικών ανιόντων στον ζεόλιθο CaT-Z μελετήθηκε πρώτα σε αρχική συγκέντρωση 10 και 100 mg P/L. Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε όγκο διαλύματος 100 mL με αρχικό pH 7.0 και θερμοκρασία 25 °C, χρησιμοποιώντας σφραγισμένα πλαστικά δοχεία των 200 mL. Αρχικά, συλλέχθηκαν δείγματα υπερκείμενου υγρού (50 μL) στις 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 8, 12 και 24 ώρες. Στη συνέχεια, συλλέχθηκαν δείγματα όγκου 50-250 μL ανά 24 ώρες μέχρι τις 168 ώρες (7 ημέρες). Ο συνολικός όγκος των 16 δειγμάτων του υπερκείμενου υγρού δεν υπερέβη το 2.9% του αρχικού όγκου του διαλύματος.

Πρόσθετα πειράματα κινητικής σε συγκεντρώσεις 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg P/L, αναλογία 0.5 g CaT-Z/50 mL, αρχικό pH 7.0 και θερμοκρασία 25 °C, πραγματοποιήθηκαν έως 77 ημέρες (11 εβδομάδες), ώστε να προσδιορισθεί ο απαιτούμενος χρόνος ισορροπίας της διεργασίας και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού. Τα πειράματα έγιναν χωρίς μηχανική ανακίνηση των δειγμάτων (όπως και στο Κεφάλαιο 7 με το μέγεθος 0.5-1.19 mm),

ώστε να αναδειχθεί η επίδραση του μηχανισμού της εσωτερικής διάχυσης στην απομάκρυνση του P (Makris et al., 2004). Δείγματα υπερκείμενου διαλύματος ελήφθησαν τις πρώτες 1, 2, 4 και 7 ημέρες, και έπειτα κάθε 7 ή 14 ημέρες. Οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Sips (Langmuir-Freundlich) εφαρμόστηκαν στις συγκεντρώσεις του P στην υγρή (C_e) και στερεά (q_e) φάση μετά από 77 ημέρες προσρόφησης.

Λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιήσει πειράματα προσρόφησης χωρίς ανακίνηση των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, αναφέρεται η προσρόφηση P σε σιδηρούχο ίζημα (μεγέθους ≤ 2 mm) που προέκυψε από την επεξεργασία πόσιμου αστικού νερού με $Fe_2(SO_4)_3$ (Makris et al., 2004), και βαρέων μετάλλων σε φυσικό (Inglezakis et al., 2018a; Inglezakis & Fyrrillas, 2019; Katsou et al., 2011) ή συνθετικό ζεόλιθο (Tauanov & Inglezakis, 2019; Tauanov et al., 2018). Σε μία από αυτές τις εργασίες επιλέχθηκε η παραπάνω μέθοδος για να μην μεταβληθεί το μέγεθος του ζεόλιθου (1-1.4 mm) λόγω θραύσης, καθώς προκαταρκτικά πειράματα δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές στην προσρόφηση Pb και Zn μεταξύ της διεργασίας με και χωρίς ανακίνηση σε ρυθμό 250 rpm (Katsou et al., 2011). Σε άλλη περίπτωση, επιλέχθηκε η απουσία μηχανικής ανάδευσης εστιάζοντας στην επίδραση μόνο της εσωτερικής (intraparticle) διάχυσης ως μηχανισμό μεταφοράς μάζας (Makris et al., 2004).

Εδώ αξίζει να σημειωθεί, ότι διαφορετικοί παράγοντες επηρεάζουν το ρυθμό της εξωτερικής (external) και εσωτερικής (internal) διάχυσης, ως μηχανισμοί που δρουν σε αλληλουχία. Συγκεκριμένα, η εσωτερική διάχυση είναι ανεξάρτητη από τις υδροδυναμικές συνθήκες της διεργασίας, όπως η ταχύτητα ανάδευσης (stirring velocity) σε διεργασίες διαλείποντος έργου (batch) ή ροής (flow velocity) σε στήλες προσρόφησης (Worch, 2012). Αντίθετα, ο ρυθμός εξωτερικής διάχυσης αυξάνεται σε μεγαλύτερες ταχύτητες ανάδευσης/ανακίνησης ή ροής λόγω μείωσης του πάχους (thickness) της υδροδυναμικής στιβάδας (boundary layer) που περιβάλλει την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού σωματιδίου (Worch, 2012). Από την άλλη, το μέγεθος (ακτίνα ή διάμετρος) του προσροφητικού υλικού επηρεάζει και τους δύο μηχανισμούς μεταφοράς μάζας, λόγω μεταβολής της ειδικής επιφάνειας (m^2/g) κάθε σωματιδίου και της διαδρομής (path) της ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Επομένως, όπως αναφέρθηκε στις ενότητες 1.7.4 και 1.9.5 του εισαγωγικού κεφαλαίου της διατριβής, ο πιο αργός μηχανισμός (συνήθως η εσωτερική διάχυση) καθορίζει το συνολικό ρυθμό της προσρόφησης σε πορώδη υλικά (Worch, 2012).

Η επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος των φωσφορικών ανιόντων στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P από τον CaT-Z, εξετάστηκε σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 10 mg

P/L και θερμοκρασία 25 °C. Το αρχικό pH, διαλύματος όγκου 200 mL, ρυθμίστηκε στις επιθυμητές τιμές (από 4.0 έως 9.0) χρησιμοποιώντας λίγες σταγόνες αραιών ή πυκνών διαλυμάτων HCl ή NaOH με σκοπό να μην αυξηθεί σημαντικά ο όγκος του διαλύματος και μειωθεί η συγκέντρωση των 10 mg P/L λόγω αραιώσης. Στη συνέχεια, 0.2 g προσροφητικού υλικού προστέθηκαν σε 20 mL ρυθμισμένου διαλύματος των 10 mg P/L. Μετά από 120 ώρες, μετρήθηκε το τελικό pH του διαλύματος.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του P παρουσία του CaT-Z εξετάστηκε σε σχετικά χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις (0.5, 1, 2, 5 και 10 mg P/L), διεξάγοντας δοκιμές για 120 ώρες, σε αρχικό pH 7.0 και θερμοκρασίες 15, 25 και 35 °C. Στις ίδιες πειραματικές συνθήκες εκτιμήθηκε η προσροφητική ικανότητα του CaT-Z σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75, 100 και 200 mg P/L.

Η επίδραση της παρουσίας διαφόρων μεμονωμένων ιόντων στην προσρόφηση του P μελετήθηκε σε διαλύματα των 20 mL, που περιείχαν 10 mg P/L και 0.01 mol/L των παρακάτω ενώσεων: KNO₃, NaHCO₃, NaCl, K₂SO₄, NH₄Cl, οξικό νάτριο (CH₃COONa) ή μονοβασικό κιτρικό νάτριο (C₆H₇O₇Na). Στην περίπτωση της ανιονικής επιφανειοδραστικής ένωσης SDS (sodium dodecyl sulphate ή θειϊκό δωδεϋλικό νάτριο: CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na) χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 0.001 mol/L. Τα πειράματα διεξήχθησαν για 120 ώρες σε αρχικό pH 7.0 και θερμοκρασία 25 °C. Στις ίδιες πειραματικές συνθήκες αξιολογήθηκε η επίδραση 10 και 50 mg/L χουμικού οξέος (humic acid). Τέλος, η επίδραση τριών συγκεντρώσεων (10, 50 και 100 mg/L) Ca²⁺ (σε αρχικό pH 7.0), Mg²⁺ (pH 7.0) και Fe²⁺ (pH 5.5) εξετάστηκε σε διάλυμα 10 mg P/L, χρησιμοποιώντας τα αντιδραστήρια CaCl₂·2H₂O, MgSO₄·7H₂O και FeSO₄·7H₂O.

Η ικανότητα προσρόφησης του CaT-Z σε χρόνο t (q_t) και στην κατάσταση ισορροπίας (q_e), όπως και το ποσοστό απομάκρυνσης ($R\%$) του P από την υγρή φάση υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 2.1, 2.2 και 2.3, αντίστοιχα (Κεφάλαιο 2).

3.1.3. Δοκιμές εκρόφησης του P

Η διαδοχική εκρόφηση του P σε 10 mL NaHCO₃, NaOH και HCl εφαρμόστηκε σε 100 mg ζεόλιθου CaT-Z που συλλέχθηκε μετά τα πειράματα προσρόφησης σε 10 και 100 mg P/L στους 25 °C. Μετά από κάθε στάδιο εκρόφησης, ο ζεόλιθος εκπλύθηκε τέσσερις φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση στους 70 °C για 24 ώρες.

3.2. Αποτελέσματα και συζήτηση

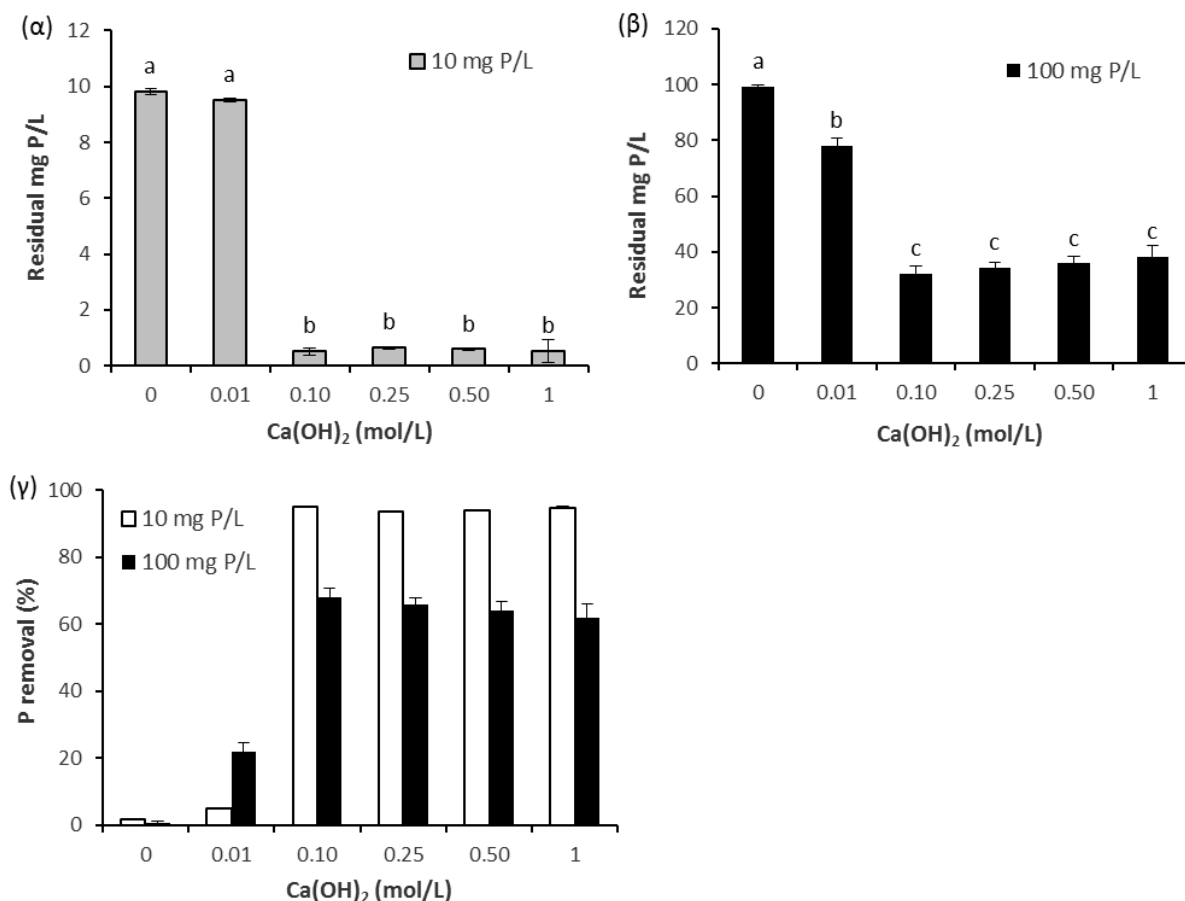
3.2.1. Επίδραση της επεξεργασίας του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του P

Τα δείγματα του ζεόλιθου που τροποποιήθηκαν με συγκέντρωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μεγαλύτερη από 0.01 mol/L, προκάλεσαν σημαντική μείωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης του P στο διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 10 ή 100 mg/L (**Εικόνα 3-1α** και **β**) και επομένως αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσής του ($R\%$) σε σύγκριση με τον ακατέργαστο ζεόλιθο (**Εικόνα 3-1γ**) μετά από 5 ημέρες προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του P παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου [μηδενική συγκέντρωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στην **Εικόνα 3-1α-γ**] ήταν μόλις 0.7% στα 100 mg/L και 1.7% στα 10 mg/L. Στο διάλυμα των 10 mg P/L, ο τροποποιημένος με 0.01 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ζεόλιθος προκάλεσε 4.8% απομάκρυνση του P, ενώ ο τροποποιημένος με 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ζεόλιθος αύξησε την απομάκρυνση στο 94.8% (**Εικόνα 3-1γ**). Από την άλλη, ο τροποποιημένος με 0.01 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ζεόλιθος απομάκρυνε 21.9% του P από τα 100 mg P/L, ενώ ο τροποποιημένος με 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ζεόλιθος απομάκρυνε το 67.8% (**Εικόνα 3-1γ**). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ από 0.1 σε 1 mol/L στο διάλυμα επεξεργασίας του ζεόλιθου δεν επηρέασε αξιοσημείωτα την απομάκρυνση του P από τον CaT-Z στα 10 mg P/L, η οποία κυμάνθηκε μεταξύ 93.5% και 94.8%, ενώ στα 100 mg P/L παρατηρήθηκε μια συνεχή μείωση από 67.8% σε 61.9% (**Εικόνα 3-1γ**).

Ο στατιστικός έλεγχος Tukey έδειξε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) μεταξύ των υπολειμματικών συγκεντρώσεων του P στο διάλυμα των 100 mg P/L, που προέκυψε μετά την επαφή του με τον ακατέργαστο (99.3 mg P/L) και τον τροποποιημένο με 0.01 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ζεόλιθο (78.1 mg P/L) (**Εικόνα 3-1β**). Επίσης, ο έλεγχος Tukey δεν έδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων του P στα διαλύματα των 10 και 100 mg P/L, που προέκυψαν μετά την επαφή τους με τον ζεόλιθο που τροποποιήθηκε με 0.1-1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**Εικόνα 3-1α** και **β**).

Η παραπάνω μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του P από το διάλυμα των 100 mg P/L ως συνάρτηση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι να δύσκολο να εξηγηθεί. Ωστόσο, σε όλα τα διαλύματα επεξεργασίας παρατηρήθηκε άμεση κατακρήμνιση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, καθώς η διαλυτότητά του είναι μόλις 0.018 mol/L στους 23 °C (Kilic et al., 2016). Σε κάθε περίπτωση, η ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι επιθυμητή με σκοπό μία όσο το δυνατόν οικονομικά αποδοτικότερη τροποποίηση του ζεόλιθου. Για τα

επόμενα πειράματα επιλέχθηκε η συγκέντρωση επεξεργασίας των 0.25 mol/L Ca(OH)₂, επειδή το ποσοστό απομάκρυνσης του P ($R\% = 65.8\%$) από τον τροποποιημένο με 0.25 mol/L Ca(OH)₂ ζεόλιθο στο διάλυμα των 100 mg P/L διέφερε μόνο 3% από αυτό ($R\% = 67.8\%$) του ζεόλιθου που τροποποιήθηκε με 0.1 mol/L Ca(OH)₂.



Εικόνα 3-1. Επίδραση της επεξεργασίας του ζεόλιθου με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος Ca(OH)₂ στην υπολειμματική συγκέντρωση του P (α και β) και στην ποσοστιαία απομάκρυνσή του (γ) από διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 10 και 100 mg P/L (χρόνος επαφής = 120 ώρες, αρχικό pH = 7.0). Η μηδενική συγκέντρωση Ca(OH)₂ αντιστοιχεί στον ακατέργαστο ζεόλιθο. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των μεταχειρίσεων του ζεόλιθου με Ca(OH)₂, σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.

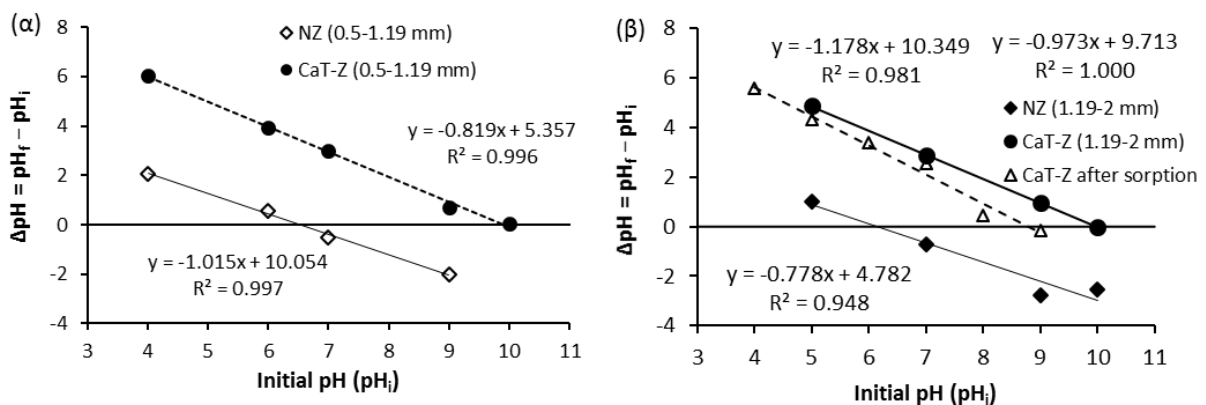
3.2.2. Χαρακτηρισμός του προσροφητικού υλικού

3.2.2.1. Σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) του ζεόλιθου

Η διαφορά μεταξύ του τελικού και του αρχικού pH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) ως συνάρτηση του αρχικού (ρυθμισμένου) pH_i του διαλύματος 0.1 mol/L NaCl, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3-2α** για τον ζεόλιθο μεγέθους 0.5-1.19 mm και στην **Εικόνα 3-2β** για το μέγεθος 1.19-2 mm. Η

επεξεργασία των δύο κοκκομετρικών κλασμάτων με διάλυμα 0.25 mol/L Ca(OH)₂ είχε ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη αύξηση του σημείου μηδενικού φορτίου του ζεολιθικού πετρώματος από ελαφρά όξινο σε αλκαλικό. Συγκεκριμένα, το pH_{pzc} αυξήθηκε από 6.54 (NZ) σε 9.90 (CaT-Z) για το μέγεθος 0.5-1.19 mm, και από 6.14 σε 9.98, αντίστοιχα, για το μέγεθος 1.19-2 mm. Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις των ευθειών της γραμμικής παλινδρόμησης ($\Delta pH = a \cdot pH_i + b$), όταν η διαφορά ΔpH ισούται με μηδέν (Εικόνα 3-2α και β). Η παράλληλη ευθεία στον άξονα των τετμημένων (x) που διέρχεται από την τιμή $\Delta pH = 0$, τέμνει θεωρητικά τη γραμμή τάσης στο pH_{pzc}.

Οι εξισώσεις της γραμμικής παλινδρόμησης για τον ακατέργαστο και τροποποιημένο ζεόλιθο παρουσίασαν συντελεστή προσδιορισμού $R^2 \geq 0.996$ για το μέγεθος 0.5-1.19 mm (Εικόνα 3.2α) και ≥ 0.948 για το μέγεθος 1.19-2 mm (Εικόνα 3-2β). Η αύξηση του pH_{pzc} υποδηλώνει τον σχηματισμό υδροξυλικών ή/και ανθρακικών προσδετών (ligands) στην επιφάνεια ενός υλικού (Yin et al., 2013). Άνοδος του pH_{pzc} του ζεόλιθου σε 9.57 και του παλυγορσκήτη σε 9.38, παρατηρήθηκε επίσης σε πρόσφατη μελέτη, μετά από επεξεργασία των δύο υλικών (μεγέθους 0.5-1 mm) σε διάλυμα 0.1 mol/L Ca(OH)₂ (Mitrogiannis et al., 2023a).



Εικόνα 3-2. Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) δύο κοκκομετρικών κλασμάτων (0.5-1.19 και 1.19-2 mm) του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl για χρόνο επαφής 48 ώρες. Η εξίσωση $y = -1.178x + 10.349$ στην Εικόνα (β) αφορά την εκτίμηση του pH_{pzc} μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 10 mg P/L (υποενότητα 3.2.3).

3.2.2.2. Ανταλλάξιμα κατιόντα και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

Η εκχύλιση με διάλυμα οξικού αμμωνίου κανονικότητας 1 N, σε τιμή pH 7.0, για χρόνο ανακίνησης 30 λεπτά, έδειξε ότι τα δύο κοκκομετρικά μεγέθη του τροποποιημένου ζεόλιθου

(CaT-Z) περιέχουν περισσότερα ανταλλάξιμα ιόντα Ca^{2+} (37.3 και 29.7 meq/100 g) από ότι ο ακατέργαστος ζεόλιθος (15.3 και 6.7 meq/100 g) (**Πίνακας 3-1**), ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Mg^{2+} ήταν σαφώς μικρότερη από αυτή του Ca^{2+} και του K^+ σε όλα τα δείγματα, αποτελώντας το τρίτο σημαντικότερο ανταλλάξιμο κατιόν. Από την άλλη, το ανταλλάξιμο Na^+ ήταν μειωθητικό σε όλα τα δείγματα (1.1-1.8 meq/100 g) (**Πίνακας 3-1**). Αξίζει να σημειωθεί, ότι η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου K^+ ήταν υψηλή λόγω της κυρίαρχης παρουσίας της ζεολιθικής φάσης του κλινοπτιλόλιθου, η οποία ανιχνεύθηκε στις αναλύσεις XRD (**Εικόνα 3-4**). Μάλιστα, η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου K^+ ήταν μεγαλύτερη από αυτή του Ca^{2+} και στα δύο μεγέθη του ακατέργαστου ζεόλιθου, ενώ στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) παρατηρήθηκε το αντίθετο. Εκτός από τον κλινοπτιλόλιθο, στα ανταλλάξιμα κατιόντα του ζεολιθικού πετρώματος μπορούν να συνεισφέρουν τα φυλλοπυριτικά ορυκτά μοντοριλλονίτης (Barrer et al., 1967) και ιλλίτης (Feigenbaum et al., 1981), τα οποία επίσης ανιχνεύθηκαν στις αναλύσεις XRD (**Εικόνα 3-4**).

Έχει παρατηρηθεί ότι η απελευθέρωση ανταλλάξιμων κατιόντων από ένα ορυκτό ή ένα δείγμα εδάφους σε διάλυμα ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου εκχύλισης, γεγονός που αποτελεί χαρακτηριστική σχέση για διεργασίες εσωτερικής διάχυσης (interdiffusion) (Feigenbaum et al., 1981). Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ), ως άθροισμα της ποσότητας των θετικών φορτίων (κατιόντων), εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση και την ειδική επιφάνεια ενός πετρώματος, καθώς επίσης από το φορτίο και το μέγεθος του ανταλλάξιμου ιόντος (Farajzadeh et al., 2017).

Η εφαρμογή της μεθόδου 9081 της USEPA για επαναλαμβανόμενη εκχύλιση διάρκειας 10 λεπτών (USEPA, 1986), έδειξε ότι η ΙΑΚ του ακατέργαστου ζεόλιθου, μεγέθους 1.19-2 mm, ήταν 54.8 meq/100 g, ενώ για τα δύο μεγέθη του τροποποιημένου ζεόλιθου εκτιμήθηκε σε 53.0 και 46.4 meq/100, αντίστοιχα (**Πίνακας 3-1**). Η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στον προσδιορισμό της ΙΑΚ και των ανταλλάξιμων κατιόντων των δυο υλικών απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση. Οι δύο τιμές της ΙΑΚ του CaT-Z είναι μικρότερες από τα αντίστοιχα αθροίσματα των τεσσάρων ανταλλάξιμων κατιόντων (69.3 και 58.8 meq/100 g) που αναγράφονται στον **Πίνακα 3-1**. Οι διαφορές αυτές, που επίσης χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης, οφείλονται στην υπερεκτίμηση του ανταλλάξιμου Ca, που έχει παρατηρηθεί σε αλκαλικά εδάφη με ανθρακικό ασβέστιο, όταν η εκχύλιση του δείγματος με οξικό αμμώνιο γίνεται σε τιμή pH 7.0 (Normandin et al., 1998). Εδώ σημειώνεται, ότι οι αναλύσεις IR-ATR έδειξαν την παρουσία

CaCO₃ στον CaT-Z (ενότητα 3.2.2.6). Για μία πιο αξιόπιστη εκτίμηση της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου Ca, έχει προταθεί η ρύθμιση του εκχυλιστικού διαλύματος σε pH 8.5, η οποία αναστέλλει τη διαλυτοποίηση των ανθρακικών ανιόντων και του Ca (Normandin et al., 1998).

Πίνακας 3-1. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων ιόντων σε meq/100 g ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).

Προσροφητής	Μέγεθος (mm)	ΙΑΚ ^a	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Σύνολο κατιόντων ^b
Raw NZ	0.5-1.19	-	15.3 ± 1.1	4.0 ± 0.0	1.8 ± 0.1	26.0 ± 0.8	47.1
Raw NZ	1.19-2	54.8 ± 1.8	6.7 ± 1.5	4.3 ± 1.0	1.1 ± 0.1	29.5 ± 2.1	41.6
CaT-Z	0.5-1.19	53.0 ± 0.8	37.3 ± 6.1	8.0 ± 1.0	1.6 ± 0.1	22.4 ± 1.8	69.3
CaT-Z	1.19-2	46.4 ± 2.0	29.7 ± 1.5	6.0 ± 1.0	1.4 ± 0.1	21.7 ± 1.0	58.8

^aΗ διάρκεια εκχύλισης με CH₃COONa και CH₃COONH₄ ήταν 10 λεπτά (min). ^bΗ εκχύλιση με CH₃COONH₄ για τον προσδιορισμό των ανταλλάξιμων κατιόντων εφαρμόστηκε για 30 λεπτά.

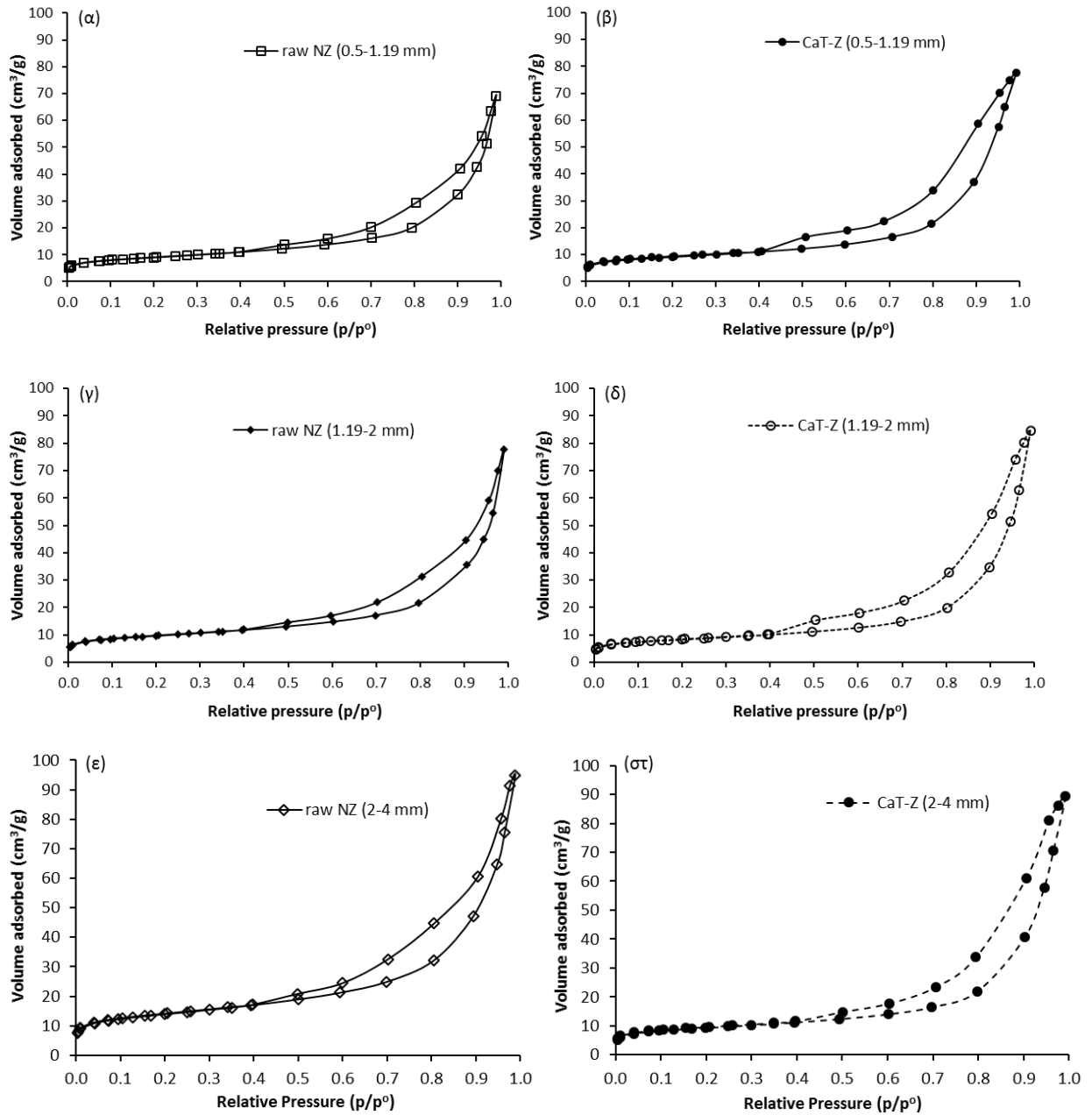
Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή της μεθόδου 9081 για εκχύλιση διάρκειας 24 ωρών, έδειξε μεγαλύτερη ΙΑΚ τόσο για τον ακατέργαστο (85.1 meq/100 g) όσο και για τον τροποποιημένο (71.6 meq/100 g) ζεόλιθο, μεγέθους 1.19-2 mm (οι τιμές δεν αναγράφονται στον **Πίνακα 3-1**). Η διαφορά στις τιμές της ΙΑΚ των δύο προσροφητικών υλικών, που προέκυψαν μεταξύ της μικρότερης και της μεγαλύτερης διάρκειας εφαρμογής της μεθόδου 9081, οφείλεται στην πορώδη δομή του ζεολιθικού πετρώματος και στο μηχανισμό της εσωτερικής διάχυσης (interdiffusion), που απαιτεί χρόνο αρχικά για την διείσδυση των ιόντων Na⁺ από το διάλυμα του CH₃COONa στις εσωτερικές θέσεις προσρόφησης του πορώδους υλικού, και έπειτα για την αντικατάσταση των προσροφημένων ιόντων Na⁺ από ιόντα NH₄⁺ μέσω της εκχύλισης με το διάλυμα του CH₃COONH₄. Προγενέστερη μελέτη αναφέρει κορεσμό και εκχύλιση σε κύκλους συνολικής διάρκειας έως και 12 ημερών, με σκοπό να εξασφαλιστεί πλήρης κορεσμός της επιφάνειας του ζεόλιθου (Kitsopoulos, 1999).

3.2.2.3. Αναλύσεις ποροσιμετρίας αζώτου

Οι πειραματικές τιμές των ισόθερμων προσρόφησης N₂ (**Εικόνα 3-3**) έδειξαν ότι ο προσροφημένος όγκος N₂ ανά γραμμάριο γεωροφητή (cm³/g) ήταν μεγαλύτερος στα δύο μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα (0.5-1.19 και 1.19-2 mm) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) συγκριτικά με τα αντίστοιχα του ακατέργαστου (**Πίνακας 3-2**). Παρατηρήθηκε επίσης ότι ο προσροφημένος όγκος N₂ αυξήθηκε με το μέγεθος τόσο του ακατέργαστου όσο και του τροποποιημένου γεωροφητή (**Πίνακας 3-2**).

Στην περίπτωση του κλάσματος 0.5-1.19 mm (**Εικόνα 3-3α και β**), η ανάλυση των δεδομένων της ποροσιμετρίας με τις μεθόδους BJH (Barrett et al., 1951) και BET (Brunauer et al., 1938) έδειξε μικρές διαφορές μεταξύ των δύο υλικών: η ειδική επιφάνεια κατά BET, ο ολικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων αυξήθηκαν από 32 m²/g, 0.11 cm³/g και 8.7 nm στον ακατεργάστο γεωροφητή σε 33 m²/g, 0.12 cm³/g και 10 nm στον τροποποιημένο, αντίστοιχα (**Πίνακας 3-2**). Στο κλάσμα 1.19-2 mm (**Εικόνα 3-3γ και δ**), παρατηρήθηκε μείωση της ειδικής επιφάνειας από 34 m²/g στον ακατέργαστο ζεόλιθο σε 30 m²/g στον τροποποιημένο (CaT-Z), ενώ ο ολικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων αυξήθηκαν ελαφρώς (**Πίνακας 3-2**). Στο κλάσμα 2-4 mm (**Εικόνα 3-3ε και στ**) παρατηρήθηκε πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια κατά BET (50 m²/g) στον ακατέργαστο ζεόλιθο, εύρημα το οποίο δεν μπορεί να εξηγηθεί, ενώ η ειδική επιφάνεια του τροποποιημένου ζεόλιθου (34 m²/g) φαίνεται να είναι ίδιας τάξης μεγέθους (33 και 30 m²/g) με τα δύο μικρότερα κλάσματα.

Και στα τρία μεγέθη του ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου που εξετάστηκαν, τόσο η μέση διάμετρος των πόρων που υπολογίστηκε με βάση τη μέθοδο BJH, όσο και ο διακριτός βρόχος υστέρησης (hysteresis loop) μεταξύ του κλάδου της προσρόφησης και αυτού της εκρόφησης N₂, σε εύρος μερικών πιέσεων περίπου 0.45-0.99 p/p⁰ (**Εικόνα 3-3α-στ**), υποδεικνύουν τη μεσοπορώδη δομή (2-50 nm) των γεωροφητών (Lin et al., 2017). Το σχήμα των ισόθερμων προσρόφησης και εκρόφησης του N₂ παραπέμπει σε ισόθερμες τύπου IV, σύμφωνα με την ταξινόμηση της IUPAC (Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας), παρουσιάζοντας ένα σχεδόν οριζόντιο τμήμα σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων (p/p⁰) (Thommes et al., 2015). Τέλος, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μία απότομη προσρόφηση N₂ σε p/p⁰ > 0.90, η οποία υποδεικνύει την ύπαρξη μακροπόρων (Thommes et al., 2015).



Εικόνα 3-3. Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N₂ για τρία μεγέθη ακατέργαστου (raw NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z). Ο κάτω κλάδος κάθε καμπύλης αντιστοιχεί στα δεδομένα της προσρόφησης του N₂, ενώ ο άνω κλάδος σε αυτά της εκρόφησης N₂.

Πίνακας 3-2. Αναλύσεις ποροσιμετρίας N₂ για τρία διαφορετικά μεγέθη ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).

Προσροφητής	Μέγεθος (mm)	Όγκος N ₂ (cm ³ /g)	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος πόρων (nm)
Raw NZ	0.5-1.19	69.2	32	0.11	8.7
Raw NZ	1.19-2	77.7	34	0.12	9.1
Raw NZ	2-4	94.9	50	0.15	7.5
CaT-Z	0.5-1.19	77.7	33	0.12	10.0
CaT-Z	1.19-2	84.6	30	0.13	11.9
CaT-Z	2-4	89.4	34	0.14	10.9

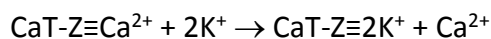
3.2.2.4. Αναλύσεις XRD

Το ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ), μεγέθους 1.19-2 mm, πριν την προσρόφηση, έδειξε την συνάθροιση των ορυκτών φάσεων του κλινοπτιλόλιθου, του χαλαζία, του πλαγιόκλαστου (κυρίως ανορθίτη), του ιλλίτη και του μοντμοριλλονίτη (**Εικόνα 3-4α**). Στο ακτινοδιάγραμμα του τροποποιημένου γεωροφητή (CaT-Z) ανιχνεύθηκαν οι παραπάνω φάσεις (**Εικόνα 3-4β**), εκτός από την ανάκλαση του μοντμοριλλονίτη σε απόσταση $d \approx 15 \text{ \AA}$ μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Επίσης, στο εν λόγω δείγμα δεν ταυτοποιήθηκε κάποια ανάκλαση που να σχετίζεται με την παρουσία Ca(OH)₂ ή CaCO₃, ως συνέπεια της επεξεργασίας του υλικού σε διάλυμα Ca(OH)₂. Στον τροποποιημένο ζεόλιθο, μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 10 και 100 mg P/L, ανιχνεύθηκαν κλινοπτιλόλιθος, ιλλίτης, πλαγιόκλαστο και καλιούχος άστριος (**Εικόνα 3-4γ και δ**). Επιπλέον, στο δείγμα των 100 mg P/L, ανιχνεύθηκε φωσφορικό κάλιο (K₂HPO₄) σε απόσταση $d \approx 21 \text{ \AA}$ (**Εικόνα 3-4δ**).

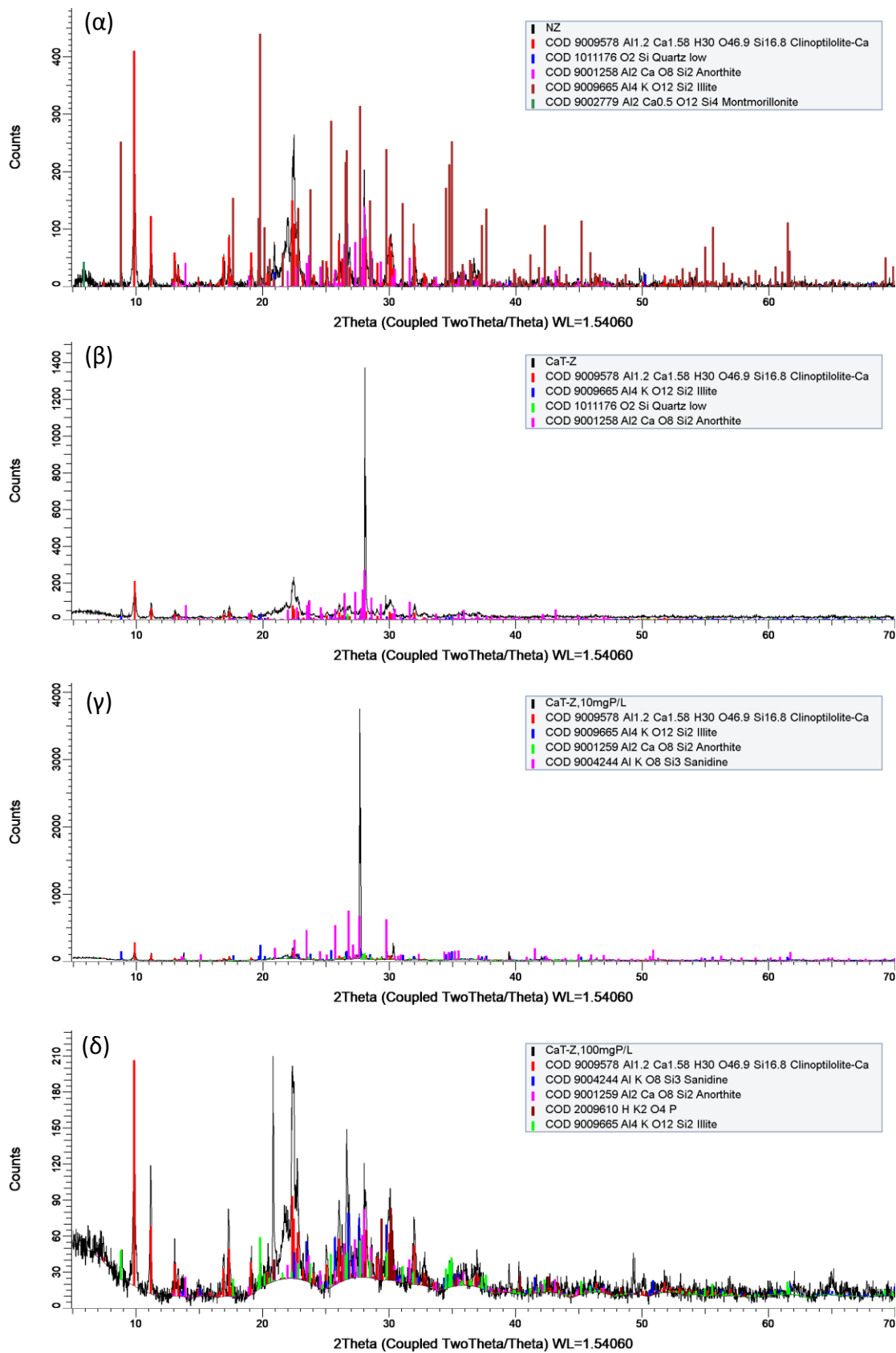
Πρέπει να σημειωθεί ότι και στα δύο δείγματα του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση, δεν ανιχνεύθηκε κάποια φάση φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P). Παρόλα αυτά, στις σημειακές αναλύσεις SEM-EDS παρατηρήθηκε φάση με χημική σύσταση 55.4% κ.β. CaO και 41.2% κ.β. P₂O₅, δηλαδή με αναλογία Ca/P = 1.67 (**Εικόνα 3-5γ και δ, Πίνακας 3-4**), παρόμοια με αυτή του απατίτη. Η μη ανίχνευση Ca-P στις αναλύσεις XRD δείχνει, ότι η περιεκτικότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου σε κρυσταλλικές φάσεις Ca-P ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης (lower limit of quantification) της μεθόδου XRD, που γενικά ανέρχεται σε περίπου 4-5% κ.β. μιας δεδομένης κρυσταλλικής φάσης (Ali et al., 2022). Το κατώτατο όριο ποσοτικοποίησης σε πολυφασικά δείγματα εξαρτάται από διάφορες

παραμέτρους όπως η ορυκτολογική σύσταση και ο προσανατολισμός του δείγματος, η επικάλυψη κορυφών (peak overlap) των ανακλάσεων, η περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό, και η επίδραση της κρυσταλλικής συμμετρίας της κύριας μάζας (matrix) του πετρώματος (matrix effect) (Ali et al., 2022).

Ο σχηματισμός της φάσης του φωσφορικού καλίου στον ζεόλιθο CaT-Z, μετά την προσρόφηση στο διάλυμα των 100 mg P/L (**Εικόνα 3-4δ**), είναι δύσκολο να εξηγηθεί. Ωστόσο, η αξιοσημείωτη μείωση της συγκέντρωσης του K⁺ κατά 59.4% (από 128.3 σε 52.1 mg/L) στο διάλυμα των 100 mg P/L (το οποίο παρασκευάστηκε με KH₂PO₄) μετά από 120 ώρες προσρόφησης, υποδεικνύει την ταυτοχρόνη προσρόφηση του καλίου και των φωσφορικών ανιόντων στον τροποποιημένο ζεόλιθο, ο οποίος διατήρησε την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων μετά την επεξεργασία του αρχικού υλικού με Ca(OH)₂. Προφανώς, η ιοντο-ανταλλαγή στην επιφάνεια (≡) του τροποποιημένου ζεόλιθου έλαβε χώρα κυρίως σε θέσεις που περιείχαν ανταλλάξιμα ιόντα Ca²⁺, ως εξής:



Επίσης, η διάχυση του K⁺ στην πορώδη δομή των σωματιδίων του γεωροφητή είναι εφικτή, εάν ληφθεί υπόψη ότι η διάμετρος (6.6 Å) των ενυδατωμένων ιόντων του K⁺ είναι μικρότερη από τη μέση διάμετρο των πόρων του γεωροφητή (11.9 nm ή 119 Å, **Πίνακας 3-2**) και γενικά της ορυκτής φάσης του κλινοπιλόλιθου (Acelas et al., 2015; Casadellà et al., 2016). Μια άλλη υπόθεση για τον σχηματισμό της φάσης του φωσφορικού καλίου είναι η ταυτόχρονη προσρόφηση του K⁺ και των φωσφορικών ανιόντων στις κρυσταλλικές φάσεις του αραγωνίτη και του ασβεστίτη (CaCO₃), η παρουσία των οποίων υποδεικνύεται από τις αναλύσεις IR-ATR (**Εικόνα 3-7**). Αυτό το σενάριο συζητιέται λεπτομερώς κατά την ερμηνεία των αναλύσεων IR-ATR στα Κεφάλαια 5, 6 και 7 της διατριβής, μετά την επαφή του τροποποιημένου ζεόλιθου με πραγματικά απόβλητα, που περιείχαν σημαντικές συγκεντρώσεις καλίου.



Εικόνα 3-4. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (α) του ακατέργαστου (NZ) και (β) τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, όπως και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση σε διάλυμα (γ) 10 mg P/L και (δ) 100 mg P/L (μέγεθος προσροφητή = 1.19-2 mm).

3.2.2.5. Αναλύσεις XRF

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) έδειξε αύξηση του ποσοστού κατά βάρος του CaO από 2.45% στον ακατέργαστο ζεόλιθο σε 5.91% (141% αύξηση) και 4.98% (103% αύξηση) στον τροποποιημένο (CaT-Z), μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, αντίστοιχα. (Πίνακας 3-3), ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας του αρχικού υλικού με διάλυμα Ca(OH)₂. Οι αναλύσεις XRF απεικονίζουν την ολική (bulk) χημική σύσταση των δύο υλικών. Παρατηρήθηκε επίσης μείωση κατά 6.42% και 4.01% της περιεκτικότητας σε SiO₂, και κατά 16% και 2.75% σε K₂O, αντίστοιχα, στα δύο κοκκομετρικά κλάσματα του CaT-Z (Πίνακας 3-3). Από τη άλλη πλευρά, παρατηρήθηκε αύξηση του Al₂O₃ κατά 6.45% και του MgO κατά 70.34%, μόνο στο μέγεθος 0.5-1.19 mm. Σε συμφωνία με τις μετρήσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων (Πίνακας 3-1), το ποσοστό του Na₂O (0.10-0.14%) ήταν πολύ χαμηλό και δεν φαίνεται να μεταβλήθηκε αξιοσημείωτα μεταξύ του ακατέργαστου και τροποποιημένου υλικού. Σύμφωνα με προγενέστερη μελέτη, η ανάλυση XRF σε ακατέργαστο ζεόλιθο ελληνικής προέλευσης με υψηλή περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο (85%), έδειξε χαμηλές συγκεντρώσεις Na₂O (0.32%) και MgO (0.76%) συγκριτικά με αυτές του K₂O (4.00%) και του CaO (3.68%) (Katsou et al., 2011).

Πίνακας 3-3. Περιεκτικότητα του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, σε κύρια στοιχεία (οξειδία %κ.β.) σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF.

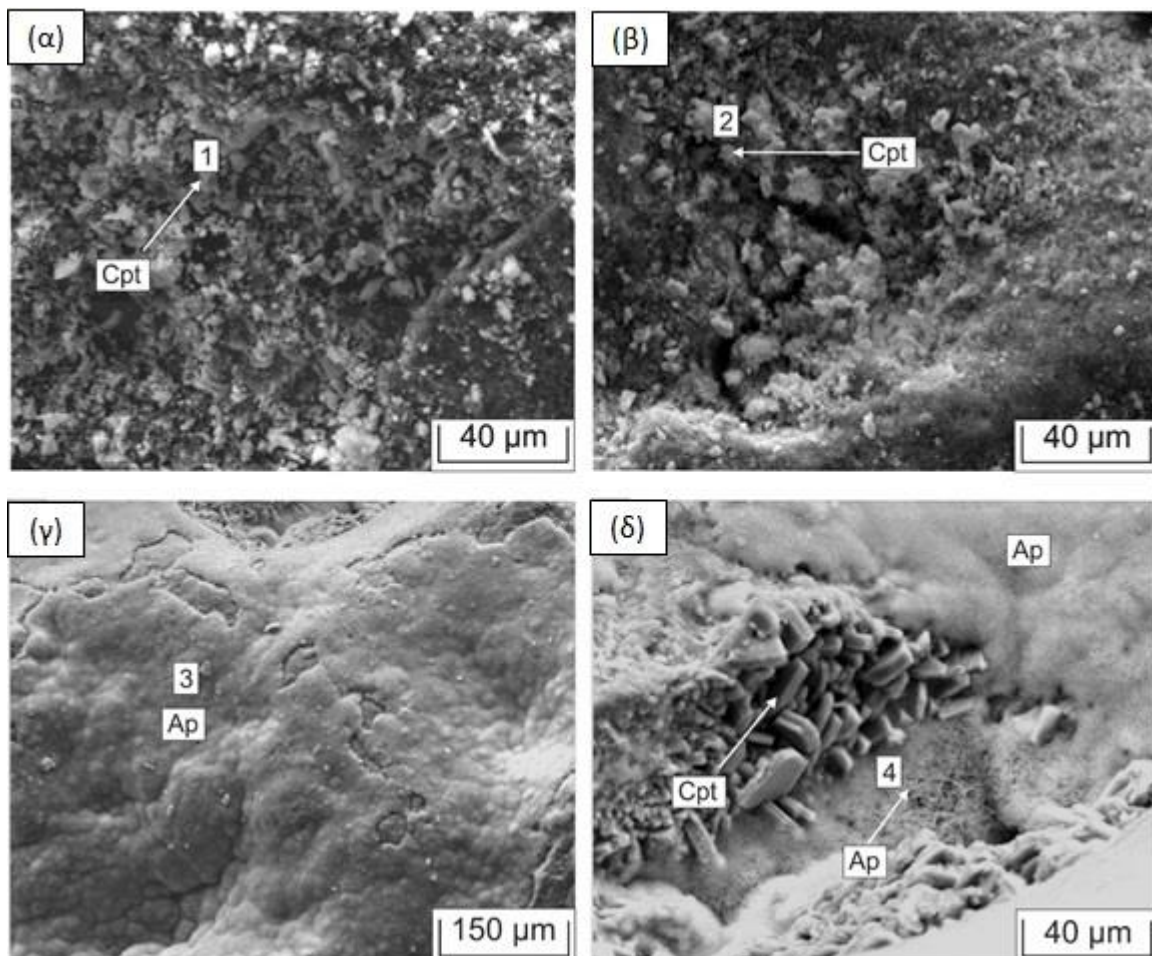
Υλικό	Μέγεθος (mm)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
NZ	0.5-1.19	68.0	0.11	10.7	1.39	0.02	1.45	2.45	0.13	4.00	0.03	88.3
CaT-Z	0.5-1.19	63.7	0.12	11.4	1.27	0.03	2.47	5.91	0.14	3.36	0.03	88.4
CaT-Z	1.19-2	65.3	0.11	10.1	1.38	0.01	1.27	4.98	0.10	3.89	0.02	87.2

3.2.2.5. Αναλύσεις SEM-EDS

Οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δείχνουν ότι ο ακατέργαστος και ο τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζουν ετερογενή επιφάνεια με κυρίαρχο ορυκτό τον κλινοπτιλόλιθο και διεσπαρμένα πυριγενή υπολείμματα όπως ο ανορθίτης (πλαγιόκλαστο) (Εικόνα 3-5α και β). Η αυξημένη σχετική ένταση του Ca στο φάσμα EDS (Εικόνα 3-6β) και η περιεκτικότητα σε CaO (60.4% κ.β.) στην ανάλυση #2 (Εικόνα 3-5β και Πίνακας 3-4) του CaT-Z πριν την προσρόφηση, επιβεβαιώνουν την επίδραση της επεξεργασίας του αρχικού υλικού

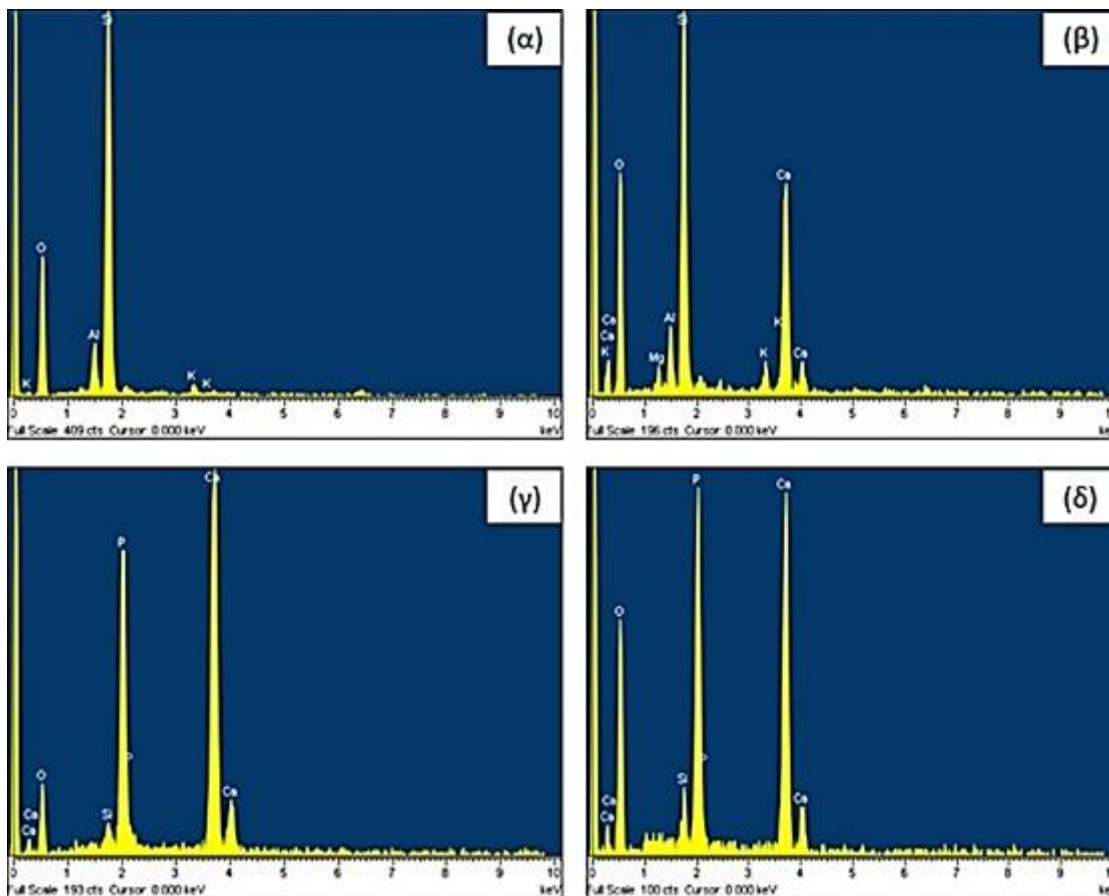
με $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Αντίθετα, στον ακατέργαστο ζεόλιθο διαπιστώθηκε μηδενική έως αμελητέα ποσότητα CaO (ανάλυση #1, **Εικόνα 3-5α** και **Πίνακας 3-4**).

Η παρουσία του P στον CaT-Z μετά την προσρόφηση στο διάλυμα των 100 mg P/L επιβεβαιώθηκε με τη μορφή φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P), με σύσταση παρόμοια του απατίτη [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$] όπως δείχνει η ανάλυση #4 (**Εικόνα 3-5δ**) με ποσοστό P_2O_5 41.2% κ.β. και CaO 55.4% κ.β. (**Πίνακας 3-4**). Οι φάσεις Ca-P εμφανίζονται με τη μορφή συμπαγούς, λεπτού στρώματος (**Εικόνα 3-5γ**) ή ινωδών κρυστάλλων με μέγεθος μικρότερο των 5 μm (**Εικόνα 3-5δ**). Στην **Εικόνα 3-5δ**, οι τραπεζοειδείς (tabular) κρύσταλλοι αντιστοιχούν στη φάση του κλινοπιλλόλιθου (Cpt). Ο σχηματισμός του απατίτη, που αποτελεί θερμοδυναμικά το πιο σταθερό σύμπλοκο φωσφορικού ασβεστίου, μπορεί να λάβει χώρα σε τιμές pH 7.0-9.0, όταν η γραμμομοριακή αναλογία των ιόντων Ca^{2+} προς PO_4^{3-} στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη από 1.67 (Han et al., 2016; Perassi & Borgnino, 2014).



Εικόνα 3-5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για (α) τον ακατέργαστο (NZ) και (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν τη διεργασία της προσρόφησης, καθώς και για τον τροποποιημένο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση (γ, δ) σε διάλυμα 100 mg P/L. Οι συντομογραφίες

αντιστοιχούν στα ορυκτά κλινοπιλόλιθος (Cpt) και απατίτης (Ap). Οι αριθμοί 1-4 αντιστοιχούν στα φάσματα EDS της Εικόνας 3.6 και στις στοιχειακές αναλύσεις του Πίνακα 3.4.



Εικόνα 3-6. Φάσματα ενέργειας διασποράς ακτίνων Χ (EDS) για τον (α) ακατέργαστο (NZ) και (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, καθώς και για τον τροποποιημένο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση (γ, δ) σε διάλυμα 100 mg P/L.

Πίνακας 3-4. Ποσοτικές αναλύσεις EDS (ως % οξειδίων κ.β.) για τον ακατέργαστο (1) και τον τροποποιημένο ζεόλιθο (2) πριν την προσρόφηση, καθώς και για τον τροποποιημένο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 100 mg P/L (4). Οι αναλύσεις 1, 2 και 4 αντιστοιχούν στα φάσματα EDS της Εικόνας 3.6α, β και δ.

	Πριν την προσρόφηση		Μετά την προσρόφηση
Οξείδιο	1 (NZ)	2 (CaT-Z)	4 (CaT-Z: 100 mg P/L)
SiO ₂	87.0	31.0	3.46
Al ₂ O ₃	9.38	4.94	n.d. ^a
Fe ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	n.d.	60.4	55.4
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	3.57	3.66	n.d.
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	41.2
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.
Total	99.9	100.0	100.1

^an.d. (not detected): κάτω από το όριο ανίχνευσης.

3.2.2.6. Αναλύσεις IR-ATR

Τα φάσματα υπεράυθρου του ακατέργαστου (raw zeolite) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) χωρίς προσρόφηση παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3-7**. Στο φάσμα του ακατέργαστου ζεόλιθου εμφανίζεται μια ζώνη στους περίπου 1019 cm⁻¹, καθώς και δύο ώμοι (shoulders) στους περίπου 1130 και 1204 cm⁻¹ που μπορούν να αποδοθούν στην σύγκλιση (convolution) των ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων του δεσμού Si-O-Si στα πυριτικά ορυκτά τα οποία ανιχνεύθηκαν στην ανάλυση XRD (**Εικόνα 3-4**). Η ζώνη στους 790 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στις καμπτικές δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si μεταξύ των τετραέδρων του SiO₄ (Ingram et al., 2000). Η ζώνη στους 596 cm⁻¹ θα μπορούσε να αποδοθεί σε εκτατικές δονήσεις των οκταέδρων του αργιλίου (Wondraczek et al., 2013) που σχετίζονται με το πλαγιόκλαστο ή τον καλιούχο άστριο. Η ζώνη στους 1630 cm⁻¹ προέρχεται από τις καμπτικές δονήσεις των δεσμών υδρογόνου (H-O-H) στα μόρια του νερού που είναι ενσωματωμένα στα ενυδατωμένα ορυκτά (π.χ. μοντμοριλλονίτης, **Εικόνα 3-4**) του ακατέργαστου υλικού. Η ζώνη

της εκτατικής δόνησης των υδροξυλίων (OH) στους 3000-3700 cm^{-1} είναι μια σύγκλιση των δονήσεων των υδροξυλίων που ανήκουν είτε σε μόρια νερού είτε σε δομικές υδροξυλικές ομάδες των ορυκτών (Wondraczek et al., 2013). Ωστόσο, η στενή ζώνη στους 3615 cm^{-1} πρέπει να σχετίζεται με χαρακτηριστικές, δομικές υδροξυλικές ομάδες των ορυκτών όπως ο υλίτης (Müller et al., 2014).

Το υπέρυθρο φάσμα του CaT-Z πριν την προσρόφηση εμφανίζει αξιοσημείωτες διαφορές σε σύγκριση με αυτό του ακατέργαστου ζεόλιθου, όπως οι νέες αιχμηρές κορυφές στους 858 και 875 cm^{-1} και η ευρεία φασματική ζώνη στους 1400-1580 cm^{-1} . Αρχικά, η νέα κορυφή στους 875 cm^{-1} θα μπορούσε να σχετίζεται με την κορυφή στους 871 cm^{-1} η οποία είχε ανιχνευθεί προγενέστερα στο υπέρυθρο φάσμα του Ca(OH)_2 (Ma et al., 2012), υποδηλώνοντας την ενσωμάτωση του Ca(OH)_2 στον τροποποιημένο ζεόλιθο. Με τη σειρά της, η κορυφή στους 871 cm^{-1} σχετίζεται συνήθως με μια ισχυρή και στενή ζώνη εκτατικών δονήσεων των υδροξυλίων (OH) στους 3641 cm^{-1} (Ma et al., 2012), η οποία όμως δεν παρατηρείται στο φάσμα του CaT-Z (**Εικόνα 3-7**). Αντίθετα, η ζώνη στους 3615 cm^{-1} υπάρχει ήδη στο φάσμα του ακατέργαστου ζεόλιθου. Επομένως, η υπέρυθρη φασματοσκοπία, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD, υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει παρουσία Ca(OH)_2 στο δείγμα του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) που μελετήθηκε.

Με βάση τα παράπανω, συμπεραίνεται ότι οι νέες κορυφές στο φάσμα του CaT-Z θα πρέπει να σχετίζονται με τη μετατροπή του Ca(OH)_2 σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) λόγω χημικής προσρόφησης του ατμοσφαιρικού CO_2 στην επιφάνεια του Ca(OH)_2 (Chen et al., 2004; Ma et al., 2012). Σημειώνεται ότι το Ca(OH)_2 έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο τροφίμων για τη ρύθμιση της οξύτητας και ως προσροφητής του CO_2 που παράγεται κατά την ανάπτυξη μικροοργανισμών ή την αναπνοή συσκευασμένων φρούτων και λαχανικών (Lee et al., 2020). Ανθρακικά ανιόντα (CO_3^{2-}) με τριγωνική συμμετρία D_{3h} (trigonal symmetry) εμφανίζονται με τρεις μορφές στο υπέρυθρο φάσμα: α) δονήσεις ασύμμετρης κάμψης εντός επιπέδου (in-plane) στους περίπου 700 cm^{-1} (ν_4), β) δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου (out-of-plane) στους περίπου 870 cm^{-1} (ν_2) και γ) δονήσεις ασύμμετρης έκτασης στην περιοχή των 1400-1600 cm^{-1} (ν_3) (Kamitsos et al., 1989). Η εξέταση του υπέρυθρου φάσματος του CaT-Z στην **Εικόνα 3-7** δείχνει πολύ ασθενή απορρόφηση στην περιοχή των δονήσεων ν_4 (κάμψη εντός επιπέδου) και δύο καλά διαχωρισμένες κορυφές στους 858 και 875 cm^{-1} στην περιοχή των δονήσεων ν_2 (κάμψη εκτός επιπέδου), ενώ η περιοχή των δονήσεων ν_3 (ασύμμετρη

έκταση) δείχνει κάποια χαρακτηριστικά στους 1420 cm^{-1} (ασθενή ένταση), 1475 cm^{-1} (ισχυρή ένταση) και 1525 cm^{-1} (μεσαία ένταση). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μετατράπηκε σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), πιθανώς με πολύμορφους τύπους κρυσταλλικής δομής (αραγωνίτης και ασβεστίτης), σύμφωνα με την εξής χημική αντίδραση (Chen et al., 2004):

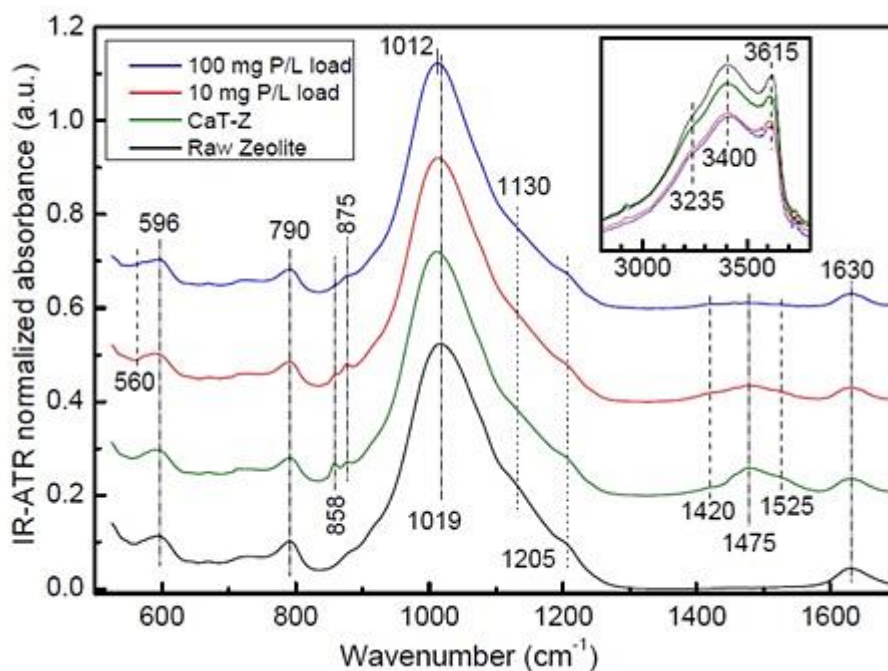


Η κορυφή στους 858 cm^{-1} στο φάσμα του CaT-Z θα μπορούσε να σχετίζεται με τις εκτός επιπέδου καμπτικές δονήσεις (ν_2) του αραγωνίτη, ενώ η κορυφή στους 875 cm^{-1} με τις ν_2 δονήσεις του ασβεστίτη (Chester & Elderfield, 1967). Οι ισχυρότερες συνιστώσες των ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων (ν_3) εμφανίζονται στους 1475 cm^{-1} για τον αραγωνίτη και στους 1430 cm^{-1} για τον ασβεστίτη (Chester & Elderfield, 1967), συμφωνώντας πολύ καλά με το προφίλ της φασματικής περιοχής των δονήσεων ν_3 στο φάσμα του CaT-Z (**Εικόνα 3-7**). Επομένως, οι νέες φασματικές κορυφές στον CaT-Z επιβεβαιώνουν την τροποποίηση του αρχικού ζεόλιθου ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Το υπέρυθρο φάσμα του CaT-Z μετά την προσρόφηση είναι αρκετά παρόμοιο με εκείνο πριν την προσρόφηση. Ωστόσο, η ένταση της ευρείας φασματικής περιοχής στους 1475 cm^{-1} και των στενών κορυφών στους 858 και 875 cm^{-1} μειώθηκε μετά την προσρόφηση στα 10 mg P/L , ενώ εξαφανίστηκε μετά την προσρόφηση στα 100 mg P/L (**Εικόνα 3-7**). Αυτές οι αλλαγές πιθανότατα οφείλονται στον μηχανισμό της ανταλλαγής προσδετών (ligand exchange) μεταξύ των διαλυτών φωσφορικών ανιόντων (μονοσθενών και δισθενών) και των ανθρακικών ανιόντων (CO_3^{2-}) της επιφάνειας του CaT-Z. Παρόμοιες αλλαγές σε φάσματα IR-ATR τροποποιημένου με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μπετονίτη έχουν παρατηρηθεί σε προγενέστερη μελέτη (Markou et al., 2016). Η κορυφή στους περίπου 875 cm^{-1} , που παρατηρήθηκε μετά την προσρόφηση στα 100 mg P/L , δεν πρέπει να σχετίζεται με την παρουσία ανθρακικών ανιόντων, καθώς η ισχυρότερη ζώνη των ανθρακικών στους περίπου 1475 cm^{-1} έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Το πλάτος αυτής της κορυφής είναι παρόμοιο με τον ώμο (shoulder) που είναι ορατός στο φάσμα του ακατέργαστου ζεόλιθου στην ίδια περιοχή συχνοτήτων (**Εικόνα 3-7**).

Στη φασματική περιοχή των εκτατικών δονήσεων των γεφυρών Si-O-Si παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές τόσο μετά την επεξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ όσο και μετά την προσρόφηση P. Η

ζώνη στους 1019 cm^{-1} μετατοπίστηκε ελαφρώς στους 1012 cm^{-1} , ενώ οι χαμηλότερης έντασης ώμοι στους περίπου 1130 και 1205 cm^{-1} δεν παρουσίασαν αξιόλογη μετατόπιση. Ωστόσο, στα δύο δείγματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση δεν ανιχνεύθηκαν ξεχωριστές κορυφές που να υποδηλώνουν την παρουσία ορθοφωσφορικών ανιόντων (PO_4^{3-}). Η θεωρητική υπέρυθρη απόκριση των τετραεδρικών φωσφορικών ανιόντων κυριαρχείται από την ασύμμετρη εκτατική δόνηση στους περίπου 960 cm^{-1} και την καμπτική δόνηση στους περίπου 550 cm^{-1} (Palles et al., 2016). Στα δείγματα του CaT-Z που αναλύθηκαν, η παρουσία των φωσφορικών ανιόντων φαίνεται να σχετίζεται με την καθοδική μετατόπιση της κύριας ζώνης από τους 1019 στους 1012 cm^{-1} και την εμφάνιση του ώμου στους περίπου 560 cm^{-1} μετά την προσρόφηση στα 100 mg P/L (Εικόνα 3-7). Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά των υπέρυθρων φασμάτων συμπεραίνεται ότι μόνο μια μικρή ποσότητα φωσφορικών ανιόντων αποτυπώνεται στις αναλύσεις IR-ATR.



Εικόνα 3-7. Φάσματα υπέρυθρου (IR-ATR) του ακατέργαστου (raw zeolite) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, καθώς και του τροποποιημένου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση σε διάλυμα 10 και 100 mg P/L .

3.2.3. Επίδραση του pH του διαλύματος των φωσφορικών

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3-8**, το αρχικό pH ($4-9$) του υδατικού διαλύματος των 10 mg P/L δεν επηρέασε σημαντικά την ποσοστιαία απομάκρυνση ($95.4-97.4\%$) του P και την

προσορητική ικανότητα του CaT-Z (0.95-0.97 mg P/g). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το τελικό pH μετά από 120 ώρες προσρόφησης αυξήθηκε (για αρχικό pH = 4-7) ή παρέμεινε (για αρχικό pH = 8-9) σε αλκαλικές τιμές, που κυμάνθηκαν μεταξύ 8.46 και 9.60 (**Εικόνα 3-8**), προκαλώντας τη μείωση του pH_{pzc} του CaT-Z από 9.98 πριν την προσρόφηση σε περίπου 8.79 μετά την προσρόφηση (**Εικόνα 3-2β**).

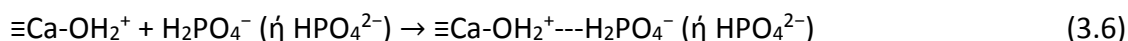
Τόσο η αύξηση του pH του υδατικού διαλύματος των φωσφορικών όσο και η μείωση του pH_{pzc} του προσορητικού υλικού αποτελούν ενδείξεις για τον κυρίαρχο ρόλο του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών (ligand exchange) στην προσρόφηση του P (Jian et al., 2015; Loganathan et al., 2014), όπως υποδεικνύεται από τις αναλύσεις IR-ATR (**Εικόνα 3-7**). Η ανεξάρτητη από το pH προσορητική ικανότητα (q_e) του CaT-Z και η ποσοστιαία απομάκρυνση (R%) του P από την υγρή φάση, αποτελούν ενδείξεις του μηχανισμού ειδικής (specific) προσρόφησης μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (Loganathan et al., 2014).

Στην παρούσα μελέτη, τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (μονοδοντικά ή διδοντικά) σχηματίστηκαν μέσω αλληλεπιδράσεων βάσεως-οξέος κατά Lewis (Lewis acid-base interactions) μεταξύ των μονοσθενών ($H_2PO_4^-$) ή δισθενών (HPO_4^{2-}) φωσφορικών ανιόντων της υγρής φάσης και των ατόμων του ασβεστίου (Ca^{2+}) της επιφάνειας του CaT-Z. Συγκεκριμένα, το φωσφορικό ανιόν συμπεριφέρεται ως βάση κατά Lewis, δηλαδή ως δότης ζεύγους ηλεκτρονίων το οποίο σχηματίζει δεσμό με ένα κατιόν Ca^{2+} (Acelas et al., 2015). Κάποιες από τις αλληλεπιδράσεις κατά την ανταλλαγή προσδετών περιγράφονται από τις παρακάτω αντιδράσεις (Huang et al., 2015; Kilic et al., 2016):

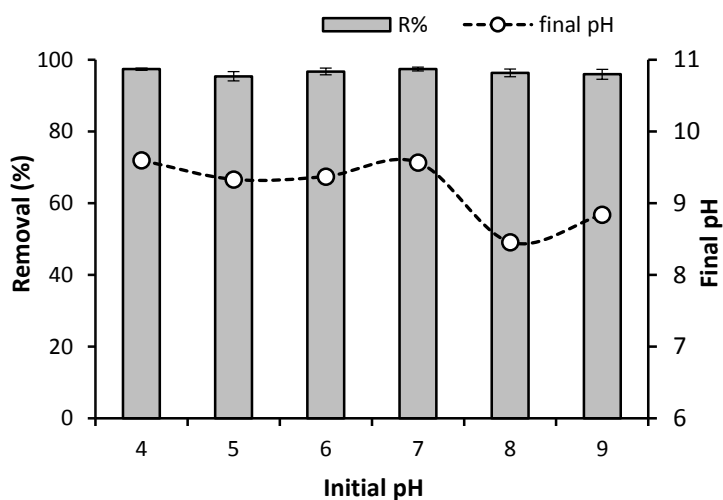


Η απελευθέρωση υδροξυλίων και όξινων ανθρακικών (HCO_3^-) ή ανθρακικών (CO_3^{2-}) ανιόντων, ανάλογα με το pH της υγρής φάσης, από την επιφάνεια του στερεού υλικού στο διάλυμα προκαλεί την αύξηση του pH (Acelas et al., 2015). Ένας ακόμη μηχανισμός προσρόφησης μπορεί να είναι ο σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας (outersphere complexes) λόγω ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των πρωτονιομένων

υδροξυλίων ($\equiv\text{Ca-OH}_2^+$) της επιφάνειας του CaT-Z (εξίσωση 3.5) και των δύο φωσφορικών ανιόντων (εξίσωση 3.6). Κάτι τέτοιο είναι δυνατόν μόνο όταν το $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (Jiang et al., 2016; Xie et al., 2014a):



Άρα, η σταδιακή αύξηση του pH προς αλκαλικές τιμές, κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, πρέπει να προκάλεσε (α) μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης, επειδή το θετικό επιφανειακό φορτίο του CaT-Z μειώθηκε καθώς το pH πλησίαζε το pH_{pzc} , και (β) αύξηση της συμβολής της επιφανειακής κατακρήμνισης διαφόρων φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) στη συνολική απομάκρυνση του P από την υγρή φάση.



Εικόνα 3-8. Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος 10 mg P/L στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P παρουσία του CaT-Z μετά από 5 ημέρες προσρόφησης στους 25 °C. Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στις τιμές του τελικού pH.

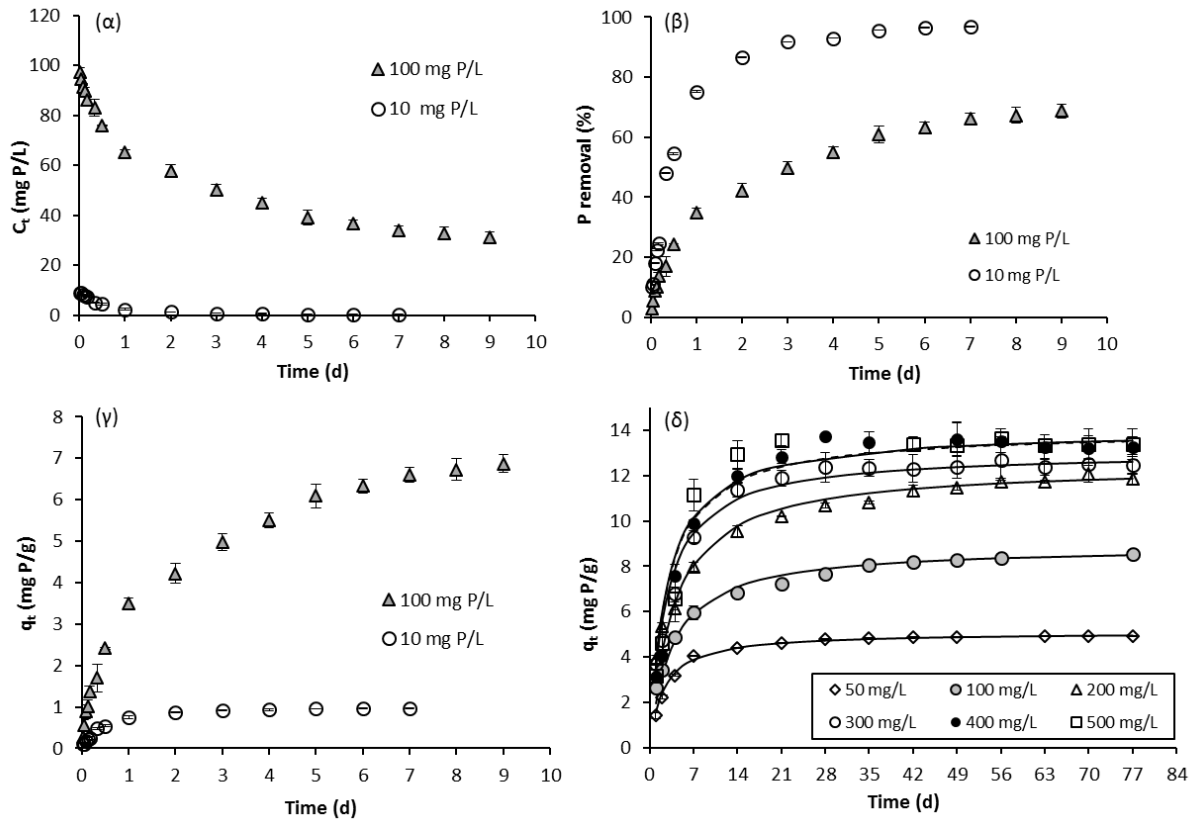
3.2.4. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του P

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του P (C_t) στα διαλύματα των 10 και 100 mg P/L, της ποσοστιαίας απομάκρυνσής του ($R\%$) και της προσροφητικής ικανότητας (q_t) του CaT-Z ως προς το χρόνο, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3-9α-γ**. Η προσρόφηση από το διάλυμα των 10 mg P/L φαίνεται να ισορροπεί στις 6-7 ημέρες με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του P ($R\% =$

96.9%) και $q_t = 0.97$ mg P/g, ενώ η προσρόφηση στο διάλυμα των 100 mg P/L συνεχίζει να αυξάνεται με αργό ρυθμό έως τις 9 ημέρες με απομάκρυνση 68.7% και $q_t = 6.87$ mg P/g (**Εικόνα 3-9α-γ**) χωρίς να επιτυγχάνεται κατάσταση ισορροπίας. Η αργή προσέγγιση της ισορροπίας ενός συστήματος προσρόφησης στερεού-υγρού αποτελεί ένδειξη εσωτερικού περιορισμού μεταφοράς μάζας (ενδοσωματιδιακή διάχυση) στην πορώδη δομή του υλικού (Makris et al., 2004).

Για να προσδιοριστεί ο απαιτούμενος χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης και η μέγιστη πειραματική προσροφητική ικανότητα του CaT-Z, πραγματοποιήθηκαν πρόσθετα πειράματα κινητικής χωρίς ανακίνηση σε συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L και χρόνο επαφής έως 77 ημέρες (**Εικόνα 3-9δ**). Στα διαλύματα με 300-500 mg P/L, η ισορροπία της προσρόφησης του P φαίνεται να επιτυγχάνεται μεταξύ 21-42 ημερών, ενώ σε συγκεντρώσεις 50-200 mg P/L παρατηρήθηκε μία πολύ αργή αύξηση της προσρόφησης μετά την 14η ημέρα (**Εικόνα 3-9δ**). Αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλες τις παραπάνω συγκεντρώσεις, η κλασματική επίτευξη της συγκέντρωσης ισορροπίας στη στερεά φάση, $F(t) = q_t/q_e$, ήταν > 0.67 τις πρώτες 7 ημέρες της διεργασίας. Αυτό σημαίνει ότι πάνω από το 67% του P που ακινητοποιήθηκε συνολικά στον ζεόλιθο CaT-Z μέχρι τις 77 ημέρες διεργασίας, προσροφήθηκε την πρώτη εβδομάδα. Συγκεκριμένα, στα 50 mg P/L το ποσοστό αυτό ανήλθε σε 82%, στα 100-200 mg P/L σε 67-69%, ενώ στα 300-500 mg P/L σε 74-83% της q_e των 77 ημερών. Επίσης, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, μετά από 77 ημέρες, παρατηρήθηκε στα διαλύματα των 400 και 500 mg P/L με 13.28 και 13.39 mg P/g, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τον κορεσμό των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του CaT-Z.

Η συντριπτική πλειοψηφία των εργασιών στη βιβλιογραφία έχει εξετάσει την κινητική της προσρόφησης του P από υδατικά διαλύματα σε διάφορα πορώδη υλικά συνήθως μέχρι κάποιες ώρες (Mitrogiannis et al., 2023b). Εξάιρεση έχουν αποτελέσει οι πειραματικές δοκιμές προσρόφησης έως 80 ημέρες σε μικροπορώδη υπολείμματα επεξεργασίας πόσιμου νερού που περιέχουν σίδηρο (Makris et al., 2004), έως 7 ημέρες σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα εμπλουτισμένο με σίδηρο (Braun et al., 2019), όπως επίσης έως 91 ημέρες σε τροποποιημένο με Ca(OH)_2 ζεόλιθο και μπετονίτη μεγέθους 0.5-1.19 mm (Mitrogiannis et al., 2023b).



Εικόνα 3-9. Επίδραση του χρόνου επαφής (α) στην υπολειμματική συγκέντρωση του P, (β) στο ποσοστό απομάκρυνσης του P, και (γ) στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου CaT-Z ($C_0 = 10$ ή 100 mg P/L, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C, μέγεθος προσροφητή = 1.19-2 mm). (δ) Κινητικές προσρόφησης σε αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L και θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου PSO για χρόνο επαφής έως 77 ημέρες.

3.2.4.1. Μοντέλα κινητικής της προσρόφησης του P

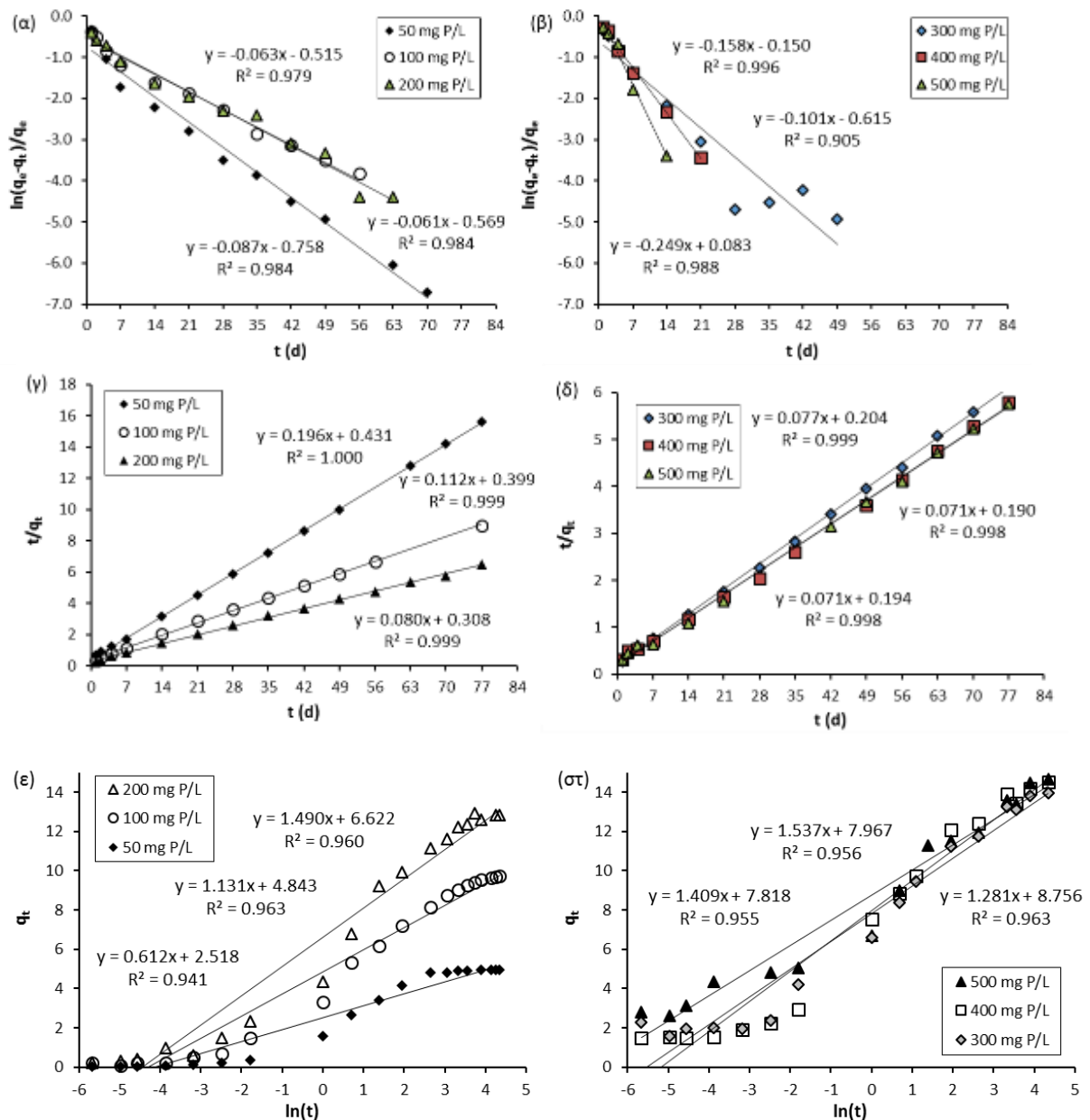
Οι παράμετροι των μοντέλων κινητικής PFO, PSO και Elovich για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L, όπως προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης και τις ευθείες των ελαχίστων τετραγώνων (**Εικόνα 3-10**), παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3-5**. Οι σταθερές του ρυθμού προσρόφησης πρώτης (k_1) και δεύτερης (k_2) τάξης υπολογίστηκαν από την κλίση της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων κάθε μοντέλου. Με βάση τις τιμές του συντελεστή προσδιορισμού, το μοντέλο κινητικής δεύτερης τάξης PSO ($R^2 \geq 0.998$) περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα των έξι πειραμάτων καλύτερα από το μοντέλο πρώτης τάξης PFO ($R^2 \geq 0.905$) και το μοντέλο Elovich (**Πίνακας 3-5**), και μάλιστα για το σύνολο του χρόνου επαφής, δηλαδή έως 77 ημέρες (**Εικόνα 3-10γ** και **δ**). Ωστόσο, με εξαίρεση την κινητική σε αρχική συγκέντρωση 300 mg P/L ($R^2 = 0.905$), το μοντέλο PFO παρουσίασε επίσης καλή προσαρμογή

με τιμές $R^2 = 0.979-0.996$, αλλά για χρονικό διάστημα 70 ημερών στις συγκεντρώσεις 50-200 mg P/L (**Εικόνα 3-10α**) ή 49 ημερών στις συγκεντρώσεις 300-500 mg P/L (**Εικόνα 3-10β**).

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 3-5**, η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης k_2 μειώθηκε από 0.089 σε 0.021 με την αύξηση της συγκέντρωσης από 50 σε 200 mg P/L, ενώ στη συνέχεια παρέμεινε σχεδόν σταθερή (0.026-0.029) για αρχικές συγκεντρώσεις 300-500 mg P/L. Αντίθετα, η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης k_1 μειώθηκε από 0.087 σε 0.061 για συγκεντρώσεις 50 και 100 mg P/L, αντίστοιχα, ενώ στη συνέχεια αυξήθηκε από 0.063 σε 0.249 με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 200 σε 500 mg P/L. Όσον αφορά το μοντέλο Elovich, η σταθερά a (mg/g/d) του αρχικού ρυθμού προσρόφησης του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο, αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 50 σε 200 mg P/L (**Πίνακας 3-5**).

Τα τρία παραπάνω φαινομενολογικά μοντέλα κινητικής, τα οποία υποθέτουν μηχανισμό χημικής αντίδρασης, πρέπει να ειδικωθούν με κριτική σκέψη για διάφορους λόγους, που ξεπερνούν τους σκοπούς της παρούσας διατριβής. Όπως αναφέρθηκε στο εισαγωγικό κεφάλαιο (ενότητα 1.7.4), οι κυρίαρχοι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας (mass transfer) που καθορίζουν τον συνολικό ρυθμό της προσρόφησης σε πορώδη υλικά και τον απαιτούμενο χρόνο για την ισορροπία της διεργασίας, είναι η εξωτερική και εσωτερική (ενδοσωματιδιακή) διάχυση του προσροφήματος (adsorbate). Η προσρόφηση (προσκόλληση) στις ενεργές θέσεις (binding sites) της στερεάς φάσης, ως τελικό στάδιο της διεργασίας, είναι πολύ πιο γρήγορη συγκριτικά με την εξωτερική και εσωτερική διάχυση (Worch, 2012). Τα μοντέλα χημικής αντίδρασης PFO και PSO είναι κατάλληλα μόνο για ελαφρώς ή καθόλου πορώδη προσροφητικά υλικά, όπου λαμβάνει χώρα μία σχετικά αργή αντίδραση χημορόφησης στην επιφάνεια και εφόσον απουσιάζει η αντίσταση της εξωτερικής διάχυσης (film diffusion). Ως εμπειρικά μοντέλα με ασθενές θεωρητικό υπόβαθρο, οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης που προκύπτουν σε κάθε πείραμα, αποτυγχάνουν να περιγράψουν πειράματα σε διαφορετικές συνθήκες (π.χ. σε διαφορετική συγκέντρωση προσροφητή).

Σε κάθε περίπτωση, η περιγραφή της κινητικής με μοντέλα διάχυσης πλεονεκτεί, επειδή οι παράμετροι μεταφοράς μάζας (συντελεστές διάχυσης) που προκύπτουν από πειράματα διαλείποντος έργου (batch tests), μπορούν να εφαρμοστούν σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, όπως στήλες προσρόφησης για τον προσδιορισμό της καμπύλης εκροής (breakthrough curve) ή πειράματα διαλείποντος έργου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητή (Worch, 2012).



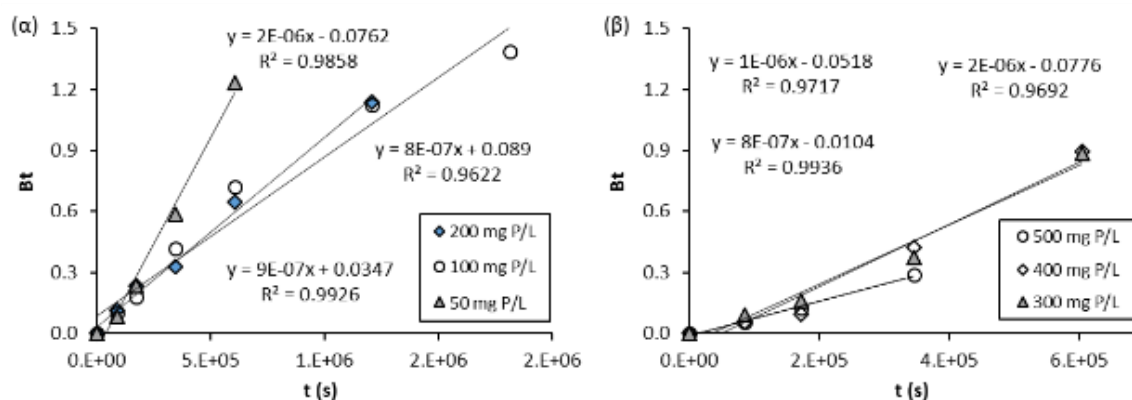
Εικόνα 3-10. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για το μοντέλο κινητικής PFO (α, β), PSO (γ, δ) και Elovich (ε, στ), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P ($C_0 = 50-500$ mg P/L, μέγεθος Ca-T-Z=1.19-2 mm).

Η εξίσωση της εσωτερικής διάχυσης (internal or surface diffusion) που προτάθηκε από τον Reichenberg για κλασματική επίτευξη της ισορροπίας $F(t) = q_t/q_e \leq 0.85$ (Reichenberg, 1953), εφαρμόστηκε στα δεδομένα της κινητικής για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L. Τα αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης μεταξύ των τιμών του κλάσματος Bt (Εξίσωση 2.15) και του χρόνου (s) έδωσαν συντελεστή προσδιορισμού $R^2 \geq 0.962$ (Εικόνα 3-11) και συντελεστή διάχυσης (D_{eff}), που κυμαίνεται σε τάξη μεγέθους από 10^{-9} cm^2/s για το πείραμα σε 50 mg P/L έως 10^{-10} cm^2/s για τα πειράματα σε 100-500 mg P/L (Πίνακας 3-5). Στην

περίπτωση των 400 mg P/L, η εξίσωση του Reichenberg έδωσε βέλτιστο $R^2 = 0.969$ για $F(t) = 0.49$. Η τάξη μεγέθους των παραπάνω συντελεστών διάχυσης (10^{-10} έως 10^{-9} cm²/s) είναι σαφώς μικρότερη από την τάξη μεγέθους του συντελεστή μοριακής διάχυσης των φωσφορικών ανιόντων σε υδατικό διάλυμα (8.9×10^{-6} cm²/s) και μεγαλύτερη από αυτή σε εδάφη (10^{-13} cm²/s) (Bhadoria et al., 1991; Makris et al., 2004). Επίσης, οι συντελεστές επιφανειακής διάχυσης (surface diffusion) του P σε τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μεγέθους 0.5-1.19 mm, που υπολογίστηκαν σε πρόσφατη μελέτη μέσω ενός αδιάστατου μοντέλου ομοιογενούς επιφανειακής διάχυσης δύο φάσεων (two-phase homogeneous surface diffusion model: TP-HSDM), κυμάνθηκαν μεταξύ 2.50×10^{-10} και 8.70×10^{-10} cm²/s για αρχικές συγκεντρώσεις 50-300 mg P/L (Mitrogiannis et al., 2023b). Όπως αναφέρθηκε στη μεθοδολογία του παρόντος κεφαλαίου (3.1.2), οι κινητικές, που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3-9δ**, πραγματοποιήθηκαν χωρίς ανακίνηση των δειγμάτων, ενώ η πρώτη δειγματοληψία με σκοπό τη μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης του P (C_t) και τον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας (q_t) του ζεόλιθου CaT-Z, έγινε μετά από 24 ώρες.

Πίνακας 3-5. Παράμετροι των μοντέλων κινητικής ψευδοπρώτης τάξης (PFO), ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) και Elovich, για την προσρόφηση σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P. Οι συντελεστές διάχυσης εκτιμήθηκαν από την εξίσωση του Reichenberg για $F(t) = q_t/q_e \leq 0.85$ (μέγεθος CaT-Z = 1.19-2 mm, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).

		C ₀ (mg P/L)					
Μοντέλο	Παράμετρος	50	100	200	300	400	500
PFO	k_1 (1/d)	0.087	0.061	0.063	0.101	0.158	0.249
	R^2	0.984	0.984	0.979	0.905	0.996	0.988
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	4.93	8.56	11.88	12.49	13.28	13.39
PSO	$q_{e,calc}$ (mg/g)	5.09	8.89	12.47	13.06	13.99	14.03
	k_2 (g/mg/d)	0.089	0.032	0.021	0.029	0.026	0.027
	R^2	1.00	0.999	0.999	0.999	0.998	0.998
Elovic	a (mg/g/d)	9.36	10.10	15.53	15.31	12.13	13.65
	b	1.28	0.70	0.52	0.46	0.40	0.41
	R^2	0.914	0.985	0.989	0.927	0.904	0.868
Reichenberg	D_{eff} ($\times 10^{-10}$ cm ² /s)	1.34×10^{-9}	5.03	6.01	9.41	9.89	5.45
	R^2	0.986	0.962	0.993	0.972	0.969	0.994
	$F(t)$	0.82	0.85	0.80	0.75	0.49	0.83

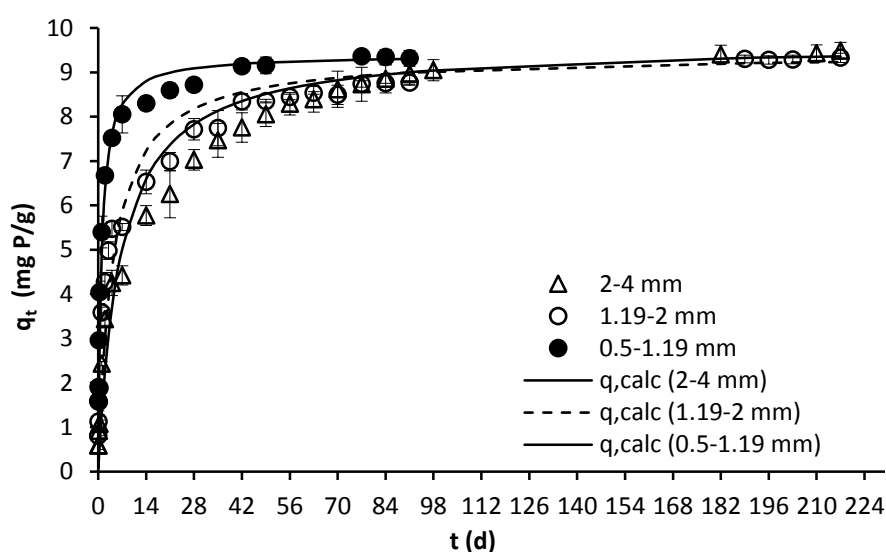


Εικόνα 3-11. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για την εξίσωση εσωτερικής διάχυσης του Reichenberg σε συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L.

3.2.5. Επίδραση του μεγέθους του ζεόλιθου στην κινητική της προσρόφησης

Οι κινητικές της προσρόφησης του P από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 100 mg P/L σε τρία διαφορετικά μεγέθη του τροποποιημένου ζεόλιθου (**Εικόνα 3-12**), πραγματοποιήθηκαν για να διερευνηθεί ο ρόλος της διαθεσιμότητας (availability) και της προσβασιμότητας (accessibility) των θέσεων προσρόφησης (binding sites), έννοιες που αναφέρθηκαν στην

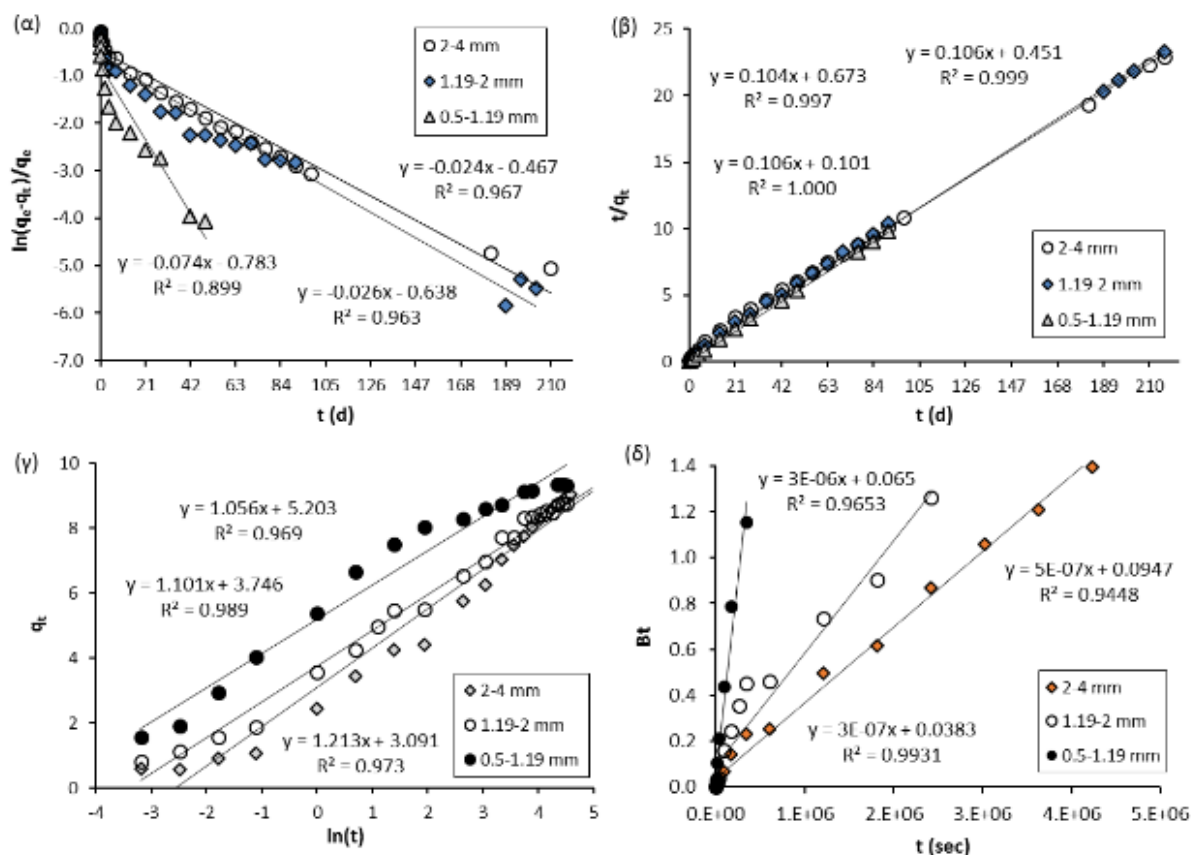
ενότητα 1.7 (**Κεφάλαιο 1**). Οι κινητικές με τα μεγέθη 1.19-2 και 2-4 mm μελετήθηκαν έως 217 ημέρες (31 εβδομάδες), ενώ η κινητική με το μέγεθος 0.5-1.19 mm έως 91 ημέρες (13 εβδομάδες). Οι τρεις κινητικές, που σημειωτέον πραγματοποιήθηκαν με ανακίνηση των δειγμάτων (σε αντίθεση με αυτές της **Εικόνας 3-9δ**), έδειξαν ότι το μέγεθος του CaT-Z δεν επηρέασε σημαντικά την προσροφητική ικανότητα στην ισορροπία (q_e), αλλά τον απαιτούμενο χρόνο για να επιτευχθεί ή να προσεγγιστεί η ισορροπία (**Εικόνα 3-12**). Συγκεκριμένα, το εύρος τιμών της προσροφητικής ικανότητας (q_t) που υπολογίστηκε από τις τρεις τελευταίες δειγματοληψίες κάθε μεταχείρισης, ανήλθε σε 9.32-9.36, 9.28-9.33 και 9.41-9.49 mg P/g CaT-Z για τα μεγέθη 0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm, αντίστοιχα. Η ανάλυση διακύμανσης και ο έλεγχος πολλαπλών συγκρίσεων Tukey έδειξαν ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών 9.31, 9.33 και 9.49 mg P/g, που αντιστοιχούν στην τελευταία μέτρηση κάθε κινητικής. Επίσης, τα δεδομένα ($n = 9$) προέρχονται από κανονική κατανομή (έλεγχος Shapiro-Wilk: $p = 0.27$) και ίσες διακυμάνσεις (έλεγχος Levene: $p = 0.36$).



Εικόνα 3-12. Επίδραση του μεγέθους του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) στην κινητική της προσρόφησης του P για χρόνο επαφής έως 217 ημέρες ($C_0 = 100$ mg P/L, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C). Οι καμπύλες αντιστοιχούν στις προβλεπόμενες τιμές του μοντέλου δεύτερης τάξης (PSO).

Οι γραμμικές εξισώσεις των μοντέλων πρώτης τάξης (PFO), δεύτερης τάξης (PSO) και Elovich εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα κάθε κινητικής (**Εικόνα 3-13**). Το μοντέλο PSO παρουσίασε άριστη προσαρμογή σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας με βάση τις τιμές του R^2 (**Πίνακας 3-6**). Οι συντελεστές του ρυθμού προσρόφησης k_1 (PFO) και k_2 (PSO)

μειώθηκαν με την αύξηση του κοκκομετρικού κλάσματος του CaT-Z, υποδηλώνοντας πιο αργό ρυθμό προσρόφησης του P σε μεγαλύτερα μεγέθη γεωροφητή. Ωστόσο, η μεγαλύτερη μείωση των συντελεστών k_1 και k_2 παρατηρήθηκε μεταξύ των δύο μικρότερων κλασμάτων, δηλαδή 0.5-1.19 και 1.19-2 mm (Πίνακας 3-6).



Εικόνα 3-13. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων των μοντέλων κινητικής (α) PFO, (β) PSO, (γ) Elovich και (δ) διάχυσης του Reichenberg, για τρία διαφορετικά μεγέθη του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ($C_0 = 100$ mg P/L, μεγέθη: 0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm).

Η εξίσωση εσωτερικής διάχυσης (internal diffusion) του Reichenberg περιέγραψε πολύ καλά τα δεδομένα της κινητικής της προσρόφησης του P στα τρία κοκκομετρικά κλάσματα του CaT-Z, για κλασματική επίτευξη της ισορροπίας $F(t) \leq 0.85$ (Πίνακας 3-6), παρουσιάζοντας συντελεστή προσδιορισμού (R^2) μεταξύ 0.945 και 0.993 (Εικόνα 3-13δ). Παρατηρήθηκε επίσης ότι ο συντελεστής εσωτερικής διάχυσης (D_{eff}) μειώθηκε κατά μία τάξη μεγέθους (από 10^{-9} σε 10^{-10} cm^2/s) μεταξύ των κοκκομετρικών κλασμάτων 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, ενώ στο κλάσμα 2-4 mm αυξήθηκε σε 7.52×10^{-10} cm^2/s (Πίνακας 3-6).

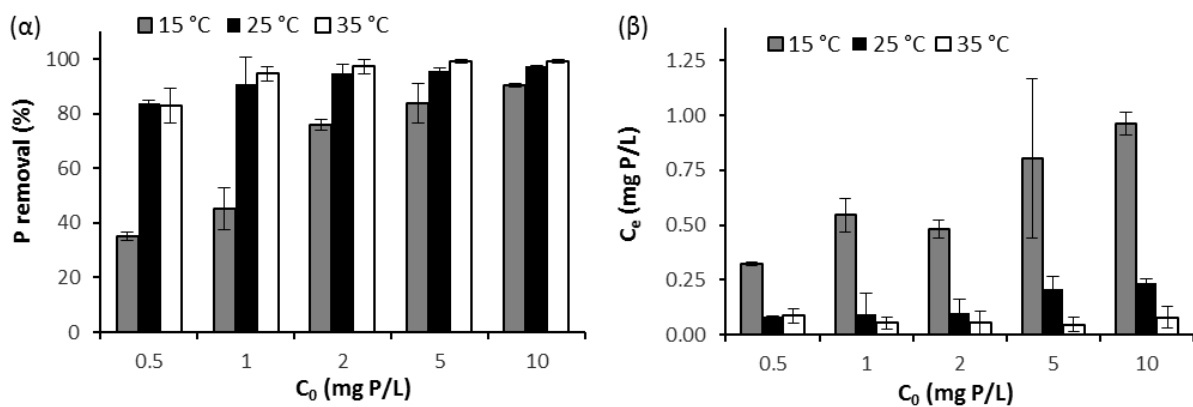
Πίνακας 3-6. Παράμετροι των μοντέλων χημικής αντίδρασης πρώτης (PFO) και δεύτερης τάξης (PSO) για την προσρόφηση του P σε τρία διαφορετικά μεγέθη του CaT-Z. Οι συντελεστές διάχυσης εκτιμήθηκαν από την εξίσωση του Reichenberg για $F(t) = q_t/q_e \leq 0.85$ ($C_0 = 100$ mg P/L, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).

		Μέγεθος (mm)		
Μοντέλο	Παράμετρος	0.5-1.19	1.19-2	2-4
PFO	k_1 (1/d)	0.074	0.026	0.024
	R^2	0.899	0.963	0.967
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	9.32	9.33	9.49
PSO	$q_{e,calc}$ (mg/g)	9.40	9.41	9.64
	k_2 (g/mg/d)	0.112	0.025	0.016
	R^2	1.00	0.999	0.997
Elovich	a (mg/g/d)	145.92	33.06	15.50
	b	0.95	0.91	0.82
	R^2	0.969	0.989	0.973
Reichenberg	D_{eff} (cm ² /s)	2.20×10^{-9}	3.17×10^{-10}	7.52×10^{-10}
	R^2	0.965	0.945	0.993
	$F(t)$	0.81	0.83	0.85

3.2.6. Προσρόφηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις P

Τα πειράματα προσρόφησης με τον ζεόλιθο CaT-Z σε σχετικά χαμηλές, αρχικές συγκεντρώσεις P, που απαντώνται συνήθως σε εκροές δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων, έδειξαν αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του P (R%) με την αύξηση της θερμοκρασίας από 15 σε 35 °C και της αρχικής συγκέντρωσης από 0.5 σε 10 mg P/L (**Εικόνα 3-14α**). Η απομάκρυνση του P στους 15 °C αυξήθηκε από 35% σε 90.5%, στους 25 °C από 83.9% σε 97.6%, και στους 35 °C από 82.9% σε 99.2%, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης (**Εικόνα 3-14α**). Η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δείχνει την ενδόθερμη φύση της διεργασίας. Επίσης, η χρήση του CaT-Z ως προσροφητή είχε ως αποτέλεσμα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του P σε χαμηλές συγκεντρώσεις (< 10 mg/L), όπου η χημική κατακρήμνιση και η βιολογική απομάκρυνση δεν είναι πολύ αποτελεσματικές μέθοδοι επεξεργασίας (Alshameri et al., 2014; Loganathan et al., 2014).

Η υπολειμματική συγκέντρωση του P στα διαλύματα των 0.5-10 mg/L ανήλθε σε 0.325-0.962, 0.081-0.238 και 0.047-0.079 mg/L στους 15, 25 και 35 °C, αντίστοιχα (Εικόνα 3-14β). Αυτές οι συγκεντρώσεις είναι σύμφωνες με τις απαιτήσεις των Οδηγιών 91/271/ΕΟΚ και 98/15/ΕΚ για επίπεδα μικρότερα των 1-2 mg/L ολικού P στις εκροές μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων, προτού απορριφθούν σε υδάτινους αποδέκτες και περιοχές ευαίσθητες για ευτροφισμό (European Commission, 1998). Αποτελούν επίσης ενδιαφέρον αποτέλεσμα, εάν ληφθεί υπόψη η απαίτηση διαφόρων κρατών για επεξεργασμένες εκροές με χαμηλότερες συγκεντρώσεις P, με σκοπό τη μείωση της απόρριψης P σε επιφανειακά ύδατα (Loganathan et al., 2014; Zamparas & Zacharias, 2014).



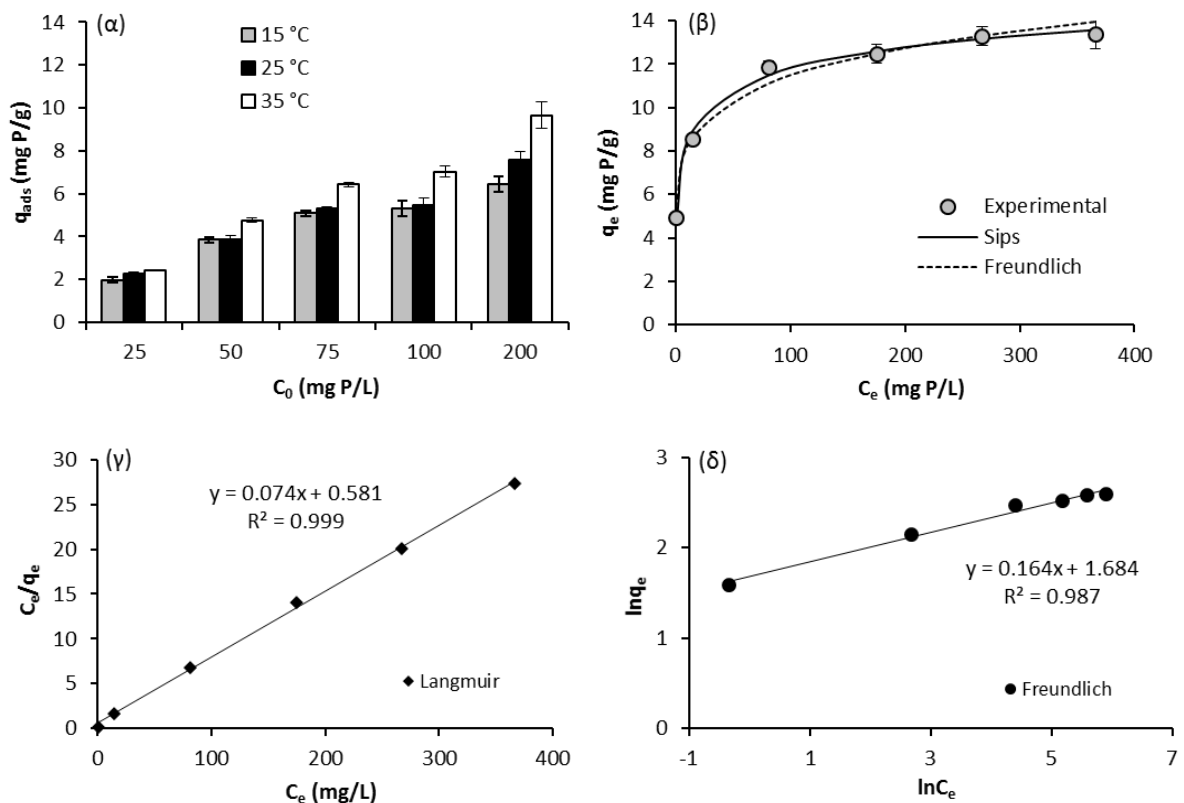
Εικόνα 3-14. (α) Ποσοστιαία απομάκρυνση και (β) υπολειμματική συγκέντρωση του P σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες διαλύματος, παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z (χρόνος επαφής = 5 ημέρες, αρχικό pH = 7.0).

3.2.7. Προσρόφηση σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις P και μοντέλα ισόθερμων

Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) του CaT-Z με τη θερμοκρασία (15-35 °C) επιβεβαιώθηκε και από τις πειραματικές δοκιμές σε αρχικές συγκεντρώσεις 25-200 mg P/L (Εικόνα 3-15α), οι οποίες απαντώνται σε διάφορα αγροτο-βιομηχανικά απόβλητα (Bacelo et al., 2020). Όσον αφορά την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του P για χρόνο επαφής 5 ημερών, ενδεικτικά αναφέρεται ότι η q_{ads} του CaT-Z στους 25 °C αυξήθηκε από 2.29 σε 7.57 mg P/g με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 25 σε 200 mg P/L, αντίστοιχα (Εικόνα 3-15α).

Οι μη γραμμικοποιημένες εξισώσεις των ισόθερμων Langmuir, Freundlich και Sips εφαρμόστηκαν στις συγκεντρώσεις ισορροπίας του P που προέκυψαν από τα πειράματα

κινητικής σε αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L. Ως συγκεντρώσεις ισορροπίας στην υγρή και στερεά φάση χρησιμοποιήθηκαν αυτές των 77 ημερών (**Εικόνα 3-9δ**). Σύμφωνα με τις τιμές της συνάρτησης σφάλματος *RSS* (**Πίνακας 3-7**), οι μη γραμμικές εξισώσεις του μοντέλου Sips ($RSS = 0.33$) και Freundlich ($RSS = 1.15$) περιγράφουν πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα στους 25 °C συγκριτικά με την ισόθερμη Langmuir ($RSS = 10.14$). Η προσαρμογή των μοντέλων Sips και Freundlich στα πειραματικά δεδομένα, δηλαδή η προβλεπόμενη από κάθε μοντέλο προσροφητική ικανότητα ($q_{e,cal}$), παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3-15β**. Το γεγονός ότι η σταθερά n της ισόθερμης Freundlich έχει τιμή μεγαλύτερη της μονάδας ($n > 1$) (**Πίνακας 3-7**) υποδεικνύει ευνοϊκή διεργασία προσρόφησης σε ετερογενή επιφάνεια. Από την άλλη, η τιμή του εκθέτη n (0.31) της υβριδικής ισόθερμης Sips (Langmuir-Freundlich), που αποτελεί δείκτη ενεργειακής ετερογένειας της επιφάνειας ενός προσροφητικού υλικού (Zimmerman et al., 2004), είναι πιο κοντά στο μηδέν παρά στη μονάδα (**Πίνακας 3-7**), υποδηλώνοντας, όπως και η ισόθερμη Freundlich, ετερογενή επιφάνεια προσρόφησης.



Εικόνα 3-15. (α) Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z για αρχικές συγκεντρώσεις 25-200 mg P/L (χρόνος επαφής = 5 ημέρες, πείραμα με ανάδευση, αρχικό pH = 7.0), (β) προσαρμογή των μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων Sips και Freundlich στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης σε αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L. Ευθείες ελαχίστων

τετραγώνων των γραμμικών εξισώσεων της ισόθερμης (γ) Langmuir και (δ) Freundlich (χρόνος επαφής = 77 ημέρες, πείραμα χωρίς ανάδευση, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).

Οι παράμετροι των γραμμικών εξισώσεων και οι ευθείες ελαχίστων τετραγώνων των ισόθερμων Langmuir και Freundlich, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3-7** και στις **Εικόνες 3-15γ** και **δ**, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον πολύ υψηλό συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 = 0.999$ και 0.987), και τα δύο μοντέλα περιγράφουν πολύ καλά τα γραμμικοποιημένα (linearized) πειραματικά δεδομένα. Επίσης, η θεωρητική, μέγιστη προσροφητική ικανότητα ($q_m = 13.57$ mg P/g CaT-Z) που προέκυψε από τη γραμμική εξίσωση της ισόθερμης Langmuir πλησιάζει περισσότερο την πειραματική τιμή των 13.39 mg P/g CaT-Z για $C_0 = 500$ mg P/L, από ότι η προβλεπόμενη τιμή των 12.36 mg P/g CaT-Z της μη γραμμικής εξίσωσης. Στην περίπτωση της ισόθερμης Freundlich, οι τιμές των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης δεν φαίνεται να διαφέρουν πολύ από αυτές της μη γραμμικής μορφής.

Γενικά, μικρές διαφορές στις τιμές των παραμέτρων ή στην προσαρμογή των ισόθερμων μεταξύ των γραμμικών και μη γραμμικών εξισώσεών τους, είναι αναμενόμενες, καθώς στις γραμμικές εξισώσεις, ως βάση για τη γραμμική παλινδρόμηση, χρησιμοποιούνται τα μετασχηματισμένα και όχι τα πραγματικά δεδομένα (Worch, 2012).

Γενικά, μικρές διαφορές στις τιμές των παραμέτρων ή στην προσαρμογή των ισόθερμων μεταξύ των γραμμικών και μη γραμμικών εξισώσεών τους, είναι αναμενόμενες, καθώς στις γραμμικές εξισώσεις, ως βάση για τη γραμμική παλινδρόμηση, χρησιμοποιούνται τα μετασχηματισμένα και όχι τα πραγματικά δεδομένα (Worch, 2012).

Πίνακας 3-7. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z), μεγέθους 1.19-2 mm, για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L (χρόνος επαφής = 77 ημέρες, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).

Ισόθερμη	Παράμετρος	Μη γραμμική	Γραμμική
	$q_{e,exp}$ (mg/g) ^α	13.39	13.39
Langmuir	q_m (mg/g)	12.36	13.57
	K_L (L/mg)	0.66	0.13
	RSS	10.14	-
	R^2	-	0.999
Freundlich	K_F ((mg/g)/(L/mg) ^{1/n})	5.68	5.39
	n	6.58	6.12
	RSS	1.15	-
	R^2	-	0.987
Sips	q_s (mg/g)	19.62	-
	K_s (J/mol)	0.36	-
	n	0.31	-
	RSS	0.33	-

^αΜέγιστη πειραματική τιμή για αρχική συγκέντρωση 500 mg P/L.

Ο ζεόλιθος CaT-Z επέδειξε ικανοποιητική ικανότητα προσρόφησης P από υδατικά διαλύματα, συγκρίσιμη με αυτή άλλων τροποποιημένων ορυκτών (**Πίνακας 3-8**). Η σύγκριση θα πρέπει επίσης να λάβει υπόψη το μέγεθος των προσροφητών του **Πίνακα 3-8**, οι οποίοι ως επί το πλείστον είναι σε μέγεθος λεπτής σκόνης, με αποτέλεσμα συντομότερο χρόνο για την ισορροπία του συστήματος. Η ικανοποιητική προσρόφηση του P από διαλύματα χαμηλών και υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων παρουσία του CaT-Z, καθώς και η σχετικά χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλική επεξεργασία του CaT-Z, τον καθιστούν ικανό προσροφητικό υλικό. Επιπλέον, το σχετικά μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων του CaT-Z (1.19-2 mm) συγκριτικά με αυτό γεωροφητών σε μορφή σκόνης ή μεταλλικών οξειδίων/υδροξειδίων, που έχουν προταθεί για επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αποτελεί πλεονέκτημα για τον διαχωρισμό του προσροφητικού υλικού από την υγρή φάση στο τέλος της διεργασίας (Bacelo et al., 2020; Huang et al., 2015; Loganathan et al., 2014; Yang et al., 2015),

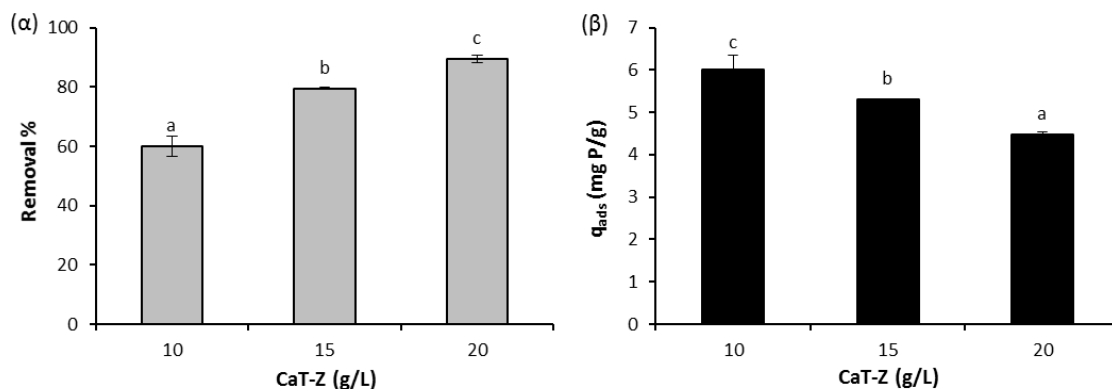
Πίνακας 3-8. Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z για P με αυτήν άλλων τροποποιημένων ορυκτών υλικών (q_m είναι η θεωρητική μέγιστη τιμή της ισόθερμης Langmuir).

Προσροφητής	Μέγεθος (mm)	C_0 (mg P/L)	q_e ή q_m (mg P/g)	Αναφορά
Ca(OH) ₂ -treated zeolite	1.19-2	500	13.4	Παρούσα διατριβή (Guaya et al., 2015)
Hydrated aluminium oxide zeolite	< 0.200	1-2000	7.0	
Al ³⁺ /K ⁺ zeolite	< 0.074	25	6.8	(Guaya et al., 2016a)
Fe ³⁺ /K ⁺ zeolite	< 0.074	25	7.2	(Guaya et al., 2016a)
Mn ²⁺ /K ⁺ zeolite	< 0.074	25	8.2	(Guaya et al., 2016a)
Fe ³⁺ -treated zeolite	< 0.200	1-2000	3.4	(Guaya et al., 2016b)
Zr-modified zeolite	< 0.075	1-9	10.2	(Yang et al., 2015)
Sulfate coated zeolite ball	2-10	2-50	15.13	(Choi et al., 2014)
TiO ₂ Yemeni zeolite	0.074	10-1000	37.6	(Alshameri et al., 2014)
Ca(OH) ₂ -treated bentonite	0.3-1	25-300	11.68	(Markou et al., 2016)
Zenith/Fe bentonite	< 0.150	0.05-5*	11.15*	(Zamparas et al., 2012)
CaO-bentonite	< 0.150	0-150*	29.1*	(Ma et al., 2012)
Zr/Al-pillared montmorillonite	< 0.125	20-50	17.2	(Huang et al., 2015)
La-bentonite (Phoslock®)	0.022 (average)	1-10	10.5	(Haghseresht et al., 2009)

*Σε mg PO₄/g.

3.2.8. Επίδραση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου

Η αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου CaT-Z από 10 σε 15 και 20 g/L στο διάλυμα των 100 mg P/L προκάλεσε σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης ($R\%$) του P από 60.1% σε 79.5% και 89.4 %, αντίστοιχα (**Εικόνα 3-16α**), και σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας από 6.01 σε 5.30 και 4.47 mg P/g, αντίστοιχα (**Εικόνα 3-16β**). Η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης είναι αναμενόμενη καθώς μεγαλύτερη μάζα προσροφητή σε δεδομένο όγκο διαλύματος σημαίνει περισσότερες διαθέσιμες θέσεις (binding sites) για προσρόφηση, παρόλο που ο αριθμός τους ανά μονάδα μάζας του στερεού υλικού παραμένει σταθερός (Malamis & Katsou, 2013). Αντίθετα, η προσροφημένη ποσότητα P ανά μονάδα μάζας του CaT-Z μειώθηκε, επειδή αυξήθηκε ο παρανομαστής στην εξίσωση (2.2) υπολογισμού της προσροφητικής ικανότητας ενός υλικού: $q_{ads} = (C_0 - C_f) \cdot V/m$.



Εικόνα 3-16. Επίδραση της συγκέντρωσης του CaT-Z (α) στο ποσοστό απομάκρυνσης του P και (β) στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z ($C_0 = 100$ mg P/L, χρόνος επαφής = 7 ημέρες, πείραμα χωρίς ανάδευση, $T = 25$ °C). Διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες απεικονίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.

3.2.9. Επίδραση ανόργανων και οργανικών ιόντων

Η επίδραση της παρουσίας ανόργανων και οργανικών ανιόντων στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3-17α**. Όλες οι ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν σε συγκέντρωση 10 mmol/L, δηλαδή περίπου 31 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των 0.323 mmol P/L (10 mg P/L), εκτός από την ανιονική, επιφανειοδραστική ένωση SDS, η συγκέντρωση της οποίας ήταν 1 mmol/L. Παρατηρήθηκε ότι τα ιόντα NO_3^- , Cl^- και NH_4^+ δεν επηρέασαν σημαντικά την απομάκρυνση του P ($R\% = 95.2-98.7\%$) σε σύγκριση με τον μάρτυρα που περιείχε μόνο 10 mg P/L ($R\% = 98\%$) και CaT-Z. Ωστόσο, η παρουσία των υπόλοιπων ανόργανων (θειικά, όξινα ανθρακικά) και οργανικών (οξικό, κιτρικό, SDS) ανιόντων προκάλεσε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης (**Εικόνα 3-17α**) με την εξής σειρά:

SO_4^{2-} (89.9%) > SDS (84.5%) > HCO_3^- (71.1%) > CH_3COO^- (44.5%) > $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$ (31.4%)

Επομένως, το οξικό και το κιτρικό ανιόν προκάλεσαν πολύ μεγαλύτερη μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του P από αυτήν των ανόργανων ανιόντων. Η καρβοξυλική ρίζα ανταγωνίζεται τα φωσφορικά ανιόντα για σχηματισμό συμπλόκων με τα κατιόντα Ca^{2+} της επιφάνειας του CaT-Z (Reddy & Hoch, 2001; Wada et al., 2001; Wang et al., 2016b). Επίσης, το τρικαρβοξυλικό κιτρικό ανιόν [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$] προκάλεσε μεγαλύτερη μείωση της $R\%$ από

ότι το μονοκαρβοξυλικό οξικό ανιόν (CH_3COO^-), καθώς το πρώτο μπορεί να δεσμεύσει περισσότερα Ca^{2+} στην επιφάνεια του γεωροφητή (Huang et al., 2014a).

Γενικά, η αμελητέα έως ανύπαρκτη επίδραση των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και των χλωριόντων (Cl^-) στην προσρόφηση του P σε διάφορα υλικά, οφείλεται στη μεγάλη διαλυτότητά τους (π.χ. 912 και 359 g/L ως NaNO_3 και NaCl στους 25 °C, αντίστοιχα) (Kumar et al., 2014) και στο γεγονός ότι προσροφώνται με μη-ειδικό τρόπο σε επιφάνειες σχηματίζοντας σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας (Acelas et al., 2015; Loganathan et al., 2014). Αντίθετα, η συμπεριφορά των θειικών ανιόντων (διαλυτότητα 170 g/L στους 20 °C) διαφοροποιείται καθώς μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα εξωτερικής και εσωτερικής σφαίρας ανάλογα με το pH και την ιοντική ισχύ της υγρής φάσης, ή την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης (Kumar et al., 2014). Ωστόσο, τα θειικά ανιόντα προσροφώνται κατά κύριο λόγο μέσω συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (Kumar et al., 2014).

Η παρουσία διαλυτών αμμωνιακών κατιόντων (NH_4^+) έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να ενισχύσει την απομάκρυνση ή/και προσρόφηση των φωσφορικών από υδατικά διαλύματα και πραγματικά απόβλητα σε ακατέργαστο ή τροποποιημένο ζεόλιθο (Lin et al., 2014; Stocker & Ellersdorfer, 2022; Wan et al., 2017). Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του P σχετίζεται με τον μηχανισμό ανταλλαγής κατιόντων μεταξύ των NH_4^+ της υγρής φάσης και των Ca^{2+} της επιφάνειας του ζεόλιθου, οδηγώντας στην κατακρήμνιση των φωσφορικών ανιόντων λόγω σχηματισμού άμορφου φωσφορικού ασβεστίου στην υγρή φάση (Huang et al., 2014a; Lin et al., 2014).

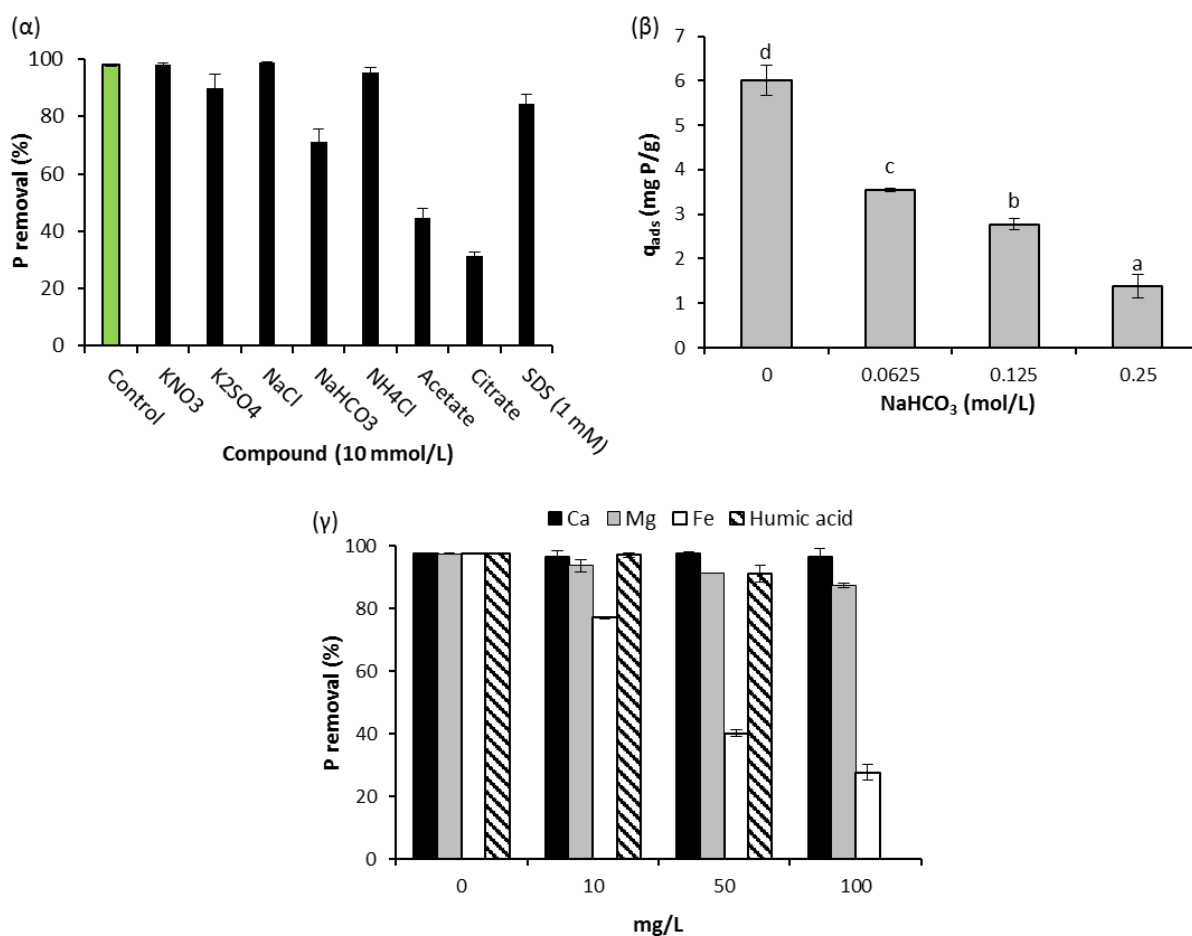
Η αρνητική επίδραση των όξινων ανθρακικών ιόντων στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3-17β**. Η αύξηση της συγκέντρωσης των HCO_3^- από μηδέν στον μάρτυρα σε 0.25 mmol/L προκάλεσε σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας από 6.01 mg P/g σε 1.37 mg P/g, αντίστοιχα. Ο ανταγωνιστικός ρόλος των HCO_3^- , τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας με τα Ca^{2+} μιας προσροφητικής επιφάνειας, έχει παρατηρηθεί και σε προγενέστερες μελέτες με τροποποιημένους γεωροφητές (Huang et al., 2014a; Yin & Kong, 2014; Yin et al., 2013). Επομένως, σε υγρά απόβλητα με υψηλή αλκαλικότητα, όπως το υγρό κλάσμα της αναερόβιας χώνευσης γεωργο-κτηνοτροφικών αποβλήτων, η q_{ads} του CaT-Z για P αναμένεται να είναι χαμηλή (Akhlar et al., 2017).

Το χουμικά οξέα, τα οποία παράγονται κατά την αποδόμηση της οργανικής ύλης στο έδαφος (Yin & Kong, 2014), έχουν χρησιμοποιηθεί για να προσομοιώσουν την παρουσία

οργανικής ουσίας σε εκροές δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Wang et al., 2016b). Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3-17γ**, οι συγκεντρώσεις 10 και 50 mg/L χουμικού οξέος (HA) μείωσαν σε μικρό βαθμό το ποσοστό απομάκρυνσης του P από 97.6% στον μάρτυρα σε 97.1% και 91.2%, αντίστοιχα.

Από την άλλη, οι τρεις συγκεντρώσεις του Ca^{2+} (10, 50 και 100 mg/L) στο διάλυμα των φωσφορικών δεν επηρέασαν το ποσοστό απομάκρυνσης του P (96.6-97.7%) σε σχέση με τον μάρτυρα (97.6%), ενώ οι αντίστοιχες του Mg^{2+} προκάλεσαν μια ελαφρά μείωση κατά 4-10.5% ($R\% = 87.4-93.8\%$) (**Εικόνα 3-17γ**). Αντίθετα, ο δισθενής σίδηρος Fe^{2+} σε συγκεντρώσεις 10, 50 και 100 mg/L, προκάλεσε σημαντική μείωση στην απομάκρυνση του P με ποσοστά 77.2%, 40.2% και 27.7%, αντίστοιχα (**Εικόνα 3-17γ**). Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων στα κolloειδή των οξειδίων ή υδροξειδίων του Fe μέσω ηλεκτροστατικής έλξης ή σχηματισμού συμπλόκων Fe-P (Baken et al., 2014; Zhang et al., 2015), τα οποία ωστόσο δεν κατακρημνίστηκαν. Σε τιμές $\text{pH} > 7$, ο δισθενής Fe (ως $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) μπορεί να οξειδωθεί σε τρισθενή (Baken et al., 2014) και να σχηματίσει προϊόντα υδρόλυσης όπως $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ κ.α. (Zhang et al., 2015).

Το αρχικό pH των τριών διαλυμάτων του Fe^{2+} στο διάλυμα των 100 mg P/L, είχε ρυθμιστεί σε τιμή 5.5 προκειμένου να προσομοιώσει όξινα εδάφη, όπου ο P ακινητοποιείται σε οξείδια και υδροξείδια Fe και Al (Callery et al., 2015). Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι το τελικό pH των παραπάνω διαλυμάτων ήταν αλκαλικό (8.5-9.4) προφανώς λόγω του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών στον οποίο συνέβαλαν τόσο ο ζεόλιθος CaT-Z όσο και τα υδροξείδια του Fe.



Εικόνα 3-17. Επίδραση της παρουσίας (α) ανόργανων και οργανικών ιόντων σε συγκέντρωση 10 mmol/L (εξαιρουμένης της ένωσης SDS) ($C_0 = 10 \text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 5 ημέρες), (β) διαφορετικών συγκεντρώσεων όξινων ανθρακικών ιόντων ($C_0 = 100 \text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 7 ημέρες), και (γ) διαφορετικών συγκεντρώσεων Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και χουμικού οξέος (HA) ($C_0 = 10 \text{ mg P/L}$, χρόνος επαφής = 5 ημέρες) στην ποσοστιαία απομάκρυνση του P ή στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z. Διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες στην Εικόνα (β) απεικονίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.

3.2.10. Εκρόφιση και κλασμάτωση του P

Η συνολική ποσότητα P (total P) που εκροφήθηκε από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) στα τρία στάδια ανήλθε σε 0.84 και 5.70 mg P/g για τα δείγματα μετά την προσρόφιση σε 10 και 100 mg P/L, αντίστοιχα (**Εικόνα 3-18**). Οι παραπάνω τιμές της ολικής εκροφητικής ικανότητας (total q_{des}) αντιστοιχούν στο 85.9% και 96.3% της προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) του CaT-Z μετά από 5 ημέρες προσρόφισης (0.97 και 5.91 mg P/g, αντίστοιχα). Μετά την προσρόφιση στα 10 mg P/L, τα κύρια κλάσματα ήταν ο συνδεδεμένος με το ασβέστιο P (Ca-P ή H-Cl) με 0.39 mg P/g (46.4% της ολικής q_{des}) και ο συνδεδεμένος με τα οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου και του σιδήρου (Al+Fe-P ή NaOH) με 0.36 mg P/g (43.3% της ολικής

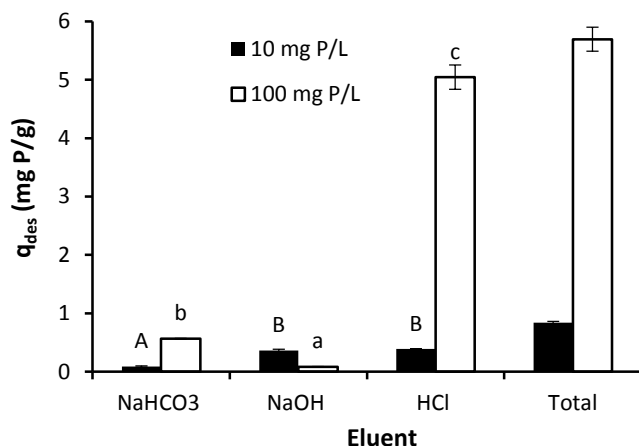
q_{des}) (**Εικόνα 3-18**). Δεδομένου ότι στις περισσότερες αναλύσεις EDS δεν ανιχνεύθηκε οξείδιο σιδήρου (FeO) στον CaT-Z, μπορεί να ειπωθεί ότι το κλάσμα Al+Fe-P αντιστοιχεί κυρίως σε Al-P. Από την άλλη, το κλάσμα του ασθενώς προσροφημένου και φυτοδιαθέσιμου P ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$ ή Olsen-P) (Olsen, 1954) ανήλθε σε 0.09 mg P/g ή 10.4% της ολικής q_{des} (**Εικόνα 3-18**). Το φυτοδιαθέσιμο κλάσμα $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ αντιπροσωπεύει σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας τα οποία σχηματίζονται μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των φωσφορικών ανιόντων και πρωτονιωμένων υδροξυλικών ομάδων του CaT-Z (Ca-OH_2^+ ή Al-OH_2^+).

Στο δείγμα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα 100 mg P/L, το κυρίαρχο κλάσμα Ca-P (5.05 mg P/g) αποτελεί το 88.6% της ολικής q_{des} (5.70 mg P/g) (**Εικόνα 3-18**), ίσως λόγω της επιφανειακής κατακρήμνισης του Ca-P η οποία ευνοείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού P ως συνέχια του μηχανισμού της συμπλοκοποίησης στην επιφάνεια του υλικού (surface complexation) (Perassi & Borgnino, 2014). Η συγκέντρωση του κλάσματος Al+Fe-P ανήλθε στα 0.08 mg P/g (1.4% της ολικής q_{des}), ενώ αυτή του Olsen-P ήταν 0.57 mg P/g (9.9% της ολικής q_{des}) αποτελώντας το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα μετά τον Ca-P (**Εικόνα 3-18**).

Τα κλάσματα NaOH-P και HCl-P θεωρούνται σταθερά (non-labile P) σε συνθήκες φυσικών υδάτινων οικοσυστημάτων (με pH 5-9) επειδή η εκρόφησή τους είναι ελάχιστη έως αδύνατη (Yang et al., 2015). Ωστόσο, η καταλληλότητα χρήσης του εμπλουτισμένου με φώσφορο CaT-Z ως εδαφοβελτιωτικό υλικό πρέπει να αξιολογηθεί σε πειράματα καλλιέργειας φυτών σε φυτοδοχεία προκειμένου να διαπιστωθεί η φυτοδιαθεσιμότητα του προσροφημένου P.

Γενικά, η κινητικότητα του P στο εδαφικό διάλυμα και η φυτοδιαθεσιμότητά του επηρεάζονται από διάφορες χημικές αλληλεπιδράσεις και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα, οι οποίες εξαρτώνται από: (α) τις ιδιότητες του εδάφους όπως το pH, οι συγκεντρώσεις των Ca, Fe, Al και ανταγωνιστικών ανιόντων ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$), (β) τα είδη των καλλιεργούμενων φυτών και την έκκριση οργανικών οξέων από τις ρίζες τους, και (γ) τη θρεπτική κατάσταση των φυτών (Bhattacharyya et al., 2013; Gahoonia et al., 2000; Hinsinger, 2001). Θεωρητικά, ο εμπλουτισμένος με φώσφορο CaT-Z θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε ζεοπονικές (zeorponics) και υδροπονικές (hydroponics) καλλιέργειες όπου ο ανταγωνισμός της σύνδεσης του P με τα συστατικά του υποστρώματος είναι μικρότερος σε σύγκριση με ένα έδαφος (Golden & Ming, 1999). Παλαιότερες μελέτες αναφέρουν την αποτελεσματική και βραδεία φυτοδιαθεσιμότητα του P από συνθετικό υδροξυαπατίτη (Golden & Ming, 1999), ή φωσφορικό ασβέστιο που ανακτήθηκε από απόβλητα χοιροτροφείου μέσω κατακρήμνισης

(Bauer et al., 2007) ή από ασβεστόλιθο μετά την επαφή του με διάλυμα K_2HPO_4 (Hylander & Simán, 2001).



Εικόνα 3-18. Διαδοχική εκρόφιση του P από τον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφιση σε διάλυμα (α) 10 mg P/L και (β) 100 mg P/L (αναλογία προσροφητή προς διάλυμα εκρόφισης = 10 g/L, διάρκεια εκρόφισης = 24 ώρες). Οι διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των σταδίων εκρόφισης σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.

3.3. Συμπεράσματα πειράματος

Η επεξεργασία του ζεόλιθου με διάλυμα $Ca(OH)_2$ συγκέντρωσης 0.1-1 mol/L είχε ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη αύξηση της προσρόφισης φωσφορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα. Στο δείγμα του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) που προέκυψε από την επεξεργασία με 0.25 mol/L $Ca(OH)_2$, παρατηρήθηκε αυξημένο σημείο μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου ($pH_{pzc} = 9.98$) σε σύγκριση με το ακατέργαστο υλικό ($pH_{pzc} = 6.14$). Σε διαλύματα με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις P (0.5-10 mg P/L) παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφισης του P στον CaT-Z με τη θερμοκρασία καθώς και υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (84-98% στους 25 °C) που οδήγησαν σε υπολειμματικές συγκεντρώσεις επιπέδου ppb (μg P/L). Η ισορροπία της προσρόφισης σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 10 mg P/L επήλθε σε 5-7 ημέρες στους 25 °C, ενώ για συγκεντρώσεις 100-500 mg P/L απαιτούνται 21-49 ημέρες προσρόφισης. Η μέγιστη πειραματική προσροφητική ικανότητα του CaT-Z, που παρατηρήθηκε σε αρχική συγκέντρωση 500 mg P/L, κυμάνθηκε μεταξύ 13.34 και 13.64 mg P/g για χρόνο επαφής μεταξύ 42 και 77 ημερών. Τα πειραματικά δεδομένα (C_e , q_e) για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L στους 25 °C περιγράφηκαν πολύ καλά από τις

ισόθερμες Sips (Langmuir-Freundlich) και Freundlich, υποδεικνύοντας προσρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια.

Ο μηχανισμός της ανταλλαγής προσδετών μεταξύ των ανθρακικών ($\equiv\text{CaCO}_3$) ή όξινων ανθρακικών ($\equiv\text{Ca-HCO}_3^+$) ανιόντων της επιφάνειας του CaT-Z και των φωσφορικών ανιόντων του διαλύματος (H_2PO_4^- και HPO_4^{2-}) έπαιξε κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση του P. Σε αυτό το συμπέρασμα συνηγορούν: α) τα φάσματα IR-ATR (μείωση της σχετικής έντασης ή πλήρης εξαφάνιση των κορυφών των ανθρακικών ανιόντων μετά την προσρόφηση), β) η αμετάβλητη και ικανοποιητική απομάκρυνση του P σε ένα εύρος τιμών pH 4-9, και γ) η αύξηση του τελικού pH του διαλύματος σε αλκαλικές τιμές μετά την προσρόφηση. Οι αναλύσεις SEM-EDS (ανίχνευση φάσεων Ca-P στην επιφάνεια του CaT-Z) και η σημαντική εκροφημένη ποσότητα του κλάσματος HCl-P (Ca-P) υποδεικνύουν την προσρόφηση του P στην επιφάνεια του CaT-Z μέσω σχηματισμού συμπλόκων με το ασβέστιο.

4. Προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από νωπά ούρα σε τροποποιημένο ζεόλιθο

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκε η προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από νωπά, ανθρώπινα ούρα (fresh urine), τα οποία επιλέχθηκαν ως απόβλητο με ελαφρώς όξινο pH το οποίο διατηρείται για σχετικά σύντομη διάρκεια αποθήκευσης (μερικές ημέρες). Αντίθετα, τα αλκαλικά, υδρολυμένα ούρα (hydrolyzed urine) προκύπτουν ως αποτέλεσμα της αυθόρμητης ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας μέσω βακτηρίων, διεργασία η οποία διαρκεί έως 6 μήνες. Επειδή η χημική σύσταση των νωπών ούρων ποικίλει ανάλογα με το άτομο, τη διατροφή και την ημέρα συλλογής (Heinonen-Tanski et al., 2007), πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων με δύο διαφορετικά δείγματα νωπών ούρων (FU-1 και FU-2).

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων συγκρίθηκε η προσροφητική ικανότητα του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) για P χωρίς ρύθμιση του αρχικού pH του αποβλήτου FU-1. Τα πειράματα ξεκίνησαν μία ημέρα μετά τη συλλογή του αποβλήτου, διήρκησαν δύο εβδομάδες και εξέτασαν την επίδραση του χρόνου επαφής και της αραίωσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του P. Έμφαση δόθηκε στη διαδοχική εκρόφηση του P από τους δύο γεωροφητές, αφενός για να εκτιμηθεί η συμβολή της προσρόφησης και της κατακρήμνισης στη συνολική απομάκρυνση του P από τα νωπά ούρα, και αφετέρου για να προσδιοριστούν τρία γεωχημικά κλάσματα του P ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$, NaOH-P , HCl-P) ως ένδειξη των μηχανισμών προσρόφησης.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων με το απόβλητο FU-2, χρησιμοποιήθηκε μόνο ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z), επειδή αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικός από τον ακατέργαστο (NZ) στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Το δεύτερο δείγμα αποβλήτου (FU-2) χρησιμοποιήθηκε επίσης για να αποφευχθούν μεταβολές στη χημική σύσταση του πρώτου δείγματος (FU-1) μετά από δύο εβδομάδες αποθήκευσης στους 4 °C, και για να εξεταστεί η επίδραση του pH (σε τιμές 4-8) και της θερμοκρασίας (25 και 35 °C) στην απομάκρυνση του P. Επομένως, η προσροφητική (q_e) και η εκροφητική (q_{des}) ικανότητα του CaT-Z, καθώς και οι μηχανισμοί προσρόφησης του P, συγκρίθηκαν σε δύο δείγματα αποβλήτου (FU-1 και FU-2) με διαφορετική χημική σύσταση, αποσκοπώντας σε πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα.

4.1. Πειραματική διαδικασία

4.1.1. Επεξεργασία του ζεόλιθου

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ακατέργαστος (NZ) και τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μεγέθους 0.5-1.19 mm (Mitrogiannis et al., 2017). Η προετοιμασία και επεξεργασία του ζεόλιθου με διάλυμα 0.25 mol/L Ca(OH)₂ περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2 της διατριβής.

4.1.2. Συλλογή των αποβλήτων

Δύο διαφορετικά δείγματα νωπών ούρων (FU-1 και FU-2) συλλέχθηκαν από το ίδιο άτομο ηλικίας σαράντα ετών. Κάθε δείγμα, συνολικού όγκου περίπου 1.5 L, συλλέχθηκε διαφορετική ημέρα και εντός 24 ωρών, και στη συνέχεια αποθηκεύτηκε σε πλαστική φιάλη στους 4 °C. Πριν από τα πειράματα προσρόφησης, πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων σε χάρτινο ηθμό (MN 615, Macherey-Nagel, Germany) προκειμένου να διαχωριστούν οι επικαθίσεις (precipitates) και τα αιωρούμενα στερεά (suspended solids). Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των διηθημένων αποβλήτων μετρήθηκαν μία ημέρα μετά τη συλλογή τους (**Πίνακας 4-1**). Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού Ca²⁺ και Mg²⁺ προσδιορίστηκαν μέσω φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) μετά από μερικές ημέρες σε οξινοσμένα (με H₂SO₄) και αποθηκευμένα δείγματα στους 4 °C. Το απόβλητο FU-1 παρουσιάζει χαμηλότερη συγκέντρωση P και χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) συγκριτικά με το FU-2. Και τα δύο απόβλητα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου σε σύγκριση με τις τιμές της βιβλιογραφίας, ενώ οι υπόλοιπες παραμέτροι είναι εντός των αναφερόμενων τιμών (Karak & Bhattacharyya, 2011). Γενικά, τα ούρα περιέχουν επίσης αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) και ποικίλες ενώσεις όπως οργανικά μακρομόρια, θειϊκά ανιόντα και χλωριόντα, τα οποία δεν μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη (Karak & Bhattacharyya, 2011).

Πίνακας 4-1. Φυσικοχημικές παράμετροι των διηθημένων αποβλήτων FU-1 και FU-2.

Παράμετρος	FU-1 (n=3)	FU-2 (n=3)
pH	5.80 ± 0.06	5.67 ± 0.01
EC (mS/cm)	9.68 ± 0.19	14.77 ± 0.16
PO ₄ -P (mg/L)	400.0 ± 8.4	670.9 ± 7.6
NH ₄ -N (mg/L)	492.8 ± 16.6	401.7 ± 15.1
Na (mg/L)	1341.7 ± 52.0	1852.6 ± 48.2
K (mg/L)	562.5 ± 21.7	2325.0 ± 106.1
Ca (mg/L)	587.8 ± 79.9	936.3 ± 109.7
Mg (mg/L)	41.5 ± 2.4	18.4 ± 0.4

4.1.3. Πειράματα προσρόφησης

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch) και συγκέντρωση προσροφητικού υλικού 10 g/L. Τα δοχεία από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) ανακινήθηκαν στις 200 στροφές το λεπτό χρησιμοποιώντας οριζόντιο αναδευτήρα που τοποθετήθηκε σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις, ενώ για κάθε παράμετρο παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων.

Για πιο ακριβή προσδιορισμό της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του P ($R\%$) από την υγρή φάση και της προσροφημένης ποσότητας P ανά μονάδα μάζας του ζεόλιθου (q_e), η αρχική συγκέντρωση (C_0) του φωσφόρου στα απόβλητα FU-1 και FU-2 μετρήθηκε σε κάθε αναλογία αραιώσης με απιονισμένο νερό (DI), πριν την προσθήκη του ζεόλιθου (**Πίνακας 4-2**).

Η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του P μελετήθηκε στους 25 °C χρησιμοποιώντας 500 mg προσροφητικού υλικού και 50 mL αποβλήτου FU-1 ή FU-2 σε κατ' όγκον (κ.ο.) αναλογία αραιώσης $V_{DI}/V_{urine} = 50/50$ (50% FU-1 ή FU-2) (**Πίνακας 4-2**), τα οποία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία των 100 mL. Στα πειράματα κινητικής με το απόβλητο FU-1 χρησιμοποιήθηκαν ακατέργαστος ζεόλιθος (NZ), τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) και μάρτυρας (control) χωρίς ζεόλιθο. Δείγματα του αποβλήτου FU-1 των 50 μL συλλέχθηκαν με πιπέτα μετά από 1, 4, 24, 48, 72, 96, 120 και 144 ώρες. Στα πειράματα κινητικής με το απόβλητο FU-2, όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) και μάρτυρας, δείγματα υπερκείμενου υγρού συλλέχθηκαν μετά από 1, 2, 3, 4, 8 και 24 ώρες, και στη συνέχεια κάθε 24 ώρες μέχρι τις 144 ώρες. Πριν από τις μετρήσεις του υπολειμματικού P στα απόβλητα FU-1 και FU-2, τα δείγματα του υπερκείμενου υγρού των δύο πειραμάτων κινητικής αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν στις 4000 rpm για 5 min.

Στα επόμενα πειράματα, 20 mL αποβλήτου FU-1 ή FU-2 και 200 mg ακατέργαστου ή τροποποιημένου ζεόλιθου προστέθηκαν σε δοχείο χωρητικότητας 30 mL. Στο τέλος της διεργασίας, δείγματα από το υπερκείμενο υγρό των αποβλήτων FU-1 και FU-2 συλλέχθηκαν με πλαστική σύριγγα, διηθήθηκαν σε πολυεστερικό ηθμό με διάμετρο οπών 0.45 μm (Chromafil PET, Macherey-Nagel, Germany) και τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρησης τύπου Eppendorf (1.5 mL). Τα δείγματα αναλύθηκαν εντός 24 ωρών για τον προσδιορισμό των $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, Na^+ και K^+ .

Οι δοκιμές προσρόφησης του P σε πέντε αναλογίες αραιώσης των αποβλήτων FU-1 και FU-2 με απιονισμένο νερό ($V_{\text{DI}}/V_{\text{urine}}$: 25/75, 50/50, 75/25, 90/10 και 95/5) διεξήχθησαν για 144 ώρες (6 ημέρες) με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής. Αυτές οι αναλογίες αντιστοιχούν σε κατ' όγκο αραιώση 75, 50, 25, 10 και 5% FU-1 ή FU-2 σύμφωνα με τη σχέση: $100 \times V_{\text{urine}} / (V_{\text{urine}} + V_{\text{DI}})$ (Πίνακας 4-2). Το αρχικό pH σε κάθε αναλογία αραιώσης δεν ρυθμίστηκε καθώς η προσθήκη νερού προκάλεσε πολύ μικρή αύξηση του pH κατά 0.1-0.15 μονάδες, προφανώς λόγω της ρυθμιστικής ικανότητας των αποβλήτων. Τα πειράματα με τις πέντε αραιώσεις του αποβλήτου FU-1 πραγματοποιήθηκαν στους 25 °C χρησιμοποιώντας ακατέργαστο (NZ) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z), ενώ τα αντίστοιχα πειράματα με το απόβλητο FU-2 και τον ζεόλιθο CaT-Z διεξήχθησαν ταυτόχρονα στους 25 και 35 °C, χρησιμοποιώντας δύο θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Οι πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας (C_e , q_e) του P στις πέντε αραιώσεις των αποβλήτων FU-1 και FU-2 χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των ισόθερμων Langmuir, Freundlich και Sips.

Η επίδραση του pH του αραιωμένου αποβλήτου 50% FU-2 στην προσρόφηση του P από τον ζεόλιθο CaT-Z μελετήθηκε για χρόνο επαφής 144 ωρών σε θερμοκρασία 25 °C. Το αρχικό pH του αποβλήτου ρυθμίστηκε σε τιμές 5, 6, 7 και 8, χρησιμοποιώντας λίγες σταγόνες διαλυμάτων HCl ή NaOH (0.5-2 mol/L) πριν την προσθήκη του CaT-Z. Η τιμή του pH μετρήθηκε μετά από 144 ώρες.

Η προσροφητική ικανότητα του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) για P σε χρόνο t (q_t) και στην κατάσταση ισορροπίας (q_e), όπως και το ποσοστό απομάκρυνσης ($R\%$) του P από την υγρή φάση, υπολογίστηκαν με βάση τις εξισώσεις 2.1, 2.2 και 2.3, αντίστοιχα (Κεφάλαιο 2).

Πίνακας 4-2. Πειραματικές συνθήκες προσρόφησης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2 χρησιμοποιώντας ακατέργαστο (NZ) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) (χρόνος επαφής = 144 ώρες, T = 25 °C).

Μεταβλητή	Απόβλητο	Προσροφητής	Αναλογία αραιώσης (V_{DI}/V_{urine})	%FU (v/v) ^α	C ₀ (mg P/L)	pH	T (°C)
Χρόνος επαφής	FU-1	NZ, CaT-Z	50/50	50	189.5 ± 11.7	5.80	25
Αραιώση	FU-1	NZ, CaT-Z	25/75	75	306.4 ± 7.9	5.80	25
			50/50	50	200.0 ± 4.2		
			75/25	25	103.0 ± 6.4		
			90/10	10	39.9 ± 3.4		
			95/5	5	20.0 ± 0.3		
Χρόνος επαφής	FU-2	CaT-Z	50/50	50	320.7 ± 6.1	5.67	25
Αρχικό pH	FU-2	CaT-Z	50/50	50	394.8 ± 6.6	5-8	25
Αραιώση	FU-2	CaT-Z	25/75	75	505.0 ± 22.9	5.67	25, 35
			50/50	50	335.4 ± 3.8		
			75/25	25	163.3 ± 1.1		
			90/10	10	59.6 ± 1.7		
			95/5	5	29.4 ± 0.4		

^α Ποσοστό αραιώσης του αποβλήτου: $\%FU = 100 \times V_{urine}/(V_{DI} + V_{urine})$

4.1.4. Δοκιμές εκρόφησης P και NH₄-N

Η διαδοχική εκρόφηση του P σε τρία στάδια πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 25 °C χρησιμοποιώντας 10 mL διαλύματος (NaHCO₃, NaOH, HCl) και 100 mg NZ ή CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5%, 10%, 50% και 75% FU-1 (**Πίνακας 4-2**). Το μίγμα αναδεύτηκε με ρυθμό 200 στροφές ανά λεπτό (rpm). Μετά από κάθε στάδιο εκρόφησης, ο προσροφητής εκπλύθηκε τέσσερις φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια ξηράνθηκε στους 60 °C για 24 ώρες. Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά τα πειράματα προσρόφησης στα απόβλητα 5% και 25% FU-2 στους 25 °C (**Πίνακας 4-2**). Η συγκέντρωση του εκροφημένου P ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού (q_{des} : mg P/g) σε κάθε στάδιο εκρόφησης και το ποσοστό εκρόφησης (D%) υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 2.18 και 2.19, αντίστοιχα (Κεφάλαιο 2).

Για την εκρόφηση του NH₄-N χρησιμοποιήθηκαν 5 mL διαλύματος 1 mol/L NaCl (Zhang et al., 2011) και 50 mg ακατέργαστου (NZ) ή τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5, 10, 50 και 75% FU-1 στους 25 °C. Η διάρκεια της εκρόφησης ήταν 24 ώρες και η εκροφημένη συγκέντρωση NH₄-N (mg N/g) υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 2.18.

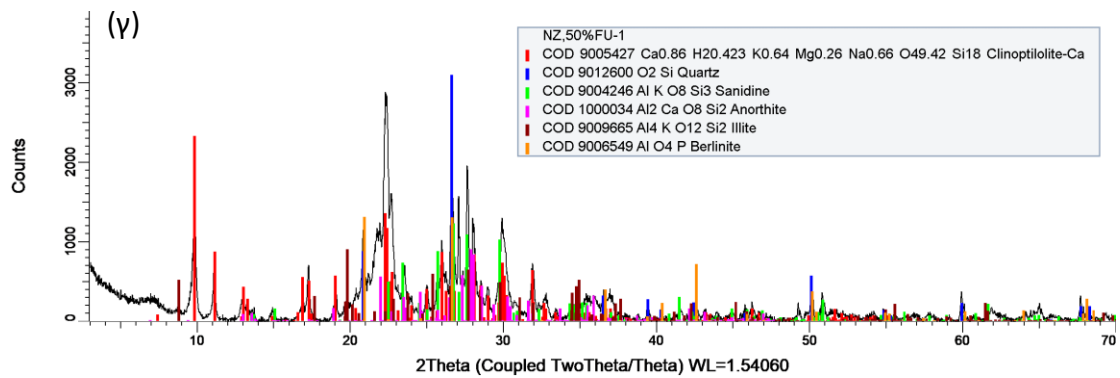
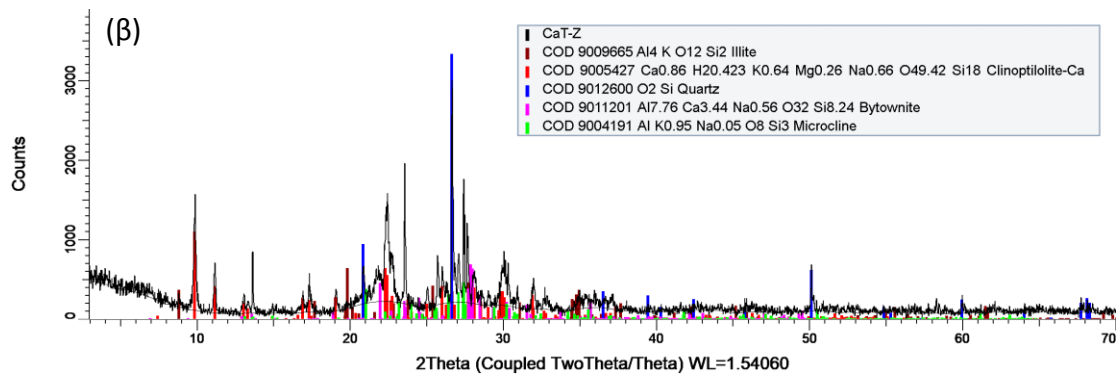
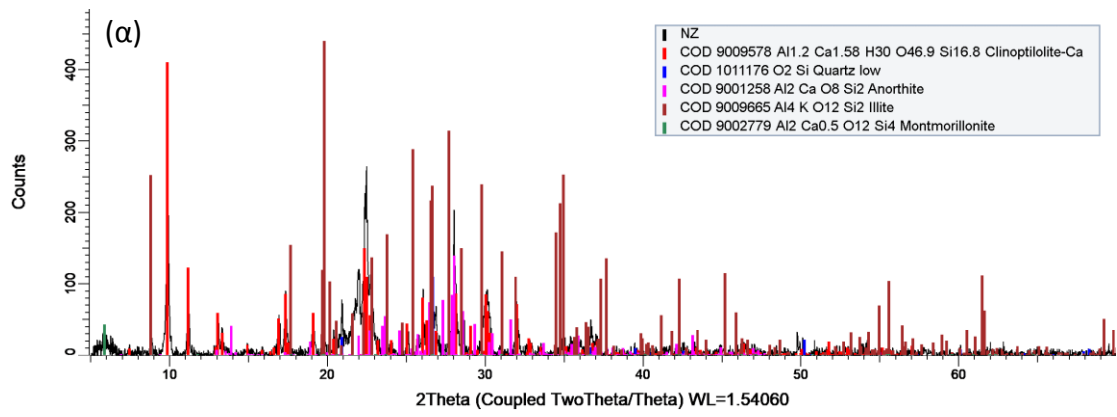
4.2. Αποτελέσματα και συζήτηση

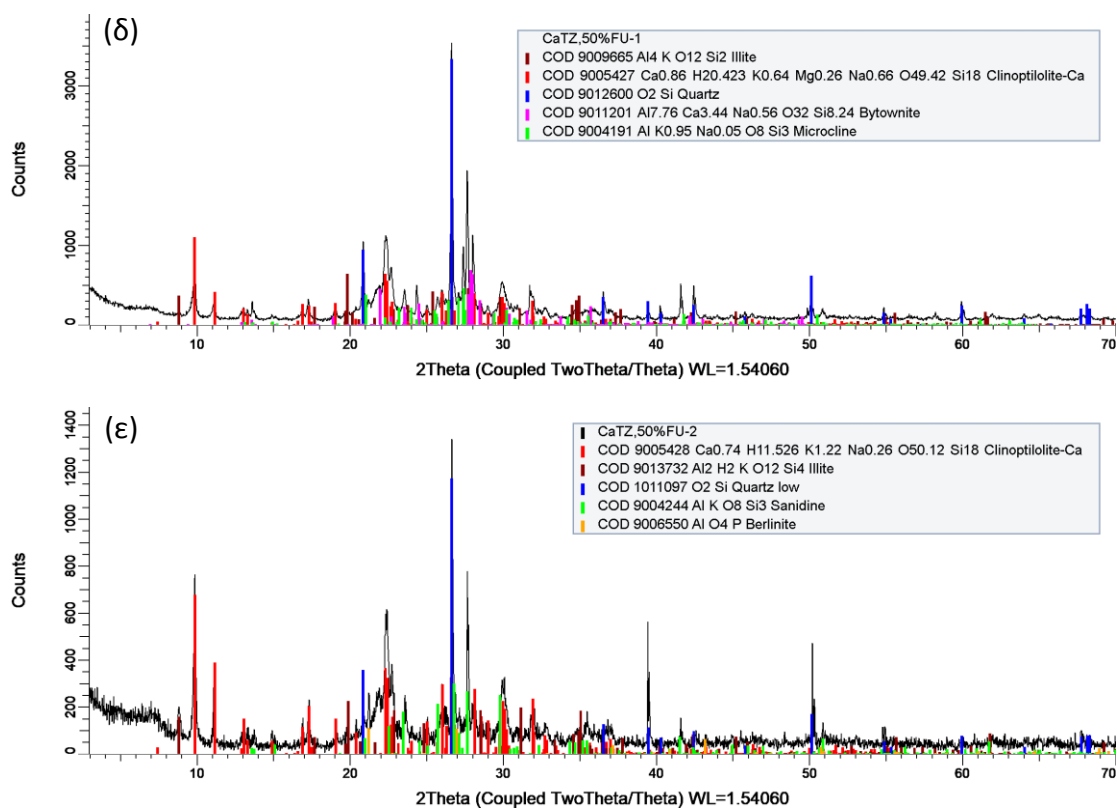
4.2.1. Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών

4.2.1.1. Αναλύσεις XRD

Στο ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ), πριν την προσρόφηση, ανιχνεύθηκε κλινοπτιλόλιθος, χαλαζίας, ανορθίτης, ιλλίτης και μοντμοριλλονίτης (**Εικόνα 4-1α**). Στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) ανιχνεύθηκαν ιλλίτης, κλινοπτιλόλιθος, χαλαζίας και καλιούχος άστριος (**Εικόνα 4-1β**). Στο δείγμα του ακατέργαστου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, ταυτοποιήθηκαν κλινοπτιλόλιθος, χαλαζίας, καλιούχος άστριος, ανορθίτης, ιλλίτης και μπερλινίτης (**Εικόνα 4-1γ**), ενώ στο αντίστοιχο δείγμα του τροποποιημένου ζεόλιθου επιβεβαιώθηκε η παρουσία του ιλλίτη, του κλινοπτιλόλιθου, του χαλαζία, του βυτοβνίτη και του καλιούχου άστριου (**Εικόνα 4-1δ**). Η κρυσταλλική φάση του μπερλινίτη (φωσφορικό αργίλιο: $AlPO_4$) ανιχνεύθηκε επίσης στον τροποποιημένο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-2, συνοδευόμενη από τις φάσεις του κλινοπτιλόλιθου, του ιλλίτη, του χαλαζία και του καλιούχου άστριου (**Εικόνα 4-1ε**).

Εδώ, αξίζει να σημειωθεί, ότι ο μπερλινίτης δεν ανιχνεύθηκε στα ακτινοδιαγράμματα του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά τις δοκιμές προσρόφησης, που πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις 10 και 100 mg P/L (ως KH_2PO_4) στο Κεφάλαιο 3 (**Εικόνα 3-4γ και δ**). Επίσης, στα ακτινοδιαγράμματα της παρούσας εργασίας δεν ανιχνεύθηκε κάποια φάση φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα FU-1 και FU-2, παρόλο που οι αναλύσεις SEM-EDS (**Εικόνα 4-2α-γ**) και EPMA (**Εικόνα 4-4 και 4.5**) επιβεβαίωσαν την παρουσία Ca-P στα δύο υλικά. Αυτό υποδεικνύει ότι ο P προσροφήθηκε είτε ως άμορφο φωσφορικό ασβέστιο, είτε με τη μορφή άλλης φάσης Ca-P, αλλά σε συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης (περίπου 5% κ.β.) της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (Ali et al., 2022). Σε προγενέστερες έρευνες, η ανίχνευση προσροφημένων φάσεων Ca-P στην επιφάνεια φυσικού ή συνθετικού αραγωνίτη επιτεύχθηκε με τη βοήθεια αναλύσεων SEM-EDS, Raman και EBSD (περίθλαση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) (Kasiortas et al., 2011) ή με αναλύσεις SEM-EDS και XPS (Tadier et al., 2017), παρόλο που οι αντίστοιχες αναλύσεις XRD δεν είχαν ταυτοποιήσει κάποια κρυσταλλική φάση Ca-P.





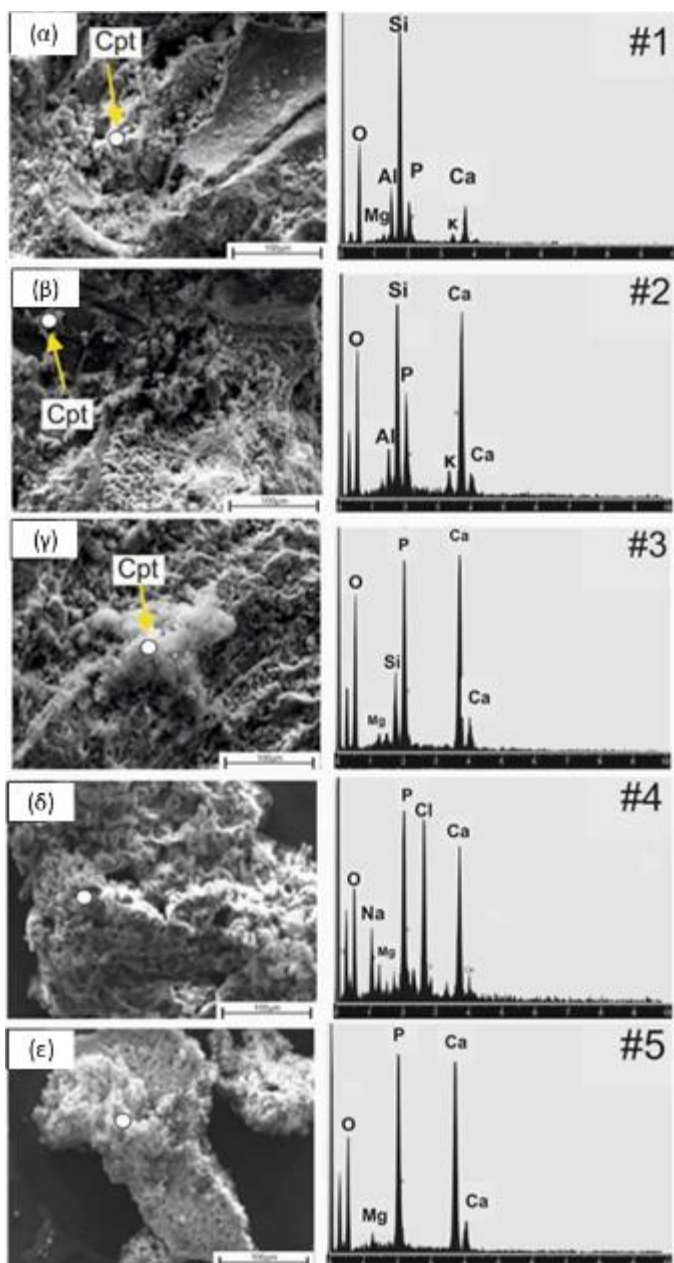
Εικόνα 4-1. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του (α) ακατέργαστου (NZ) και (β) τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, (γ) του ακατέργαστου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, και του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο (δ) 50% FU-1 και (ε) 50% FU-2 (μέγεθος προσροφητή = 0.5-1.19 mm).

4.2.1.2. Αναλύσεις SEM-EDS

Η παρουσία του P στον ακατέργαστο (NZ) και στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z), μετά την προσρόφηση στα απόβλητα FU-1 και FU-2, επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα EDS #1-3 (**Εικόνα 4-2α-γ**). Οι κορυφές του P στα φάσματα #2-3 του τροποποιημένου ζεόλιθου (**Εικόνα 4-2β** και **γ**) συνοδεύονται από κορυφές ασβεστίου (Ca) μεγαλύτερης σχετικής έντασης από αυτές του ακατέργαστου ζεόλιθου στο φάσμα #1 (**Εικόνα 4-2α**). Τα φάσματα EDS #1 (**Εικόνα 4-2α**) και #2 (**Εικόνα 4-2β**) υποδεικνύουν περιοχή πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο λόγω των κορυφών του Si και του Al, ενώ το φάσμα #3 δείχνει μια λεπτόκοκκη φάση Ca-P που έχει σχηματισθεί στην επιφάνεια του CaT-Z (**Εικόνα 4-2γ**).

Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, αποτελούνται από κρυστάλλους ετερογενούς σχήματος (**Εικόνα 4-2δ** και **ε**) και χαρακτηρίζονται από διαφορετική χημική σύσταση, σύμφωνα με τα φάσματα EDS #4-5. Οι ποιοτικές αναλύσεις EDS στον **Πίνακα 4-3** δείχνουν ότι τα κατακρημνισμένα σωματίδια που

συλλέχθηκαν από το απόβλητο 50% FU-1, παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ), περιείχαν Ca, P, Mg, Na, Cl και S (όπως και K αλλά κοντά στο όριο ανίχνευσης της τεχνικής EDS), στοιχεία τα οποία γενικά υπάρχουν στα ανθρώπινα ούρα (Karak & Bhattacharyya, 2011). Από την άλλη, στα σωματίδια που συλλέχθηκαν μετά το πείραμα με το απόβλητο 50% FU-1 και τον CaT-Z, ανιχνεύθηκαν μόνο τρία στοιχεία (Ca, P, Mg), με κυριότερα το Ca και τον P (**Πίνακας 4-3**). Αυτό υποδηλώνει ότι η κυρίαρχη φάση στο συγκεκριμένο σωματίδιο είναι το φωσφορικό ασβέστιο. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο πειραμάτων είναι η ανίχνευση του Na και του Cl (φάσμα #4, **Εικόνα 4-2δ**) στα σωματίδια που συλλέχθηκαν μετά την προσρόφηση παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου, και η πλήρης απουσία του Na και του Cl (φάσμα #5, **Εικόνα 4-2ε**) στα σωματίδια που συλλέχθηκαν παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (**Πίνακας 4-3**). Επίσης, το φάσμα #4 του σωματιδίου, που συλλέχθηκε παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου, δείχνει ανάμειξη NaCl με φάσεις Ca-P (**Εικόνα 4-2δ**). Για να επιβεβαιωθεί η παραπάνω διαφορά στη σύσταση των κατακρημνισμένων σωματιδίων απαιτείται η εξέταση περισσότερων δειγμάτων. Το ενδεχόμενο διαφορετικής ποσότητας εκρόφησης ανταλλάξιμων ιόντων Na⁺ από τα δύο προσροφητικά υλικά δεν φαίνεται να ισχύει, αφού οι συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου Na⁺ και στα δύο υλικά (**Πίνακας 3-1**) δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφορές και ήταν πολύ χαμηλές συγκριτικά με αυτές του ανταλλάξιμου Ca, Mg και K.



Εικόνα 4-2. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για (α) τον ακατέργαστο (NZ) και (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, και για (γ) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 75% FU-2. Τα φάσματα EDS #1-3 αντιστοιχούν στις φωτογραφίες (α-γ). Οι φωτογραφίες (δ) και (ε), όπως και τα φάσματα EDS #4 και #5, αφορούν σωματίδια που συλλέχθηκαν από το απόβλητο 50% FU-1 μετά την προσρόφηση παρουσία του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), αντίστοιχα. Οι λευκοί κύκλοι στις φωτογραφίες δείχνουν περιοχές διαμέτρου 2-3 μm, από τις οποίες προέκυψε το φάσμα EDS.

Πίνακας 4-3. Ποιοτικές αναλύσεις EDS των σωματιδίων, που συλλέχθηκαν από το απόβλητο 50% FU-1 μετά την προσρόφηση, χρησιμοποιώντας ακατέργαστο (NZ) ή τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) ($C_0 = 200.0 \text{ mg P/L}$, αρχικό pH = 5.8, χρόνος επαφής = 144 ώρες).

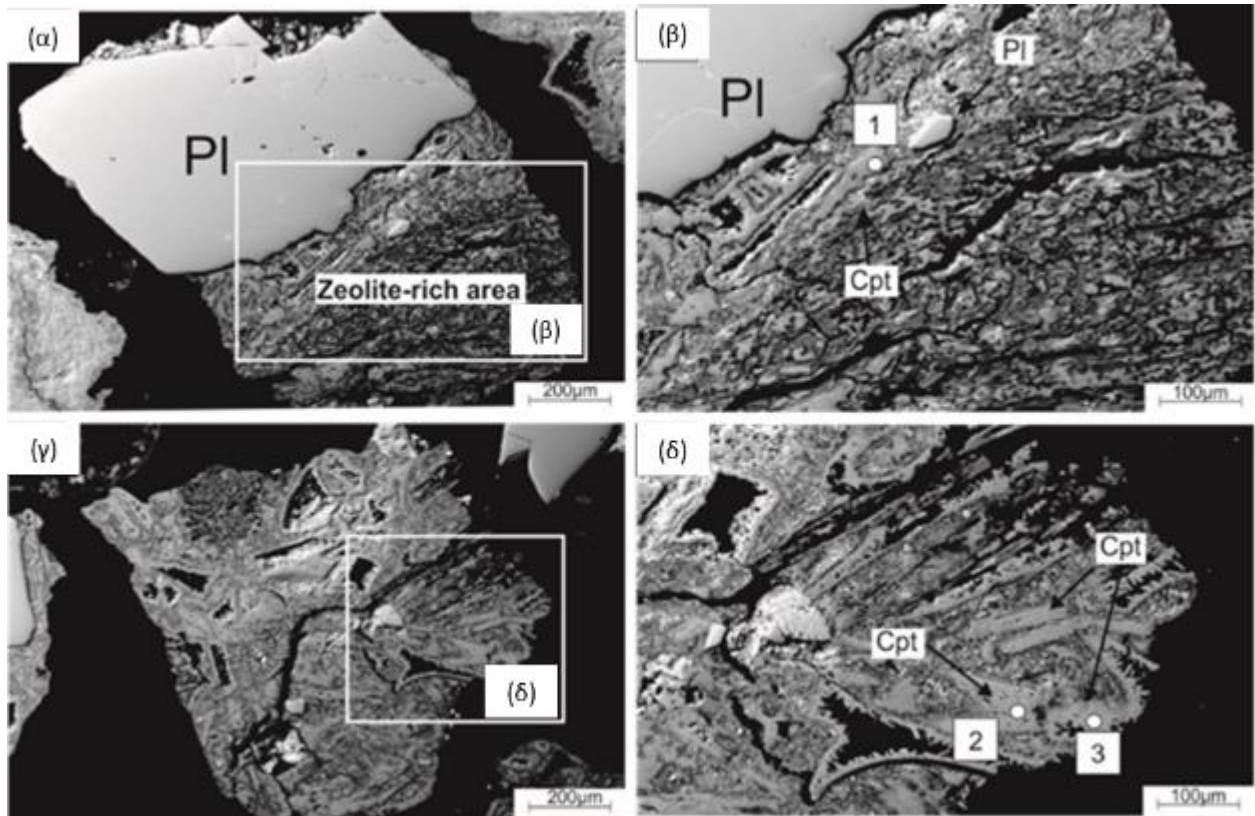
Προσροφητής	Θέση ανάλυσης EDS ^α	Ca	P	K	Mg	Na	Cl	S
NZ	1	++ ^β	+			+++	+++	
	2	++	++	++	+	+	++	+
	1	+++	+++	+	+	++	+++	+
CaT-Z	1	+++	+++		+			
	1	+++	++					
	1	+++	+++					
	1	+++	+++					

^αΟ αριθμός 1 υποδεικνύει σημειακή ανάλυση (single point analysis), ενώ ο αριθμός 2 ανάλυση περιοχής (area analysis).

^βΤα σύμβολα +, ++ και +++ αντιστοιχούν σε χαμηλό, μέσο και υψηλό επίπεδο σχετικής έντασης των κορυφών κάθε χημικού στοιχείου στα φάσματα EDS.

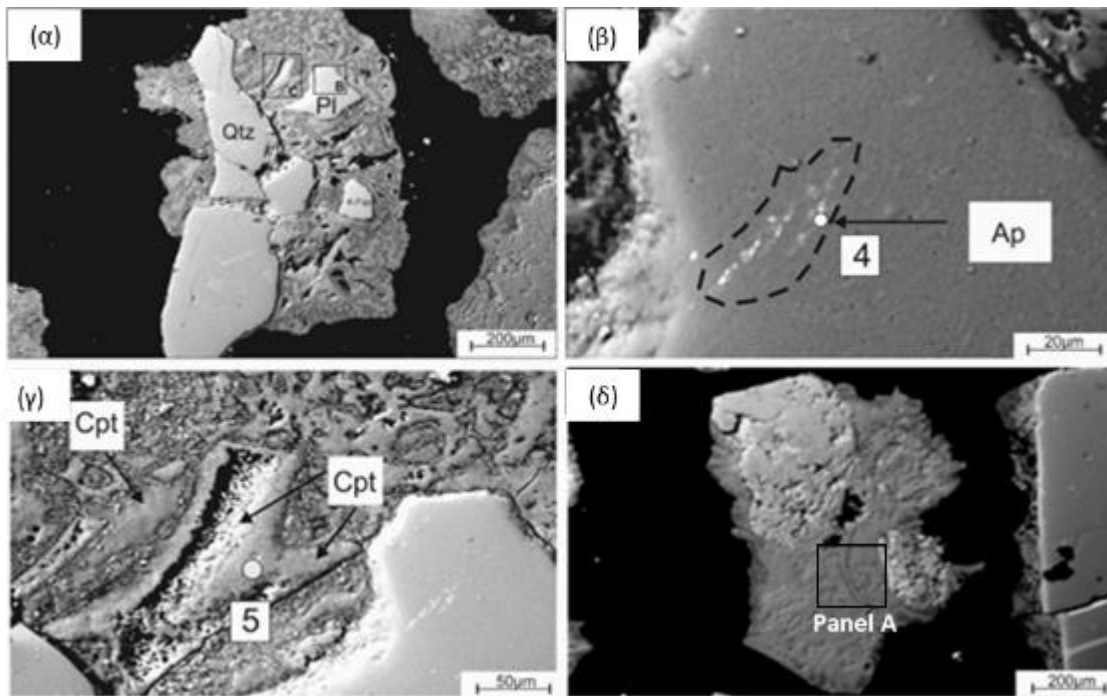
4.2.1.3. Αναλύσεις EPMA και χάρτες ακτίνων X

Οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) απεικονίζουν την ετερογενή επιφάνεια του τροποποιημένου (Εικόνα 4-3 και 4.5) και ακατέργαστου ζεόλιθου (Εικόνα 4-4) που αποτελείται από κλινοπτιλόλιθο, πλαγιόκλαστο και καλιούχο άστριο. Το πλαγιόκλαστο παρουσιάζεται με τη μορφή ανεδρικών (anhedral) έως υπεδρικών (subhedral) κόκκων στα θραύσματα του τροποποιημένου προσροφητή (CaT-Z) (Εικόνα 4-3α). Σε γειτνίαση με το πλαγιόκλαστο εμφανίζεται η ζεολιθική περιοχή του κλινοπτιλόλιθου που χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο ανάγλυφο (Εικόνα 4-3β και δ). Η κατά βάρος χημική σύσταση του κλινοπτιλόλιθου, όπως επιβεβαιώνεται από την αναλογία $Si^{4+}/(Al^{3+} + Fe^{2+}) > 4$, κυμαίνεται ως εξής : 64.8-69.7% SiO₂, 12.2-13.0% Al₂O₃, 0.01-0.11% FeO, 0.92-0.99% MgO, 2.26-2.53% CaO και 1.49-2.26% K₂O (Πίνακας 4-4).



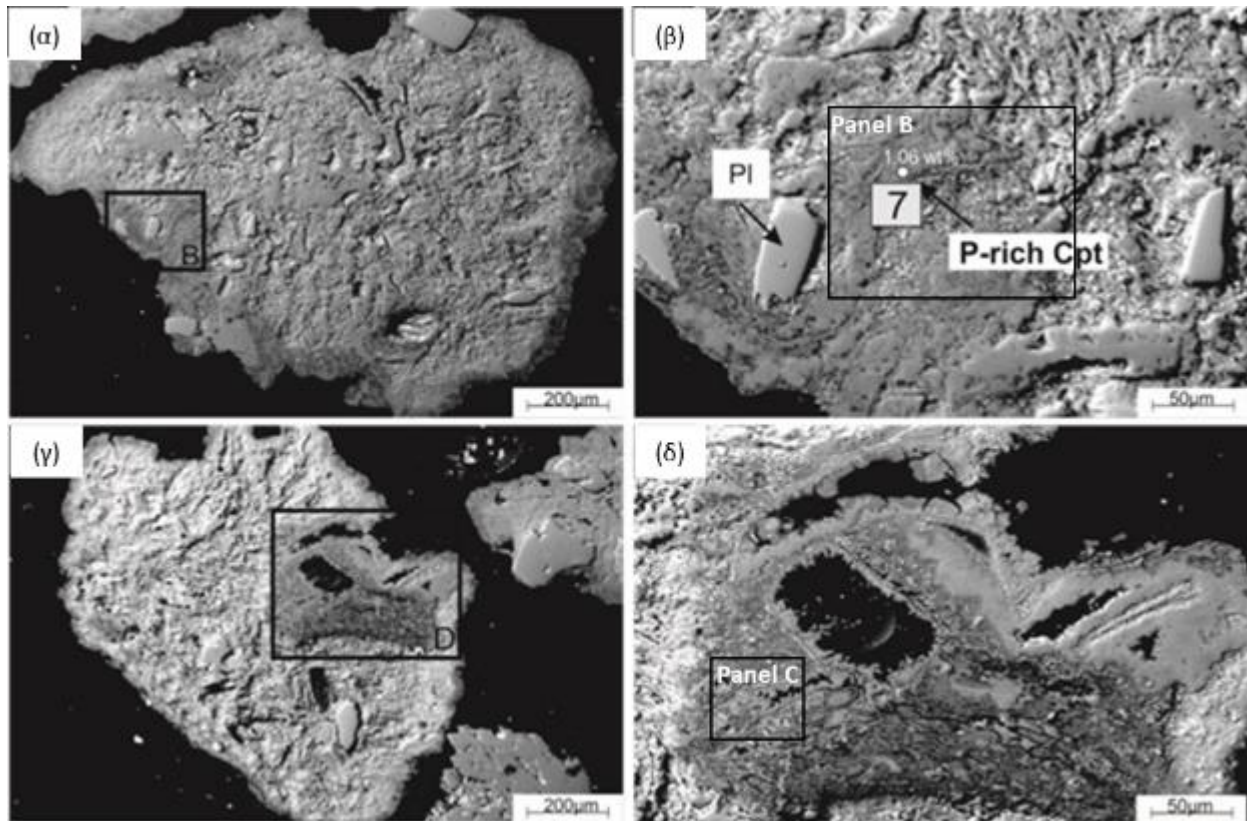
Εικόνα 4-3. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA), που απεικονίζουν πυριτικά ορυκτά στο μητρικό ηφαιστειακό πέτρωμα και στην εξαλλοιωμένη κύρια μάζα του, σε δύο σπλιβωμένους και εμβαπτισμένους σε ρητίνη κόκκους (α, γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση. Ο κλινοπτιλόλιθος (Cpt) εμφανίζεται με τη μορφή μικροπρισματικών λεπτόκοκκων κρυστάλλων εντός της κύριας μάζας του πετρώματος (β, δ). Όπου Cpt είναι κλινοπτιλόλιθος και Pl πλαγιόκλαστο. Οι αριθμοί 1-3 αντιστοιχούν σε σημειακές στοιχειακές αναλύσεις του Πίνακα 4.4.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, έδειξαν διαφορετικές χημικές συστάσεις σε σύγκριση με τους δύο κόκκους του τροποποιημένου υλικού που αναλύθηκαν πριν την προσρόφηση (**Πίνακας 4-4**). Στον ακατέργαστο ζεόλιθο, μετά την προσρόφηση, προσδιορίστηκαν πυριτικά ορυκτά όπως χαλαζίας, πλαγιόκλαστο και καλιούχος άστριος (**Εικόνα 4-4α**). Η παρουσία μικροκρυστάλλων απατίτη στην επιφάνεια του πλαγιόκλαστου (**Εικόνα 4-4β**) υποδεικνύει την προσρόφηση του Ρ μέσω κατακρήμνισης από την υγρή φάση στον ακατέργαστο ζεόλιθο, όπως προκύπτει από το ποσοστό του P_2O_5 (0.32% κ.β.) στη σημειακή ανάλυση #4 (**Πίνακας 4-4**). Σε άλλη περιοχή του ίδιου κόκκου, η εξαλλοιωμένη, κύρια μάζα (altered groundmass) του πετρώματος αποτελείται από μια περιοχή εμπλουτισμένη σε κλινοπτιλόλιθο (**Εικόνα 4-4γ**).



Εικόνα 4-4. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) για τον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Τα ορυκτά χαλαζίας (Qtz), πλαγιόκλαστο (Pl) και καλιούχος άστριος (K-Fsp) συνυπάρχουν στην εξαλλοιωμένη μάζα του μητρικού πετρώματος (Εικόνα 4-4α, γ, δ). Η παρουσία του απατίτη (Ap) εντός του πλαγιόκλαστου εμφανίζεται με τη μορφή προσανατολισμένων μικροκρυστάλλων (Εικόνα 4-4β). Ο κλινοπτιλόλιθος (Cpt) έχει σχηματιστεί εις βάρος του πλαγιόκλαστου όπως υποδεικνύεται από τα διαβρωμένα άκρα του δεύτερου (Εικόνα 4-4γ). Οι αριθμοί 4-5 αντιστοιχούν σε σημειακές στοιχειακές αναλύσεις στον Πίνακα 4.4. Το ορθογώνιο πλαίσιο «Panel A» στην Εικόνα 4-4δ αντιστοιχεί στην περιοχή του χάρτη κατανομής των χημικών στοιχείων της Εικόνας 4.6.

Στους δύο κόκκους του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) που αναλύθηκαν μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, η κύρια μάζα του πετρώματος φαίνεται να είναι περισσότερο εξαλλοιωμένη (**Εικόνα 4-5α-δ**), ενώ ο P έχει προσροφηθεί στη ζεολιθική φάση σε ποσοστό 0.8-1.06% κ.β. P_2O_5 , σύμφωνα με τις αναλύσεις #6 και #7 (**Πίνακας 4-4, Εικόνα 4-5β**), αντίστοιχα.



Εικόνα 4-5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) που απεικονίζουν δύο στιλβωμένους και εμβαπτισμένους σε ρητίνη κόκκους (α, γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Οι πλούσιες σε P περιοχές εντός της κύριας μάζας του κλινοπιλόλιθου (β και δ) αποτελούν μεγέθυνση των περιοχών B (Panel B) στην Εικόνα 4-5α και D (Panel D) στην Εικόνα 4-5γ. Ο αριθμός 7 στην Εικόνα 4-5β αντιστοιχεί σε σημειακή ανάλυση του Πίνακα 4.4. Τα πλαίσια «Panel B» (Εικόνα β) και «Panel C» (Εικόνα δ) αντιστοιχούν στους χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων, που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.7.

Πίνακας 4-4. Αναλύσεις ΕΡΜΑ, εκφρασμένες ως % οξειδίων κ.β., για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν την προσρόφηση (#1-3), καθώς και για τον ακατέργαστο (NZ: #4-5) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z: #6-7) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1.

Δείγμα	Πριν την προσρόφηση			Μετά την προσρόφηση			
	CaT-Z	CaT-Z	CaT-Z	NZ (FU-1)	NZ (FU-1)	CaT-Z (FU-1)	CaT-Z (FU-1)
Ανάλυση ^α	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	64.8	69.7	68.0	66.3	69.0	68.0	66.1
Al ₂ O ₃	13.0	12.4	12.2	12	12.9	7.6	12.3
FeO _{tot}	0.11	0.03	0.01	0.21	0.1	1.40	0.13
MgO	0.92	0.99	0.98	0.09	0.73	0.56	0.69
CaO	2.55	2.83	2.26	0.71	0.80	0.36	2.57
Na ₂ O	0.04	0.04	0.04	3.86	0.36	0.05	0.18
P ₂ O ₅	bdl ^β	bdl	bdl	0.32	bdl	0.8	1.06
K ₂ O	1.49	2.07	2.26	4.70	2.47	1.66	0.90
Total	82.9	88.1	85.8	87.9	86.4	80.4	84.0
Si ⁴⁺	4.928	5.004	5.007	4.922	5.023	5.334	5.003
Al ³⁺	1.165	1.045	1.058	1.049	1.109	0.702	1.094
Fe ⁺²	0.007	0.001	0.001	0.013	0.005	0.091	0.008
Mg ²⁺	0.105	0.105	0.107	0.009	0.079	0.065	0.077
Ca ²⁺	0.208	0.217	0.178	0.056	0.062	0.030	0.208
Na ⁺	0.006	0.005	0.006	0.556	0.051	0.007	0.027
P ⁵⁺	bdl	<bdl	<bdl	0.017	<bdl	0.039	0.054
K ⁺	0.143	0.190	0.212	0.446	0.229	0.167	0.088
Si ⁴⁺ +Al ³⁺	6.09	6.04	6.06	5.96	6.13	6.01	6.09
Si ⁴⁺ /(Al ³⁺ +Fe ²⁺)	4.20	4.77	4.72	4.63	4.50	6.71	4.53
Si ⁴⁺ /(Si ⁴⁺ +Al ³⁺ +Fe ²⁺)	0.81	0.83	0.83	0.82	0.82	0.87	0.81

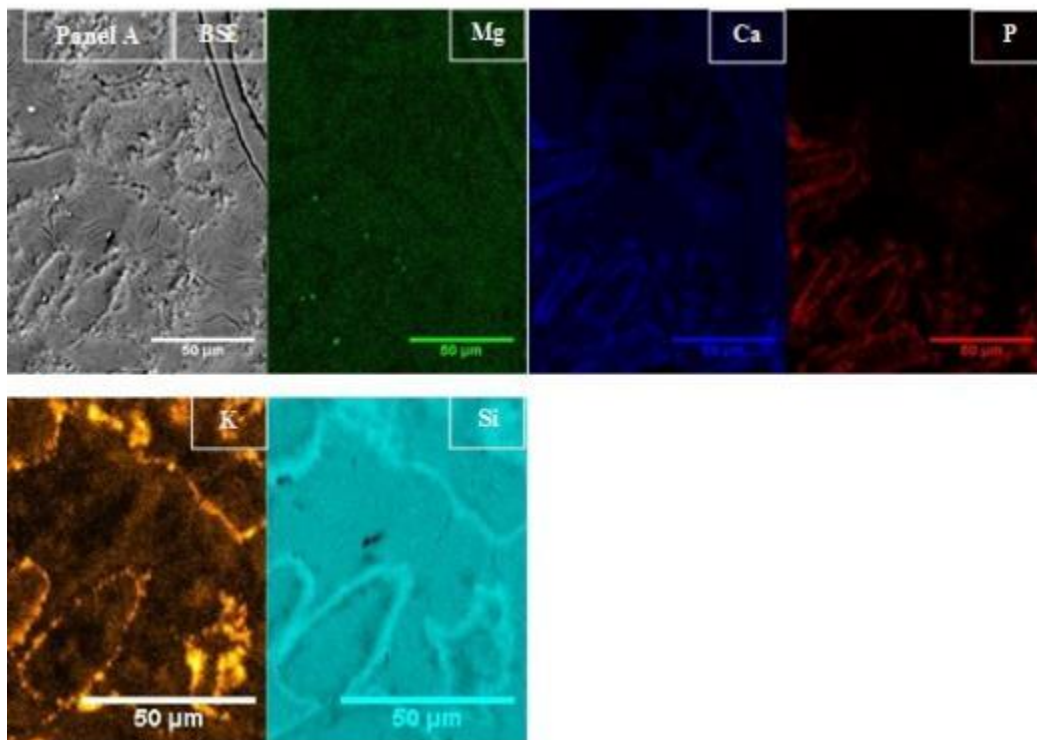
^αΟι αναλύσεις 1-5 και 7 αντιστοιχούν σε σημεία μέτρησης τα οποία παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.3, 4.4 και 4.5.

^βbdl (below detection limit): κάτω από το όριο ανίχνευσης.

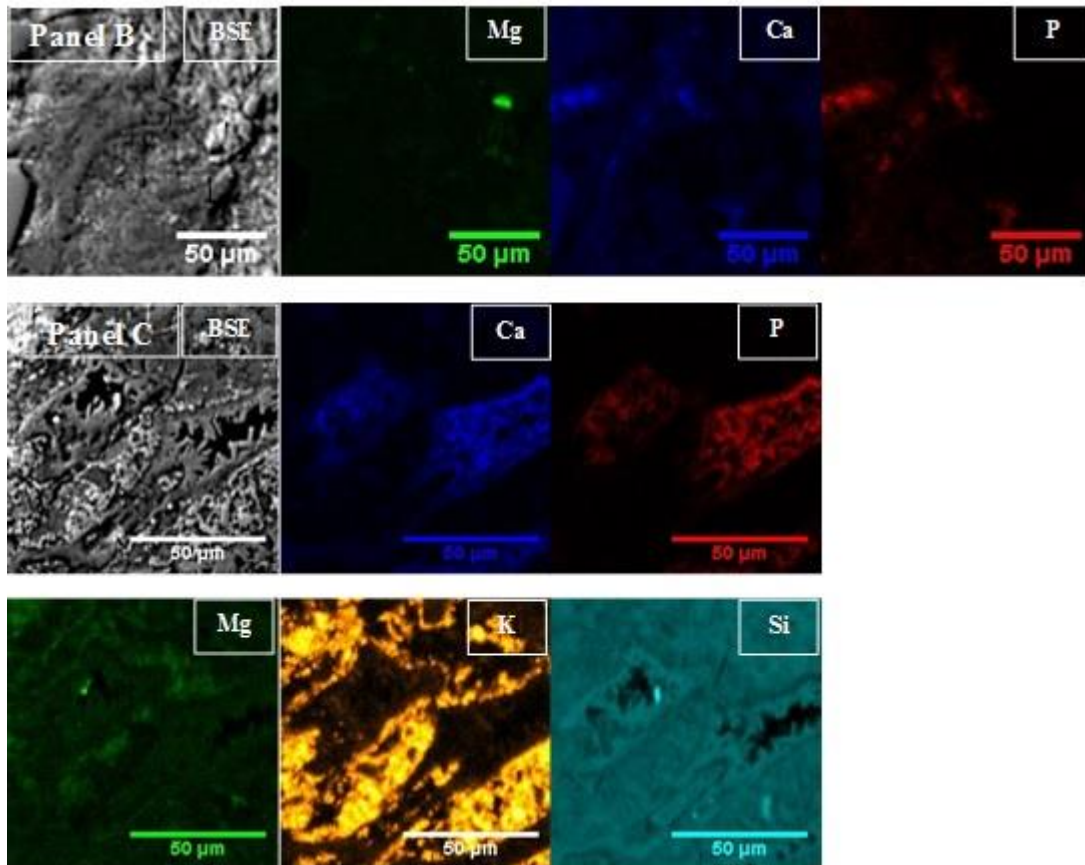
Οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων (X-ray maps) εφαρμόστηκαν σε τρεις διαφορετικές περιοχές των προσροφητικών υλικών (μία περιοχή για τον ακατέργαστο και δύο περιοχές για τον τροποποιημένο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1), εστιάζοντας στα στοιχεία Mg, Ca, P, K και Si (**Εικόνα 4-6** και **4-7**). Ο χάρτης κατανομής του σιδήρου (Fe) εξαιρέθηκε λόγω χαμηλών μετρήσεων. Ο λεπτομερής έλεγχος των πλούσιων σε κλινοπιλλόλιθο περιοχών στο ακατέργαστο υλικό (NZ) μετά την προσρόφηση, δείχνει ότι το Mg και το Si κατανέμονται ομοιογενώς ακόμη και όταν οι περιοχές εξετάζονται σε μεγαλύτερη ανάλυση (**Panel A** στην **Εικόνα 4-4**).

Η ομοιόμορφη κατανομή του Mg και του Si στον CaT-Z μετά την προσρόφηση, δείχνει ότι αυτά τα στοιχεία δεν επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από την επεξεργασία του αρχικού υλικού με Ca(OH)₂ (**Panel C** στην **Εικόνα 4-7**). Επιπλέον, οι πλούσιες σε P περιοχές στα **Panel**

B και **C** (Εικόνα 4-7) φαίνεται να συσχετίζονται με την συγκέντρωση του Ca, ενώ δεν συσχετίζονται με την συγκέντρωση του K. Ως εκ τούτου, ο P και το Ca εμφανίζονται κυρίως στα όρια του εξεταζόμενου κόκκου ή στις περιοχές όπου η υγρή φάση είναι πιο εύκολο να διεισδύσει στην κύρια μάζα του πετρώματος. Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του Ca και του P υποδηλώνει τον σχηματισμό φάσεων φωσφορικού ασβεστίου στον CaT-Z και επαληθεύει τις σημειακές αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (Πίνακας 4-4).



Εικόνα 4-6. Χάρτες κατανομής χημικών στοιχείων σε περιοχή πλούσια σε κλινοπιλόλιθο, η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 4-4δ (Panel A) για τον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Οι περιοχές με εντονότερο χρώμα υποδεικνύουν μεγαλύτερη συγκέντρωση του εξεταζόμενου χημικού στοιχείου. Ο όρος BSE υποδεικνύει φωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 4-7. Χάρτες κατανομής χημικών στοιχείων σε περιοχές πλούσιες σε κλινοπιτλόλιθο, οι οποίες απεικονίζονται στην Εικόνα 4-5β (Panel B) και 4.5δ (Panel C) για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1. Οι περιοχές με εντονότερο χρώμα υποδεικνύουν μεγαλύτερη συγκέντρωση του εξεταζόμενου χημικού στοιχείου. Ο όρος BSE υποδεικνύει φωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

4.2.1.4. Αναλύσεις IR-ATR

Τα φάσματα υπέρυθρου του NZ και του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα FU-1 και FU-2 φαίνονται γενικά παρόμοια μεταξύ τους (**Εικόνα 4-8**). Ωστόσο, οι βασικές αλλαγές είναι οι εξής: πρώτον, σε όλα τα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση απουσιάζει η ευρεία ζώνη στους $1400-1580\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στην ασύμμετρη έκταση (ν_3) των ανθρακικών ανιόντων (CO_3^{2-}). Δεύτερον, οι στενές κορυφές στους 858 και 875 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην εκτός επιπέδου κάμψη (ν_2) των CO_3^{2-} στον αραγωνίτη και τον ασβεσίτη, αντίστοιχα, δεν υπάρχουν πλέον στα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% FU-1 και 50% FU-2. Τρίτον, όλα τα φάσματα δείχνουν ένα νέο χαρακτηριστικό στους περίπου 1445 cm^{-1} και δύο ώμους που αναπτύσσονται στους περίπου 2855 και 3070 cm^{-1} (ένθετα φάσματα στην **Εικόνα 4-8**). Η εξαφάνιση της ζώνης στους $1400-1580\text{ cm}^{-1}$ και

των κορυφών στους 858 και 875 cm^{-1} από τα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση οφείλεται πιθανότατα στον μηχανισμό της ανταλλαγής προσδετών μεταξύ των CO_3^{2-} του CaT-Z και των φωσφορικών ανιόντων της υγρής φάσης.

Η υπέρυθη απόκριση των φωσφορικών ανιόντων εκφράζεται με τις τριπλά εκφυλισμένες (triply degenerate) μορφές του υπέρυθρου φάσματος λόγω της ασύμμετρης εκτατικής δόνησης $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ και της καμπτικής δόνησης $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ των ορθοφωσφορικών ανιόντων. Η συχνότητα και το σχήμα των αντίστοιχων υπέρυθρων ζωνών εξαρτάται από το κατιόν που εξισορροπεί το φορτίο του φωσφορικού ανιόντος και από τις αποκλίσεις της τετραεδρικής συμμετρίας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του Ag_3PO_4 η ασύμμετρη έκταση $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ έχει μετρηθεί ως μία μονή ζώνη στους 960 cm^{-1} (Palles et al., 2016), στο βιολογικό ορυκτό στρουβίτης ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), που έχει βρεθεί σε ιζήματα ανθρώπινων ούρων, εκφράζεται στους 1006 cm^{-1} (Stefon et al., 2005), ενώ σε υάλους φωσφορικού-μολυβδαινικού χαλκού έχει εκφραστεί ως μια ζώνη τριών συστατικών με κορυφές στους 980, 1008 και 1075 cm^{-1} (Varsamis et al., 2012). Παρομοίως, η αντίστοιχη ασύμμετρη καμπτική δόνηση $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ έχει μετρηθεί στους 552 cm^{-1} (Palles et al., 2016), 571 cm^{-1} (Stefon et al., 2005) και ως τρία συστατικά στους 560, 605 και 650 cm^{-1} (Nakamoto, 1978).

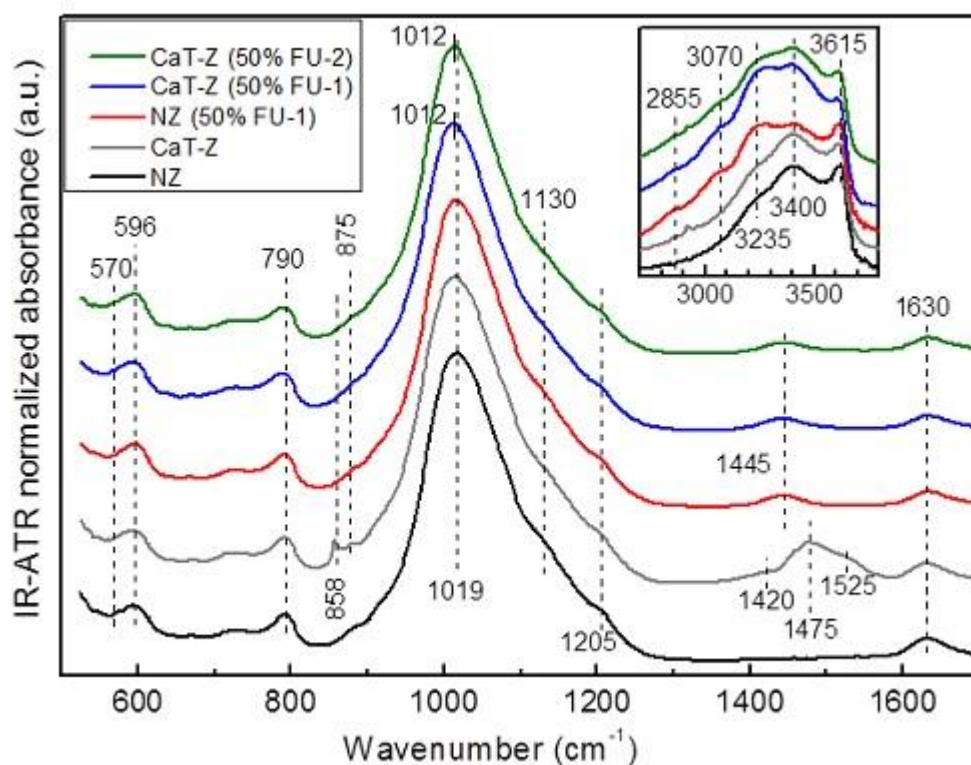
Η παρουσία της ευρείας και ισχυρής ζώνης του πυριτικού δεσμού (ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις Si-O-Si) στους περίπου 1019 cm^{-1} (**Εικόνα 4-8**), σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση του P στους δύο γεωροφητές (NZ και CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα νωπά ούρα (βλέπε αναλύσεις EPMA στον **Πίνακα 4-4**), υποδηλώνουν ότι στα φάσματα των δύο υλικών μετά την προσρόφηση δεν αναμένεται η παρουσία κάποιας ξεχωριστής ζώνης ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$. Παρόλα αυτά, η παρουσία των φωσφορικών ανιόντων εκδηλώνεται με την καθοδική μετατόπιση (downshift) της κύριας ζώνης των πυριτικών από τους 1019 στους 1012 cm^{-1} στα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% FU-1 και 50% FU-2 (**Εικόνα 4-8**). Προφανώς, η συγκέντρωση των PO_4^{3-} στον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1 δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να προκαλέσει μια σαφή μετατόπιση της ζώνης στους 1019 cm^{-1} . Αυτή η ερμηνεία συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των αναλύσεων EPMA (**Πίνακας 4-4**), όπου η περιεκτικότητα σε P_2O_5 μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1 αυξάνεται από 0.16% κ.β. στον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) σε 0.93% κ.β. στον τροποποιημένο (CaT-Z), ενώ τα

αντίστοιχα ποσοστά του SiO₂ είναι 67.7 και 67.1% κ.β. (μέσες τιμές των αναλύσεων EPMA από δύο μετρήσεις: #4-5 και #6-7). Πρόσθετη ένδειξη για την παρουσία των PO₄³⁻ αποτελεί ο ώμος στους περίπου 570 cm⁻¹ στα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% FU-1 και 50% FU-2, ο οποίος αποδίδεται στην ασύμμετρη καμπτική δόνηση ν₄(PO₄³⁻).

Η εμφάνιση της ευρείας κορυφής που επικεντρώνεται στους περίπου 1445 cm⁻¹ στα φάσματα του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1 και του τροποποιημένου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% FU-1 και 50% FU-2 (**Εικόνα 4-8**), αντιστοιχεί στην καμπτική δόνηση ν₄(NH₄⁺) των τετραεδρικών αμμωνιακών ιόντων, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ίδια κάμψη έχει μετρηθεί στους 1400 cm⁻¹ για το NH₄Cl (Nakamoto, 1978), ενώ οι τρεις ζώνες στους 1435, 1445 και 1470 cm⁻¹ χαρακτηρίζουν το ορυκτό στρουβίτη (Stefon et al., 2005). Η καμπτική δόνηση ν₄(NH₄⁺) θα έπρεπε να συνοδεύεται από την εκτατική δόνηση ν₃(NH₄⁺) του δεσμού N-H των αμμωνιακών ιόντων. Πράγματι, η εξέταση της περιοχής των εκτατικών δονήσεων του δεσμού O-H στα μόρια του νερού (ένθετο φάσμα στην **Εικόνα 4-8**) δείχνει την ανάπτυξη των ώμων στους περίπου 2855 και 3070 cm⁻¹ στα φάσματα του NZ και του CaT-Z μετά την προσρόφηση. Αυτά τα νέα χαρακτηριστικά μπορούν να συσχετιστούν με την εκτατική δόνηση του δεσμού N-H, καθώς οι ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις ν₃(NH₄⁺) του NH₄Cl έχουν αναφερθεί στους 3145 cm⁻¹ (Nakamoto, 1978). Η επίδραση των δεσμών υδρογόνου στα δείγματα των δύο γεωροφητών (NZ και CaT-Z) μετά την προσρόφηση θα μπορούσαν να είναι υπεύθυνα για την παρατηρούμενη μετατόπιση των εκτατικών δονήσεων ν₃(NH₄⁺) στους 2855 και 3070 cm⁻¹.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Mg²⁺ στα απόβλητα FU-1 και FU-2, συγκριτικά με αυτές των PO₄-P και NH₄-N (**Πίνακας 4-1**), δείχνουν χαμηλές στοιχειομετρικές αναλογίες Mg:N:P, καθιστώντας αδύνατη ή πολύ περιορισμένη την κατακρήμνιση του στρουβίτη στην επιφάνεια των δύο προσροφητικών υλικών ή στην υγρή φάση. Σύμφωνα με τα φάσματα (**Εικόνα 4-2**) και τις αναλύσεις EDS (**Πίνακας 4-3**), ένα μέρος του διαλυτού Mg²⁺ μπορεί να ενσωματώθηκε στα κατακρημνισμένα σωματίδια που απομονώθηκαν από την υγρή φάση. Άρα, η εκρόφηση του ανταλλάξιμου NH₄-N από τον NZ και τον CaT-Z μετά τα πειράματα προσρόφησης στα απόβλητα FU-1 και FU-2 (**Εικόνα 4-15**), υποδεικνύουν ότι η ευρεία κορυφή στους 1445 cm⁻¹ πρέπει να σχετίζεται με τα αμμωνιακά

ιόντα που προσροφήθηκαν μέσω ανταλλαγής με κατιόντα της ζεολιθικής φάσης (Rodríguez-Izaga et al., 2000) και όχι λόγω επιφανειακής κατακρήμνισης του στρουβίτη.



Εικόνα 4-8. Φάσματα IR-ATR του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, του ακατέργαστου και του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, καθώς και του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-2. Τα φάσματα στην ένθετη εικόνα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της καμπτικής δόνησης του δεσμού H-O-H των μορίων του νερού στους 1630 cm^{-1} .

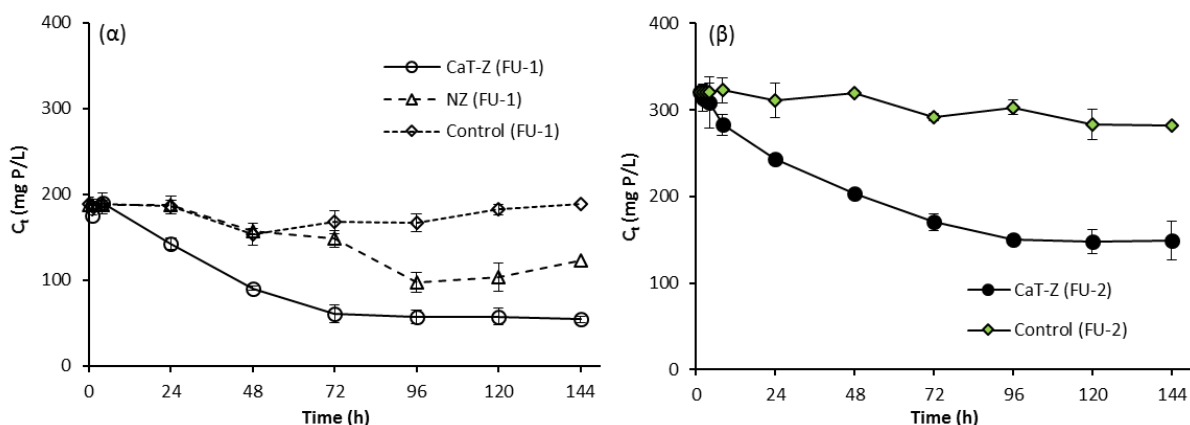
4.2.2. Επίδραση του χρόνου στην απομάκρυνση του P

4.2.2.1. Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο στο απόβλητο FU-1 (NZ, CaT-Z)

Η συγκέντρωση του P (C_t) στο απόβλητο 50% FU-1 παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ) άρχισε να μειώνεται μετά τις πρώτες 24 ώρες, φτάνοντας τα 97.4 mg P/L στις 96 ώρες, που αντιστοιχεί σε ποσοστιαία απομάκρυνση 48% (Εικόνα 4-9α). Η πιο απότομη πτώση της C_t από 148.0 σε 97.4 mg P/L παρατηρήθηκε μεταξύ 72 και 96 ωρών. Στη συνέχεια, υπήρξε σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης στα 123.3 mg P/L στις 144 ώρες ($R = 34.2\%$). Η διακύμανση της συγκέντρωσης του P στην υγρή φάση μπορεί να οφείλεται στην εκρόφιση του ασθενώς προσροφημένου P από την επιφάνεια του NZ.

Από την άλλη, η μείωση της συγκέντρωσης του P που παρατηρήθηκε μέχρι τις 96 ώρες (57 mg P/L) ήταν μεγαλύτερη στην μεταχείριση με τον CaT-Z, οδηγώντας σε χαμηλότερη υπολειμματική συγκέντρωση (54.2 mg P/L) και επομένως μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση (71.4%) συγκριτικά με τον ακατέργαστο ζεόλιθο (**Εικόνα 4-9α**). Άρα, η απομάκρυνση του P παρουσία του CaT-Z προσέγγισε την ισορροπία μετά από 72-96 ώρες με ποσοστό 67.8-69.9%. Αντίθετα, η συγκέντρωση του P στον μάρτυρα (Control) μειώθηκε από 186.2 σε 152.9 mg P/L μεταξύ 24 και 48 ωρών, ενώ μέχρι τις 144 ώρες αυξήθηκε στα 189 mg P/L.

Μετά από 144 ώρες, το pH του αποβλήτου 50% FU-1 αυξήθηκε από την αρχική τιμή των 5.80 (**Πίνακας 4-2**) σε 7.53, 7.95 και 8.37 για τον μάρτυρα και τις μεταχειρίσεις που περιείχαν NZ και CaT-Z, αντίστοιχα. Η αύξηση του pH στον μάρτυρα πρέπει να είναι αποτέλεσμα της αυθόρμητης ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας από βακτήρια που υπάρχουν στα ούρα, κατά την οποία παράγονται όξινα ανθρακικά ανιόντα και αμμωνιακά κατιόντα (Dutta & Vinnerås, 2016; Liu et al., 2014). Από τη άλλη, η αύξηση του pH παρουσία του NZ και του CaT-Z πρέπει να οφείλεται και στην επίδραση των χημικών ομάδων της επιφάνειας των υλικών. Το υψηλότερο τελικό pH (8.37) στο πείραμα με τον CaT-Z συγκριτικά με αυτό (7.95) χρησιμοποιώντας τον NZ, οφείλεται προφανώς στην απελευθέρωση OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^- από τον CaT-Z στην υγρή φάση λόγω του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών, όπως περιγράφεται παραπάνω στις αναλύσεις IR-ATR (**Εικόνα 4-8**) και από τις χημικές αντιδράσεις 3.2-3.4 στην προηγούμενη εργασία (Κεφάλαιο 3). Ας σημειωθεί, ότι η υδρόλυση της ουρίας και η μετατροπή της σε αμμωνιακά ιόντα αποδεικνύονται από την αύξηση της συγκέντρωσης του $\text{NH}_4\text{-N}$ σε 766, 1260 και 1928 mg N/L στον μάρτυρα και στα δείγματα του αποβλήτου που περιείχαν NZ και CaT-Z, αντίστοιχα, μετά από 144 ώρες πειράματος.



Εικόνα 4-9. Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο (α) στο απόβλητο 50% FU-1 παρουσία του ακατέργαστου (NZ) ή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ή χωρίς (Control) την παρουσία προσροφητών ($C_0 = 189.5$ mg P/L, αρχικό pH = 5.8, $T = 25$ °C), και (β) στο απόβλητο 50% FU-2 παρουσία ή απουσία του ζεόλιθου CaT-Z ($C_0 = 320.7$ mg P/L, αρχικό pH = 5.7, $T = 25$ °C).

4.2.2.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο στο απόβλητο FU-2 (CaT-Z)

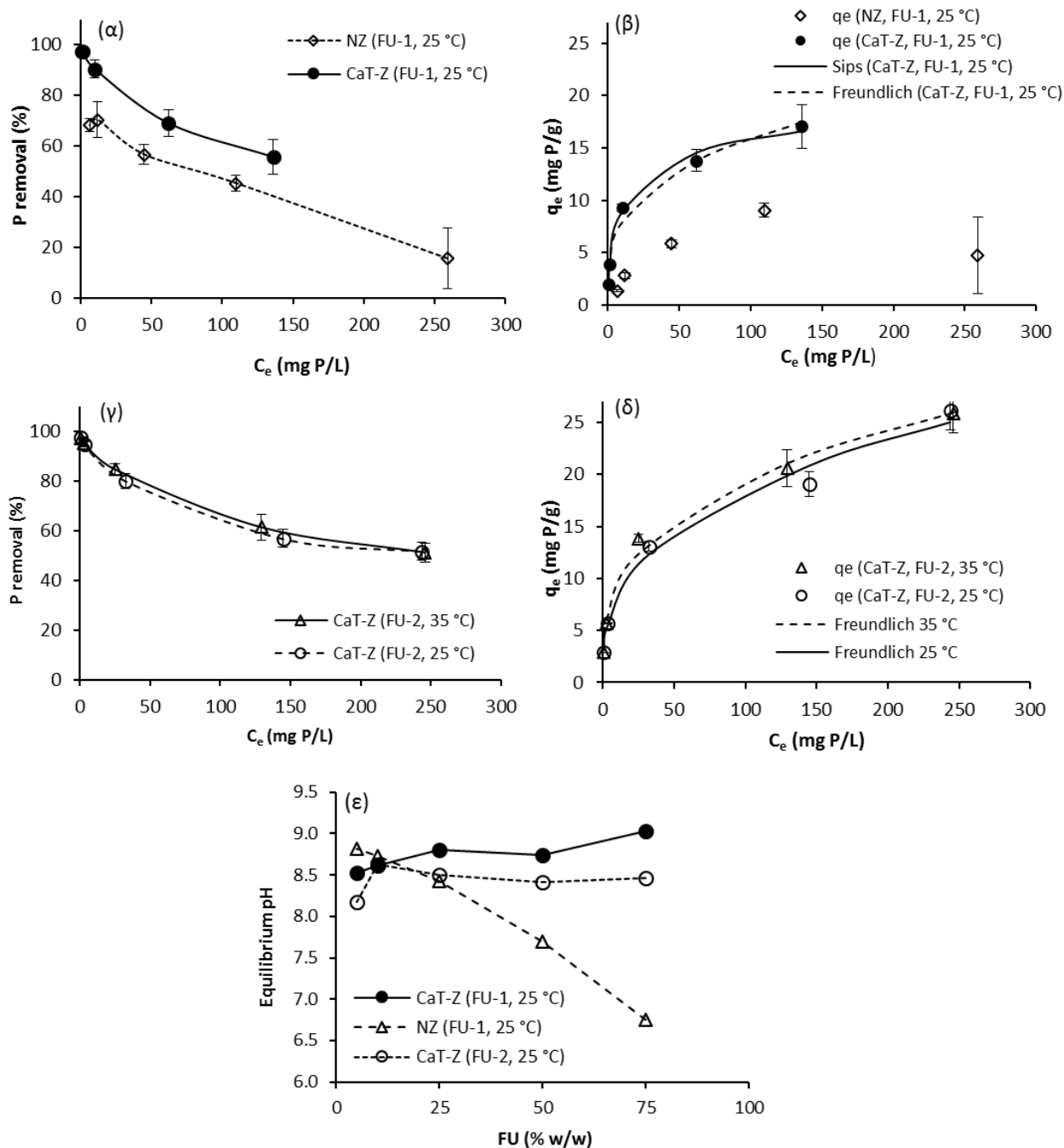
Στο πείραμα κινητικής με το δεύτερο απόβλητο (50% FU-2) και τον CaT-Z, η συγκέντρωση του P μετά από 144 ώρες μειώθηκε κατά 53.5%, δηλαδή από 320.7 σε 149.1 mg P/L. Η ισορροπία της διεργασίας επιτεύχθηκε ουσιαστικά σε 96 ώρες με υπολειμματική συγκέντρωση 150.7 mg P/L και απομάκρυνση 53.0% (**Εικόνα 4-9β**). Η συγκέντρωση του P στον μάρτυρα μειώθηκε μόνο κατά 12% μετά από 144 ώρες ($C_t = 281.4$ mg P/L). Όπως παρατηρήθηκε και στο πείραμα με το απόβλητο 50% FU-1, η παρουσία του CaT-Z στο απόβλητο 50% FU-2 προκάλεσε μεγαλύτερη και ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσης του P σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Η μείωση του P κατά 12% στον μάρτυρα πρέπει να οφείλεται στην αυθόρμητη κατακρήμνιση του P κυρίως με ιόντα Ca^{2+} (Liu et al., 2014), επειδή η αρχική συγκέντρωση του Mg^{2+} στο απόβλητο FU-2 ήταν πολύ χαμηλότερη από εκείνη του Ca^{2+} (**Πίνακας 4-1**). Ο αργός ρυθμός απομάκρυνσης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2 παρουσία του CaT-Z και ο απαιτούμενος χρόνος για την ισορροπία της διεργασίας (τάξη μεγέθους ημερών) είναι αποτελέσματα παρόμοια με αυτά που παρατηρήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης P από υδατικά διαλύματα (Mitrogiannis et al., 2017). Αντίθετα, η προσρόφηση P από συνθετικά νωπά ούρα σε πολυμερή ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων ολοκληρώθηκε εντός λίγων λεπτών (Sendrowski & Boyer, 2013).

4.2.3. Επίδραση της αραιώσης των ούρων στην απομάκρυνση του P

4.2.3.1. Επίδραση της αραιώσης του αποβλήτου FU-1 (NZ, CaT-Z)

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το απόβλητο FU-1 παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z αυξήθηκε από 55.7% σε 97.1%, όταν η αναλογία αραιώσης V_{DI}/V_{urine} αυξήθηκε από 25/75 (75% FU-1) σε 95/5 (5% FU-1) (**Εικόνα 4-10α**). Η υπολειμματική συγκέντρωση του P (C_e) μετά από 144 ώρες ανήλθε σε 0.58-135.82 mg P/L. Η απομάκρυνση του P παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ) αυξήθηκε από 15.5% στο απόβλητο 75% FU-1 (αναλογία $V_{DI}/V_{urine} = 25/75$) σε 70.3% στο απόβλητο 10% FU-1 ($V_{DI}/V_{urine} = 90/10$), ενώ παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση της απομάκρυνσης σε 68.1% στο απόβλητο 5% FU-1 ($V_{DI}/V_{urine} = 95/5$) (**Εικόνα 4-10α**). Η υπολειμματική συγκέντρωση του P μετά από 144 ώρες, παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου, κυμάνθηκε μεταξύ 6.39 και 259.02 mg P/L (**Εικόνα 4-10α**). Επομένως, η χρήση του τροποποιημένου προσροφητή είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης ($R\%$) και χαμηλότερες υπολειμματικές συγκεντρώσεις P (C_e) σε όλες τις αραιώσεις του αποβλήτου FU-1 συγκριτικά με το ακατέργαστο υλικό. Εάν θεωρηθεί ότι η όλη ποσότητα του P, που απομακρύνθηκε από το απόβλητο FU-1, οφείλεται σε προσρόφηση, τότε η μέγιστη πειραματική προσροφητική ικανότητα ($q_{e,exp}$) των δύο υλικών είναι 9.05 mg P/g NZ (στο απόβλητο 50% FU-1) και 17.06 mg P/g CaT-Z (στο 75% FU-1) (**Πίνακας 4-5**).

Η σημαντική διαφορά στην απομάκρυνση του P παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου μεταξύ των αραιωμένων αποβλήτων 75% FU-1 ($V_{DI}/V_{urine} = 25/75$) και 50% FU-1 ($V_{DI}/V_{urine} = 50/50$), η οποία ανήλθε σε 15.5% και 45.2%, αντίστοιχα, οφείλεται στο ελαφρώς όξινο τελικό pH (6.75) του αποβλήτου 75% FU-1 (**Εικόνα 4-10ε**), το οποίο δεν ευνοεί την κατακρήμιση συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου στην υγρή φάση ή στην επιφάνεια του ζεόλιθου (Wan et al., 2017). Αντίθετα, το τελικό pH του αποβλήτου 50% FU-1 ήταν 7.69 (**Εικόνα 4-10ε**). Στα πειράματα με τον τροποποιημένο ζεόλιθο, οι τελικές τιμές του pH σε όλες τις αραιώσεις των αποβλήτων FU-1 και FU-2 ήταν αλκαλικές, καθώς κυμάνθηκαν σε τιμές 8.53-9.03 και 8.18-8.63, αντίστοιχα (**Εικόνα 4-10ε**). Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου προκάλεσε μεγαλύτερη αύξηση στο pH των νωπών ούρων σε σύγκριση με τον ακατέργαστο, λόγω του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών, σύμφωνα με τις αναλύσεις IR-ATR (**Εικόνα 4-8**).



Εικόνα 4-10. (α) Ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το αποβλήτο FU-1 ως συνάρτηση του ποσοστού αραιώσης (5-75%) και του προσροφητή (NZ ή CaT-Z) στους 25 °C, (β) προσαρμογή των βέλτιστων μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων Sips και Freundlich στις πειραματικές τιμές της q_e του τροποποιημένου ζεόλιθου στο απόβλητο FU-1, στους 25 °C, (γ) ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το αποβλήτο FU-2 ως συνάρτηση του ποσοστού αραιώσης (5-75%) και της θερμοκρασίας (25 και 35 °C) παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), (δ) προσαρμογή των βέλτιστων μη γραμμικών εξισώσεων της ισόθερμης Freundlich στις πειραματικές τιμές της q_e του τροποποιημένου ζεόλιθου στο απόβλητο FU-2, στους 25 και 35 °C, και (ε) τιμές pH των αραιωμένων αποβλήτων FU-1 και FU-2 μετά από 144 ώρες επαφής με τα δύο προσροφητικά υλικά στους 25 °C. Σημείωση: η υψηλή τυπική απόκλιση στο τελικό pH (8.47 ± 0.96) του αποβλήτου 75% FU-2, παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, οφείλεται στη χαμηλή τιμή της μίας επανάληψης (7.35) συγκριτικά με τις άλλες δύο (9.05 και 9.00).

4.2.3.2. Επίδραση της αραιώσης του αποβλήτου FU-2 (CaT-Z)

Στα πειράματα προσρόφησης με το απόβλητο FU-2, παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου, παρατηρήθηκε αύξηση της απομάκρυνσης ($R\%$) του P από 51.7% σε 97.8% στους 25 °C και από 51.3% σε 97.4% στους 35 °C, όταν η αναλογία αραιώσης V_{DI}/V_{urine} αυξήθηκε από 25/75 (75% FU-2) σε 95/5 (5% FU-2) (**Εικόνα 4-10γ**). Επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας από 25 σε 35 °C δεν επηρέασε αξιοσημείωτα την ποσοστιαία απομάκρυνση του P από τα αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου. Το εύρος της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του P (51.7-97.8%) από το απόβλητο FU-2, παρουσία του CaT-Z, ήταν παρόμοιο με αυτό στο αραιωμένο απόβλητο FU-1 (55.7-97.1%) (**Εικόνα 4-10α**). Η υπολειμματική συγκέντρωση (C_e) του P στα αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου FU-2, μετά από 144 ώρες προσρόφησης, ανήλθε σε 0.66-243.79 mg P/L στους 25 °C και 0.76-245.93 mg P/L στους 35 °C (**Εικόνα 4-10γ**). Και πάλι, εάν θεωρηθεί, ότι η απομάκρυνση του P από το απόβλητο FU-2 οφείλεται αποκλειστικά σε προσρόφηση, τότε η μέγιστη πειραματική προσροφητική ικανότητα ($q_{e,exp}$) του ζεόλιθου CaT-Z στους 25 °C είναι 26.12 mg P/g για το αραιωμένο απόβλητο 75% FU-2 (**Πίνακας 4-5**). Η επίδραση της θερμοκρασίας των νωπών ούρων στην προσρόφηση του P από τον ζεόλιθο CaT-Z προτείνεται να μελετηθεί σε χαμηλότερες (< 25 °C) και υψηλότερες (> 35 °C) θερμοκρασίες, προκειμένου να προσομοιωθούν διαφορετικές κλιματικές συνθήκες.

Το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του P (> 90.4%) παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, που παρατηρήθηκε στα πιο αραιωμένα δείγματα των αποβλήτων FU-1 και FU-2 ($V_{DI}/V_{urine} = 90/10$ και 95/5), υποδεικνύει το πλεονέκτημα της διεργασίας της προσρόφησης συγκριτικά με τη μέθοδο της χημικής κατακρήμνισης του P, κατά την οποία χρησιμοποιούνται διάφορες πηγές μαγνησίου για το σχηματισμό στρουβίτη (Barbosa et al., 2016). Έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αραιώση των ούρων ή ενός αποβλήτου γενικά, τόσο μικρότερη είναι η απομάκρυνση του P μέσω χημικής κατάκρημνισης που επιδιώκει την κρυστάλλωση του στρουβίτη (Liu et al., 2014). Αυτή η σύγκριση είναι σημαντική όσον αφορά την απλότητα και ευελιξία που παρουσιάζει η μέθοδος της προσρόφησης υπό διαφορετικές συνθήκες αραιώσης και χημικής σύστασης ενός αποβλήτου. Ο διαχωρισμός των νωπών ούρων στην πηγή τους (source-separated urine) μπορεί να οδηγήσει στη συλλογή μεγάλων όγκων αραιωμένων (2-10 φορές) αποβλήτων ανάλογα με το σύστημα έκπλυσης που χρησιμοποιείται σε αστικά κτίρια (flushing) (Başakçilardan-Kabakci et al., 2007; Pradhan et al., 2017). Αναφέρεται, ότι στο αστικό αποχετευτικό σύστημα, τα ούρα αραιώνονται έως 100 φορές (Sendrowski & Boyer, 2013).

4.2.4. Ισόθερμες προσρόφησης και σύγκριση με άλλα προσροφητικά υλικά

Η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων του P στη στερεά (q_e) και υγρή φάση (C_e) μετά από το πείραμα προσρόφησης στο αραιωμένο απόβλητο FU-1 (25 °C), παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (**Εικόνα 4-10β**), περιγράφεται καλύτερα από τις μη γραμμικές εξισώσεις των ισόθερμων Sips και Freundlich, που παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές για τη συνάρτηση σφάλματος RSS (1.41 και 4.17, αντίστοιχα) σε σύγκριση με την ισόθερμη Langmuir (**Πίνακας 4-5**). Στις συγκεντρώσεις ισορροπίας για τον ακατέργαστο ζεόλιθο (**Εικόνα 4-10β**) δεν ήταν δυνατό να εφαρμοστεί κάποιο μοντέλο ισόθερμης λόγω της φθίνουσας προσροφητικής ικανότητας που παρατηρήθηκε στο απόβλητο 75% FU-1.

Στα πειράματα προσρόφησης με το αραιωμένο απόβλητο FU-2, που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25 και 35 °C παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου, η σχέση των συγκεντρώσεων του P στην ισορροπία (**Εικόνα 4-10δ**) περιγράφεται επίσης καλύτερα από τις μη γραμμικές εξισώσεις των ισόθερμων Sips και Freundlich, με βάση τις χαμηλές τιμές της συνάρτησης σφάλματος RSS (**Πίνακας 4-5**). Παρόλα αυτά, οι τιμές της θεωρητικής μέγιστης προσροφητικής ικανότητας (q_m) του ζεόλιθου CaT-Z, που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, προσεγγίζουν αρκετά έως πολύ καλά τις αντίστοιχες πειραματικές ($q_{e,exp}$) τιμές και στα τρία πειράματα προσρόφησης με τα απόβλητα FU-1 (25 °C) και FU-2 (25, 35 °C) (**Πίνακας 4-5**). Εκτός αυτού, σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές της σταθεράς n (> 1) της ισόθερμης Freundlich υποδεικνύουν ευνοϊκή προσρόφηση του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο. Ωστόσο, όπως εκτιμάται με βάση τις δοκιμές εκρόφησης που παρουσιάζονται στις επόμενες ενότητες του παρόντος κεφαλαίου, οι τιμές των παραμέτρων των τριών ισόθερμων και της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z στα αραιωμένα απόβλητα FU-1 και FU-2, μάλλον έχουν υπερεκτιμηθεί, επειδή η απομάκρυνση του P από την υγρή φάση οφείλεται, πέραν της προσρόφησης, και στην κατακρήμνιση του P εκτός της επιφάνειας του ζεόλιθου.

Πίνακας 4-5. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2 στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z (χρόνος επαφής = 144 ώρες, αρχικό pH = 5.8 για FU-1 και 5.7 για FU-2).

Ισόθερμη	Παράμετρος	Θερμοκρασία και απόβλητο		
		25 °C (FU-1)	25 °C (FU-2)	35 °C (FU-2)
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	17.06 ^α	26.12 ^β	25.91 ^β
Langmuir	q_m (mg/g)	16.49	26.32	25.62
	K_L (L/mg)	0.16	0.03	0.06
	R_L	0.04-0.92	0.11-0.98	0.07-0.96
	RSS	5.68	30.40	16.85
Freundlich	$K_F [(mg/g)/(L/mg)^{1/n}]$	3.94	3.63	4.34
	n	3.30	2.85	3.07
	RSS	4.17	5.02	3.86
Sips	q_m (mg/g)	22.04	734.0	49.0
	K_L (L/mg)	0.18	0.005	0.08
	n	0.58	0.36	0.47
	RSS	1.41	5.11	2.08

^αΓια $C_0 = 306.4$ mg P/L που αντιστοιχεί στο αραιωμένο απόβλητο 75% FU-1.

^βΓια $C_0 = 505.0$ mg P/L που αντιστοιχεί στο αραιωμένο απόβλητο 75% FU-2.

Στον **Πίνακα 4.6** παρουσιάζεται η πειραματική (q_e) ή μέγιστη θεωρητική (q_m) προσροφητική ικανότητα, όπως προκύπτει από την ισόθερμη Langmuir, διαφόρων υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση P από νωπά (FU) ή υδρολυμένα (HU) ούρα. Προκειμένου η σύγκριση να μην βασιστεί μόνο στις υπερεκτιμημένες τιμές της πειραματικής $q_{e,exp}$ του CaT-Z (βλέπε **Πίνακα 4.5**), στον **Πίνακα 4-6** παρατίθεται επίσης η ολική εκροφητική ικανότητα (q_{des}) των δειγμάτων του CaT-Z που προέκυψαν μετά από τα πειράματα στα αραιωμένα απόβλητα 75% FU-1 (9.47 ± 1.20 mg P/g) και 25% FU-2 (11.11 ± 1.05 mg P/g). Η διαδικασία εκτίμησης της συνολικής ποσότητας του P που εκροφήθηκε από τον CaT-Z παρουσιάζεται στην **Ενότητα 4.2.6**.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4-6**, η προσροφητική ικανότητα του CaT-Z (15.14-15.54 mg P/g) σε πραγματικά νωπά ούρα είναι μεγαλύτερη από αυτήν εδαφικού δείγματος (natural loess) και σχεδόν παρόμοια με αυτήν των πολυμερών ιοντο-ανταλλακτικών ρητινών, ακόμη και αν η σύγκριση βασιστεί στη ολική εκροφητική ικανότητα (q_{des}) του CaT-Z (9.47-11.11 mg P/g). Εκτός αυτού, το μέγεθος των σωματιδίων του CaT-Z (0.5-1.19 mm) διευκολύνει το διαχωρισμό της στερεάς από την υγρή φάση π.χ. χρησιμοποιώντας κόσκινα, σε σύγκριση με

την τεχνική της φυγοκέντρωσης που απαιτείται για το διαχωρισμό προσροφητικών υλικών σε μορφή σκόνης (natural loess: < 0.075 mm) ή νανοσωματιδίων όπως μεταλλικό-οργανικό πλαίσιο (0.2-0.5 μm) (**Πίνακας 4-6**).

Επίσης, ο φιλικός προς το έδαφος τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μετά τη διεργασία της προσρόφησης χωρίς αναγέννηση ως εδαφοβελτιωτικό υλικό, παρέχοντας θρεπτικά στοιχεία αργής αποδέσμευσης και βελτιώνοντας τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους όπως η υδατοϊκανότητα και η υδραυλική αγωγιμότητα (Dubey & Mailapalli, 2019; Latifah et al., 2017). Αντίθετα, προσροφητικά υλικά όπως οι ιοντο-ανταλλακτικές ρητίνες (**Πίνακα 4-6**) δεν συνιστώνται για ενσωμάτωση στο έδαφος λόγω απελευθέρωσης ανεπιθύμητων οργανικών ενώσεων (στυρένιο, διβινυλοβενζόλιο ή τριμεθυλαμίνη) (Kumar et al., 2014), παρά την ταχύτερη και μεγαλύτερη απομάκρυνση του P (έως 97%) από συνθετικά ούρα. Επιπλέον, για την ανάκτηση του P από τις ρητίνες απαιτείται, πρώτα, η χρήση αλκαλικών διαλυμάτων υψηλής αλατότητας (brine) με σκοπό την εκρόφηση του P, και στη συνέχεια, αλάτων ασβεστίου ή μαγνησίου με σκοπό την καταβύθισή του (O'Neal & Boyer, 2013; O'Neal & Boyer, 2015; Sendrowski & Boyer, 2013).

Πίνακας 4-6. Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων υλικών για P σε πραγματικά ή συνθετικά ανθρώπινα ούρα.

Προσροφητής	Μέγεθος σωματιδίων (nm)	Απόβλητο ^α	q_e ή q_m (mg P/g)	Αναφορά
CaT-Z	0.5-1.19	Real FU (FU-1)	15.54 (9.47) ^β	(Mitrogiannis et al., 2018)
CaT-Z	0.5-1.19	Real FU (FU-2)	15.14 (11.11) ^β	(Mitrogiannis et al., 2018)
Natural loess	< 0.075	Real HU	4.01	(Jiang et al., 2016)
Hybrid anion exchange resin with hydrous ferric oxide (HAIX-Fe) ^γ	-	Synthetic FU	10.2	(O'Neal & Boyer, 2015)
Hybrid anion exchange resin with hydrous ferric oxide (HAIX-Fe)	-	Synthetic FU Synthetic HU	10.1 6.9	(O'Neal & Boyer, 2013)
Hybrid anion exchange resin with hydrous ferric oxide nanoparticles	0.300-1.2	Synthetic FU Synthetic HU	10.1 5.35	(Sendrowski & Boyer, 2013)
Zr-based metal organic framework (UiO-66)	200-500 nm	Synthetic FU	224.70	(Lin et al., 2015)
Zr-based metal organic framework plus NH ₂ (UiO-66-NH ₂)	200-500 nm	Synthetic FU	292.57	(Lin et al., 2015)

^αFU: fresh urine, HU: hydrolyzed urine.

^βΟι τιμές στις παρενθέσεις αντιστοιχούν στη συνολική ικανότητα εκρόφησης (q_{des} : mg P/g) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά τη διεργασία προσρόφησης στα απόβλητα 75% FU-1 και 25% FU-2, ως άθροισμα των τριών διαδοχικών σταδίων εκρόφησης (NaHCO₃, NaOH, HCl).

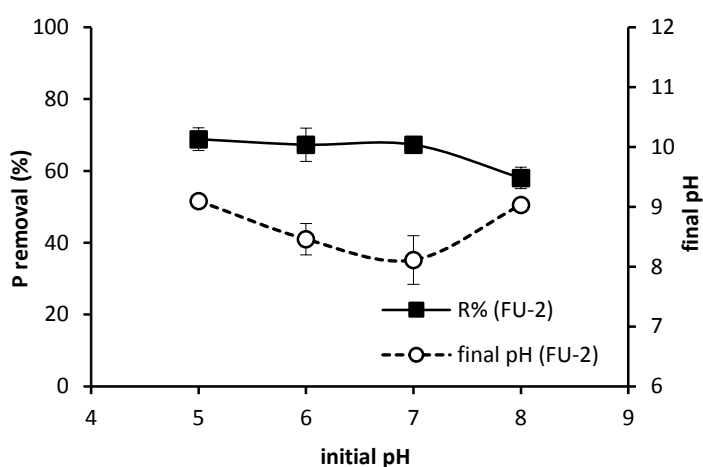
^γ Πείραμα σε στήλη σταθερής κλίνης.

4.2.5. Επίδραση του pH του αποβλήτου FU-2 στην απομάκρυνση P

Η ρύθμιση του αρχικού pH του αποβλήτου 50% FU-2 σε τιμές 5, 6 και 7, δεν επηρέασε το ποσοστό απομάκρυνσης του P παρουσία του CaT-Z, το οποίο ανήλθε σε 67.3-68.8% (**Εικόνα 4-11**). Ωστόσο, σε αρχικό pH = 8 η απομάκρυνση του P ανήλθε στο 58%. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στη μείωση του αριθμού των θετικά φορτισμένων θέσεων ($\equiv\text{Ca-OH}_2^+$) στην επιφάνεια του CaT-Z (Εξίσωση 3.5), καθώς το τελικό pH (9.03) της υγρής φάσης προσέγγισε το σημείο μηδενικού φορτίου ($\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 9.90$) της επιφάνειας του CaT-Z (**Εικόνα 3-2α**). Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ενδιαφέροντα από πρακτική άποψη δεδομένου ότι το pH των πραγματικών νωπών ούρων συνήθως κυμαίνεται γύρω από την τιμή 6.0 (Lind et al., 2000; Liu et al., 2014; Sendrowski & Boyer, 2013). Επομένως, για την επιτυχή προσρόφηση P από νωπά ούρα χρησιμοποιώντας τον CaT-Z δεν απαιτείται ρύθμιση του pH.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το τελικό pH του αποβλήτου 50% FU-2 κυμάνθηκε σε αλκαλικές τιμές (8.11-9.10) (**Εικόνα 4-11**), προφανώς λόγω της υδρόλυσης της ουρίας ή της ανταλλαγής προσδετών κατά την προσρόφηση του P στην επιφάνεια του CaT-Z, όπως παρατηρήθηκε επίσης στα πειράματα για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής και των

διαφορετικών αραιώσεων των δύο απόβλητων (FU-1 και FU-2). Στις εξεταζόμενες αρχικές (5.0-8.0) και τελικές τιμές (8.11-9.10) του pH του αποβλήτου 50% FU-2, η επιφάνεια του CaT-Z ήταν πάντα θετικά φορτισμένη, αφού το pH της υγρής φάσης ήταν μικρότερο από το pH_{pzc} (9.90) του CaT-Z. Σε τιμές αρχικού pH 5.0, 6.0 και 7.0, η κύρια μορφή των φωσφορικών ανιόντων στο απόβλητο 50% FU ήταν το μονοσθενές ανιόν ($H_2PO_4^-$) με $pK_1 = 2.15$. Όταν όμως το pH των τριών αυτών μεταχειρίσεων αυξήθηκε πάνω από την τιμή 7.2 κατά τη διεργασία της προσρόφησης, η κυρίαρχη μορφή των φωσφορικών έγινε το δισθενές ανιόν (HPO_4^{2-}) με $pK_2 = 7.20$ (Loganathan et al., 2014; O'Neal & Boyer, 2013).



Εικόνα 4-11. Επίδραση του αρχικού pH του αραιωμένου αποβλήτου 50% FU-2 στο ποσοστό απομάκρυνσης του P παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ($C_0 = 394.8$ mg P/L, χρόνος επαφής = 144 ώρες, $T = 25$ °C).

4.2.6. Πειράματα εκρόφησης

4.2.6.1. Κλασμάτωση του προσροφημένου P από το απόβλητο FU-1

Η διαδοχική εκρόφηση του P που εφαρμόστηκε στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο FU-1, έδειξε ότι η αύξηση της αραιώσης από 75% FU-1 ($V_{DI}/V_{urine} = 25/75$) σε 5% FU-1 ($V_{DI}/V_{urine} = 95/5$): α) προκάλεσε μείωση της εκροφημένης ποσότητας (q_{des}) του κλάσματος Ca+Mg-P (HCl-P) από 8.02 mg P/g (75% FU-1) και 8.95 mg P/g (50% FU-1) σε 0.84 mg P/g (10% FU-1) και 0.25 mg P/g (5% FU-1), αντίστοιχα, και β) δεν επηρέασε αξιοσημείωτα την εκρόφηση του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος $NaHCO_3$ -P, το οποίο κυμάνθηκε μεταξύ 1.02 και 1.14 mg P/g (**Εικόνα 4-12α**).

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στα λιγότερο αραιωμένα απόβλητα (75% και 50% FU-1), η κυρίαρχη μορφή του προσροφημένου P στον CaT-Z ήταν το κλάσμα Ca+Mg-P, αποτελώντας

το 85% και 86% της ολικής q_{des} (Total P = 9.47 mg P/g για το πείραμα στο απόβλητο 75% FU-1 και 10.43 mg P/g στο 50% FU-1), αντίστοιχα (**Εικόνα 4-12α**). Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί (α) στην προσρόφηση του P μέσω του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών με αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας, και (β) στην κατακρήμνιση συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) στην επιφάνεια του CaT-Z. Από την άλλη, στα περισσότερα αραιωμένα απόβλητα (10% και 5% FU-1), το κύριο κλάσμα ήταν ο φυτοδιαθέσιμος $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ με 48% και 69% της ολικής q_{des} (2.13 και 1.65 mg P/g), αντίστοιχα (**Εικόνα 4-12α**).

Στον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο FU-1 παρατηρήθηκε σχεδόν παρόμοια τάση σχετικά με την εκροφημένη ποσότητα (q_{des}) του κλάσματος Ca+Mg-P, η οποία αρχικά αυξήθηκε από 0.04 mg P/g (75% FU-1) σε 1.19 mg P/g (50% FU-1) και στη συνέχεια μειώθηκε σε 0.65 mg P/g (10% FU-1) και 0.54 mg P/g (5% FU-2) στα πιο αραιωμένα απόβλητα (**Εικόνα 4-12α**). Επομένως, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι περισσότερες επικαθήσεις Ca-P (και πολύ λιγότερο Mg-P λόγω της χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης του Mg^{2+} στο απόβλητο, **Πίνακας 4-1**) κατέληξαν στην επιφάνεια του ακατέργαστου ζεόλιθου ($q_{des} = 1.19$ mg P/g για το κλάσμα Ca+Mg-P) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, το οποίο παρουσίασε ελαφρώς αλκαλικό, τελικό pH (7.69) (**Εικόνα 4-10ε**). Η αιτία των παραπάνω αποτελεσμάτων δεν είναι ξεκάθαρη. Ίσως, το ελαφρώς όξινο, τελικό pH (6.75) του αποβλήτου 75% FU-1 (**Εικόνα 4-10ε**) να μην ευνόησε τον σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης Ca-P στην υγρή φάση και έπειτα την κατακρήμνιση φάσεων Ca-P στην επιφάνεια του ακατέργαστου ζεόλιθου (Huang et al., 2014a; Lin et al., 2014).

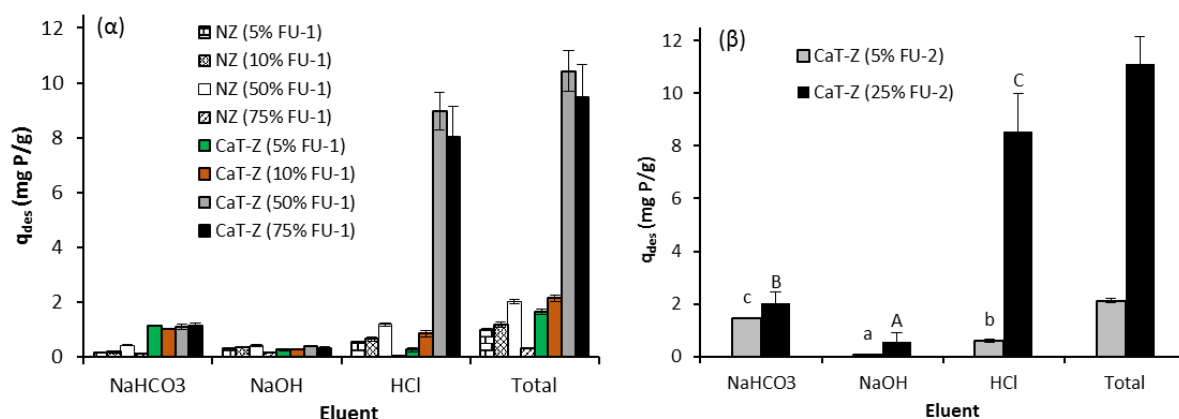
Η εκρόφηση του φυτοδιαθέσιμου $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ από τον ακατέργαστο ζεόλιθο αυξήθηκε ελαφρώς από 0.15 mg P/g (5% FU-1) σε 0.18 mg P/g (10% FU-1) και 0.43 mg P/g (50% FU-1), ενώ μειώθηκε σε 0.10 mg P/g NZ που συλλέχθηκε από το απόβλητο 75% FU-1 (**Εικόνα 4-12α**). Το κλάσμα Ca+Mg-P ήταν κυρίαρχο στον ακατέργαστο ζεόλιθο που προέκυψε από τα αραιωμένα απόβλητα 5%, 10% και 50% FU-1, αποτελώντας το 55%, 55% και 59% της ολικής q_{des} (0.99, 1.17 και 2.02 mg P/g NZ), αντίστοιχα, ενώ στο υλικό που προέκυψε από το απόβλητο 75% FU-2 επικράτησε το κλάσμα Al+Fe-P (NaOH-P) με 0.16 mg P/g NZ, αποτελώντας το 54% της πολύ χαμηλής, ολικής q_{des} των 0.30 mg P/g NZ (**Εικόνα 4-12α**). Επομένως, το φυτοδιαθέσιμο κλάσμα $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ στον ακατέργαστο ζεόλιθο (0.10-0.43 mg P/g) δεν βρέθηκε να είναι κυρίαρχο σε καμία περίπτωση, ενώ όλα τα δείγματα του

τροποποιημένου γεωροφητή (CaT-Z) παρουσίασαν μεγαλύτερη συγκέντρωση $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ ($q_{des} = 1.02\text{-}1.14 \text{ mg P/g}$) από αυτήν του NZ.

Συνοψίζοντας, ο CaT-Z παρουσίασε μεγαλύτερη ολική ικανότητα εκρόφησης (q_{des}) και χαμηλότερες, υπολειμματικές συγκεντρώσεις P (C_e) από τον ακατέργαστο ζεόλιθο, σε όλες τις αναλογίες αραιώσης του αποβλήτου FU-1 (**Πίνακας 4-7**). Επομένως, η διαδοχική εκρόφηση έδειξε ότι ο CaT-Z προσρόφησε περισσότερο P από το απόβλητο FU-1 σε σύγκριση με τον NZ.

Το συνολικό ποσοστό εκρόφησης ($D\% = q_{des}/q_{ads}$) του P από τον ακατέργαστο γεωροφητή (NZ) υπολογίστηκε σε 72.6%, 41.7%, 22.4% και 10.5% της εκτιμώμενης (φαινομενικής) q_{ads} στα πειράματα με τα απόβλητα 5%, 10%, 50% και 75% FU-1, αντίστοιχα (βλέπε **Εικόνα 4-10α**), αποτελώντας μια σύγκριση μεταξύ της ολικής q_{des} και της q_{ads} του προσροφητή. Η υπόθεση εδώ είναι, ότι εάν η $q_{des} \geq 51\%$ της q_{ads} , τότε η πλειοψηφία του P που απομακρύνθηκε από την υγρή φάση (απόβλητο FU-1) ακινητοποιήθηκε στο προσροφητικό υλικό. Το αντίστοιχο ποσοστό ($D\%$) για τον CaT-Z ανήλθε σε 84.9%, 55.1%, 75.6% και 55.5% της q_{ads} .

Συνεπώς, στα αραιωμένα απόβλητα 10%, 50% και 75% FU-1 παρουσία του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ), ο P απομακρύνθηκε κυρίως στην υγρή φάση (αφού $D\% < 50\%$) και εκτός της επιφάνειας του NZ, προφανώς λόγω κατακρήμνισης με κατιόντα Ca και Mg. Άλλη εκδοχή μπορεί να είναι η συμβολή της απομάκρυνσης του υδατοδιαλυτού P μετά τις δοκιμές προσρόφησης, δηλαδή μετά το διαχωρισμό του γεωροφητή από το απόβλητο και την έκπλυσή του με απιονισμένο νερό, η οποία προηγήθηκε του πρώτου σταδίου εκρόφησης με NaHCO_3 (ενότητα 4.1.4). Επομένως, στα πειράματα προσρόφησης με το αραιωμένο απόβλητο FU-1 και τον ακατέργαστο ζεόλιθο στους 25 °C (**Εικόνα 4-10α**), οι τιμές της φαινομενικής προσροφητικής ικανότητας του NZ στην ισορροπία ($q_{e,ads}$) υπερεκτιμήθηκαν περισσότερο από αυτές του CaT-Z στις αντίστοιχες, εξεταζόμενες αραιώσεις του αποβλήτου ($D\%_{NZ} < D\%_{CaT-Z}$). Αντίθετα, το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας του P που απομακρύνθηκε από τα αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου FU-1 παρουσία του CaT-Z, εκροφήθηκε από τον τελευταίο ($D\% \geq 55.1\%$), υποδεικνύοντας ότι σε όλες τις αναλογίες αραιώσης του αποβλήτου FU-1, η συμβολή της προσρόφησης του P στον CaT-Z ήταν μεγαλύτερη από εκείνη της κατακρήμνισής του στην υγρή φάση.



Εικόνα 4-12. Διαδοχική εκρόφιση του P από τον (α) ακατέργαστο (NZ) και τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφιση στα απόβλητα 5%, 10%, 50%, 75% FU-1, και (β) από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφιση στα απόβλητα 5% και 25% FU-2 (αναλογία προσροφητή/διαλύματος= 10 g/L, διάρκεια εκρόφισης= 24 ώρες, T = 25 °C). Διαφορετικά μικρά ή κεφαλαία γράμματα στην Εικόνα (β) υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} του CaT-Z, σύμφωνα με τη μέθοδο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα. Τα δεδομένα της Εικόνας (α) δεν αναλύθηκαν στατιστικά με τη μέθοδο Tukey, επειδή οι υποθέσεις της κανονικής κατανομής και των ίσων διακυμάνσεων (ομοσκεδαστικότητα) δεν μπόρεσαν να ικανοποιηθούν για την εκρόφιση με NaHCO_3 και HCl .

Πίνακας 4-7. Υπολειμματική συγκέντρωση (C_e) και συνολική εκροφημένη ποσότητα P ανά γραμμάριο (q_{des}) ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μετά την προσρόφιση σε διαφορετικές αναλογίες αραιώσης του αποβλήτου FU-1.

Dilution ratio (V_{DI}/V_{urine})	%FU	C_o (mg P/L)	C_e (mg P/L)		q_{des} (mg P/g)	
			NZ	CaT-Z	NZ	CaT-Z
25/75	75	306.39 ± 7.87	259.02 ± 36.70	135.82 ± 21.13	0.30 ± 0.03	9.47 ± 1.20
50/50	50	199.99 ± 4.18	109.52 ± 6.61	62.03 ± 10.37	2.02 ± 0.08	10.43 ± 0.73
90/10	10	39.89 ± 3.44	11.83 ± 2.80	1.16 ± 0.27	1.17 ± 0.08	2.13 ± 0.11
95/5	5	20.02 ± 0.31	6.39 ± 0.51	0.58 ± 0.21	0.99 ± 0.05	1.65 ± 0.09

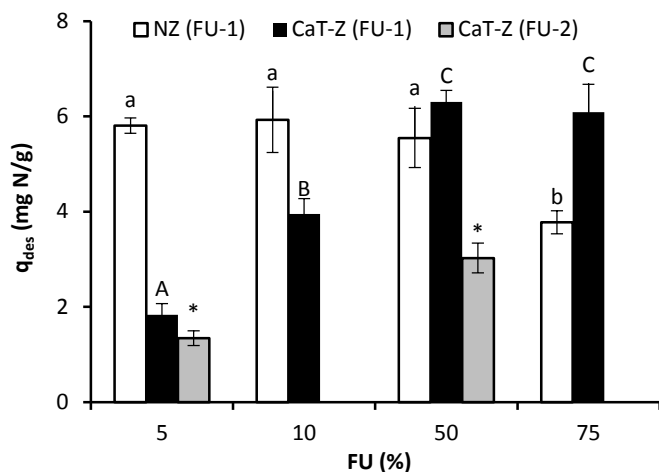
4.2.6.2. Κλασμάτωση του προσροφημένου P από το απόβλητο FU-2

Το κύριο κλάσμα του προσροφημένου P στον CaT-Z μετά το πείραμα με το απόβλητο 25% FU-2, ήταν ο Ca+Mg-P με $q_{des} = 8.56$ mg P/g, που αντιστοιχεί στο 77% της ολικής q_{des} (11.11 mg P/g) των τριών σταδίων εκρόφισης, ενώ ο φυτοδιαθέσιμος P (NaHCO_3 -P) με $q_{des} = 2.01$ mg P/g (18% της ολικής q_{des}) αποτέλεσε το δεύτερο σημαντικότερο κλάσμα (Εικόνα 4-12β). Αντίθετα, στο δείγμα του CaT-Z μετά την προσρόφιση στο απόβλητο 5% FU-2, κυρίαρχο κλάσμα ήταν ο NaHCO_3 -P με $q_{des} = 1.46$ mg P/g (69% της ολικής $q_{des} = 2.13$ mg P/g), ακολουθούμενος από τον Ca+Mg-P με $q_{des} = 0.60$ mg P/g (28% της ολικής q_{des}) (Εικόνα 4-12β). Και στις δύο περιπτώσεις (5% και 25% FU-2), η εκρόφιση του κλάσματος Al+Fe-P (NaOH -P) από τον CaT-Z ήταν πολύ χαμηλή με $q_{des} = 0.07$ και 0.55 mg P/g, αντίστοιχα.

Η συνολική ποσότητα P που εκροφήθηκε από τον CaT-Z ($q_{des} = 2.13$ και 11.11 mg P/g) μετά τα πειράματα στα απόβλητα 5% και 25% FU-2, αποτέλεσε το 74.1% και 84.9% ($D\% = q_{des}/q_{ads}$) του P που θεωρητικά προσροφήθηκε από το απόβλητο 5% FU-2 ($q_{ads} = 2.88$ mg P/g) και 25% FU-2 ($q_{ads} = 13.08$ mg P/g), αντίστοιχα (**Εικόνα 4-10γ**). Επομένως, όπως έδειξαν και οι δοκιμές εκρόφησης μετά την προσρόφηση στο απόβλητο FU-1, όταν ο CaT-Z χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής, η συμβολή του μηχανισμού της κατακρήμνισης του P στην υγρή φάση στη συνολική απομάκρυνσή του ($R\%$) από το απόβλητο FU-2 ήταν μειωψηφική, αφού το ποσοστό της ολικής εκρόφησης ήταν μεγαλύτερο ή ίσο από το 74.1% της φαινομενικής q_{ads} . Οι τιμές της ολικής q_{des} του CaT-Z που συλλέχθηκε από το απόβλητο 5% FU-2 (2.13 mg P/g) και 25% FU-2 (11.11 mg P/g), παρουσιάζουν παρόμοια τάση με τις αντίστοιχες τιμές της q_{des} του CaT-Z που συλλέχθηκε από τα απόβλητα 5%, 10% και 50% FU-1 (1.65, 2.13 και 10.43 mg P/g, αντίστοιχα), γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται σε παρόμοιες αρχικές συγκέντρωσεις P (20-200 mg/L στα απόβλητα 5-50% FU-1 και 29-163 mg/L στα απόβλητα 5-25% FU-2) (**Πίνακας 4-2**).

4.2.6.3. Εκρόφηση $\text{NH}_4\text{-N}$ από τον ακατέργαστο και τροποποιημένο ζεόλιθο

Η ποσότητα (q_{des}) του ανταλλάξιμου $\text{NH}_4\text{-N}$ που εκροφήθηκε από τον ακατέργαστο ζεόλιθο μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5%, 10%, 50% και 75% FU-1 ανήλθε σε 5.81, 5.93, 5.55 και 3.78 mg N/g, αντίστοιχα (**Εικόνα 4-13**), ενώ για τον CaT-Z οι αντίστοιχες ποσότητες ήταν 1.84, 3.95, 6.31 και 6.09 mg N/g, παρουσιάζοντας μια αυξητική τάση όσο μειωνόταν η αραίωση του απόβλητου FU-1. Παρόμοια αύξηση παρατηρήθηκε για την εκροφητική ικανότητα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα αραιωμένα απόβλητα 5% και 50% FU-2, η οποία ανήλθε σε 1.35 και 3.02 mg N/g, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης με NaCl υποδεικνύουν ότι τα δύο υλικά προσρόφησαν ανταλλάξιμο και φυτοδιαθέσιμο $\text{NH}_4\text{-N}$ από τα νωπά ούρα (Huang et al., 2014a; Lin et al., 2014). Σημειώνεται ότι η προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) του NZ και του CaT-Z για $\text{NH}_4\text{-N}$ δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστεί λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του $\text{NH}_4\text{-N}$ ($C_e > C_0$) στα απόβλητα FU-1 και FU-2, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης της ουρίας κατά τη διεργασία της προσρόφησης.



Εικόνα 4-13. Εκροφημένη ποσότητα $\text{NH}_4\text{-N}$ ανά γραμμάριο ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5%, 10%, 50% και 75% FU-1, χρησιμοποιώντας 1 mol/L NaCl (αναλογία προσροφητή/διαλύματος = 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες, $T = 25^\circ\text{C}$). Οι δοκιμές εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν μετά τα πειράματα στα απόβλητα 5% και 50% FU-2, αφορούν μόνο τον CaT-Z. Διαφορετικά μικρά ή κεφαλαία γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ της q_{des} του NZ ή του CaT-Z, που συλλέχθηκαν από τις τέσσερις αραιώσεις του αποβλήτου FU-1, σύμφωνα με τη μέθοδο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα. Η στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) μεταξύ των μέσων όρων της q_{des} του CaT-Z, που συλλέχθηκε μετά τα πειράματα στα απόβλητα 5% και 50% FU-2, προέκυψε από τον έλεγχο κατανομής t (t-test).

4.2.7. Μηχανισμοί απομάκρυνσης και προσρόφησης του P

Τόσο τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης όσο και οι ενόργανες αναλύσεις υποδεικνύουν τους εξής δύο μηχανισμούς απομάκρυνσης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2 (**Πίνακας 4-8**): α) κατακρήμνιση του P στην υγρή φάση εκτός των προσροφητικών υλικών, και β) προσρόφηση στην επιφάνεια του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).

Η κατακρήμνιση του P στην υγρή φάση επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις SEM-EDS σε μεμονωμένα σωματίδια που συλλέχθηκαν μετά την επαφή του αποβλήτου FU-1 με τον NZ και τον CaT-Z, και συγκεκριμένα από την ανίχνευση κρυστάλλων που περιέχουν φωσφορικό ασβέστιο (Ca-P) ή ασβέστιο, μαγνήσιο και φώσφορο (Ca+Mg-P) (**Πίνακας 4-3**, **Εικόνα 4-2δ** και **ε**). Επίσης, στα εξεταζόμενα σωματίδια δεν ανιχνεύθηκαν SiO_2 ή Al_2O_3 υποστηρίζοντας ότι δεν προέρχονται από αργιλοπυριτικά ορυκτά των δύο προσροφητικών υλικών. Σύμφωνα με τη μακροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων μετά την προσρόφηση, ο αριθμός των κατακρημισμένων σωματιδίων ήταν πολύ περιορισμένος. Μία άλλη ένδειξη για την απομάκρυνση του P στην υγρή φάση μέσω κατακρήμνισης προκύπτει από τη διαδοχική

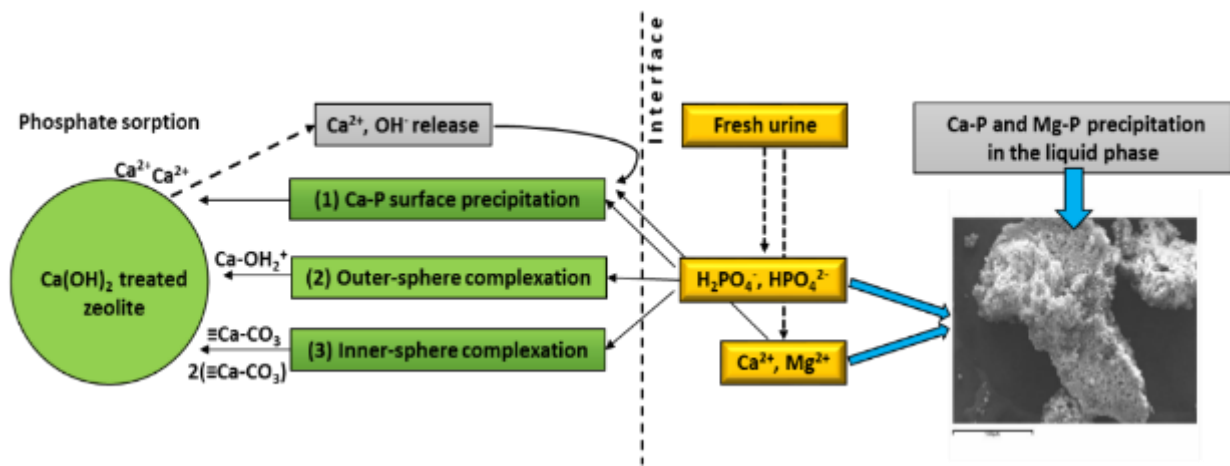
εκρόφηση του P. Συγκεκριμένα, η συνολική ποσότητα P που εκρόφηθηκε (total q_{des}) από τον NZ και τον CaT-Z στα τρία στάδια εκρόφησης (**Εικόνα 4-12α και β**) ήταν μικρότερη από τη φαινομενική προσροφητική ικανότητα (q_e) των δύο υλικών με βάση την υπολειμματική συγκέντρωση του P στα απόβλητα FU-1 και FU-2 (**Εικόνα 4-10α και γ**).

Συνοψίζοντας, οι ενόργανες αναλύσεις και οι δοκιμές εκρόφησης υποδεικνύουν τρεις μηχανισμούς προσρόφησης του P (**Πίνακας 4-8**): α) σχηματισμός συμπλόκων Ca-P εσωτερικής σφαίρας στην επιφάνεια του CaT-Z μέσω της ανταλλαγής προσδετών (βλέπε αναλύσεις IR-ATR και εκρόφηση HCl-P), β) κατακρήμνιση συμπλόκων Ca-P στην επιφάνεια του NZ ή του CaT-Z (αναλύσεις SEM-EDS και EPMA), και γ) σχηματισμός συμπλόκων Ca-P εξωτερικής σφαίρας στην επιφάνεια των δύο προσροφητικών υλικών μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής έλξης (εκρόφηση $\text{NaHCO}_3\text{-P}$). Η σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών προσρόφησης του P στην επιφάνεια του CaT-Z και της κατακρήμνισής του στην υγρή φάση παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4-14**. Όπως αναφέρεται παραπάνω, κάποιος από τους μηχανισμούς εμφανίζονται επίσης στον ακατέργαστο ζεόλιθο, αλλά σε μικρότερο βαθμό και με διαφορετικό τρόπο.

Γενικά, η παρουσία του P στην επιφάνεια των δύο υλικών μετά την προσρόφηση επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα EDS (**Εικόνα 4-2**) και τις λεπτομερείς αναλύσεις EPMA (**Πίνακας 4-4**). Οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων (**Εικόνα 4-6 και 4-7**) και οι ποσοτικές αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (**Πίνακας 4-4**) για τα δύο προσροφητικά υλικά αποκάλυψαν τη χωρική κατανομή των φάσεων Ca-P, τη συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του CaO και του P_2O_5 , και τη συνεμφάνιση του CaO και του P_2O_5 (**Εικόνα 4-4 και 4-5**). Επίσης, ανιχνεύθηκαν μικροκρύσταλλοι Ca-P στην φάση του κλινοπιλόλιθου τόσο στον NZ όσο και στον CaT-Z (**Εικόνα 4-2α-γ**) ή ακόμα και στο πλαγιόκλαστο για τον NZ (**Εικόνα 4-4β**). Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν τον σχηματισμό φάσεων Ca-P, την πολυστρωματική προσρόφηση (multilayer adsorption) του κλάσματος Ca+Mg-P και την επιφανειακή κατακρήμνιση του P (**Πίνακας 4-8**). Η τελευταία μπορεί να προκύψει ως συνέχεια του σχηματισμού συμπλόκων Ca-P στην προσροφητική επιφάνεια (Perassi & Borgnino, 2014) ή από τον υπερκορεσμό (oversaturation) κατιόντων Ca^{2+} και φωσφορικών ανιόντων σε έναν πεπερασμένο όγκο διαλύματος που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Loganathan et al., 2014).

Ο μηχανισμός της ανταλλαγής προσδετών μεταξύ των ανθρακικών ομάδων της επιφάνειας του CaT-Z (Ca-CO_3) και των φωσφορικών ανιόντων (H_2PO_4^- ή HPO_4^{2-}) των

αποβλήτων FU-1 και FU-2 υποδεικνύεται από την εξαφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών ή ζωνών των ανθρακικών ιόντων στα υπέρυθρα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα FU-1 και FU-2 (Εικόνα 4-8). Ο συγκεκριμένος μηχανισμός ειδικής προσρόφησης (specific adsorption) δεν φαίνεται να έλαβε χώρα στον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ), σύμφωνα με το φάσμα IR-ATR μετά την επαφή με το απόβλητο FU-1 (Εικόνα 4-8). Η ανταλλαγή προσδετών οδηγεί στο σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού (Loganathan et al., 2014) μεταξύ ενός Ca^{2+} της επιφάνειας του CaT-Z και ενός οξυγόνου (Ca-O-P) των φωσφορικών ανιόντων. Πρόκειται για ισχυρώς προσροφημένο P που μπορεί να εκροφηθεί μόνο σε όξινες συνθήκες (HCl-P) (Εικόνα 4-12α και β).



Εικόνα 4-14. Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών απομάκρυνσης και προσρόφησης του P από τα αραιωμένα νωπά ούρα, παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z).

Η εκρόφηση του κλάσματος Al+Fe-P σε αλκαλικό διάλυμα (NaOH-P) (Εικόνα 4-12α και β) και η ταυτοποίηση της φάσης του μπερλινίτη (AlPO₄) στα ακτινοδιαγράμματα XRD του NZ και του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% FU-1 και 50% FU-2, αντίστοιχα (Εικόνα 4-1γ και δ), υποδεικνύουν το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των φωσφορικών ανιόντων και των υδροξυλίων ή οξειδίων του αργιλίου (Al-OH/Al-O) στην επιφάνεια των δύο υλικών (Guaya et al., 2016a). Για τα δείγματα των γεωροφητών μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 5%, 10% και 50% FU-1, η εκροφημένη ποσότητα του σταθερού (non-labile) κλάσματος Al+Fe-P ήταν σχεδόν ίδια για τον NZ (0.30-0.41 mg P/g) και τον CaT-Z (0.26-0.38 mg P/g) (Εικόνα 4-12α). Σύμφωνα με τα πολύ χαμηλά ποσοστά (0.01-1.40% κ.β.) των ολικών οξειδίων του σιδήρου (FeO) στις αναλύσεις EPMA (Πίνακας 4-4), μπορεί να

ειπωθεί ότι το εκροφημένο κλάσμα Al+Fe-P είναι ως επί το πλείστον Al-P και στα δύο προσροφητικά υλικά.

Η μέθοδος της διαδοχικής εκρόφησης έδειξε ότι η αραίωση των νωπών ούρων και η επακόλουθη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του P, επηρέασαν την κλασμάτωση του προσροφημένου P, κάτι που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένους μηχανισμούς προσρόφησης. Η επίδραση της αραίωσης των νωπών ούρων στο χημισμό του προσροφημένου P μελετάται για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία (Bacelo et al., 2020). Το κυρίαρχο προσροφημένο κλάσμα P στον CaT-Z, που συλλέχθηκε μετά τα πειράματα στα πιο πυκνά απόβλητα (75% FU-1, 50% FU-1 και 25% FU-2), ήταν ο δυσδιάλυτος Ca+Mg-P (HCl-P) με 8.02-8.95 mg P/g CaT-Z (**Εικόνα 4-12α και β**), υποδεικνύοντας ως μηχανισμό προσρόφησης τον σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μέσω της ανταλλαγής προσδετών. Ένα μέρος του κλάσματος Ca+Mg-P που εκροφήθηκε με το HCl, δεν αποκλείεται να προσροφήθηκε μέσω επιφανειακής κατακρήμνισης.

Στα πειράματα με τα πιο αραιωμένα απόβλητα (10% FU-1, 5% FU-1 και 5% FU-2), ο ασθενώς προσροφημένος και φυτοδιαθέσιμος P (NaHCO₃-P), που συνδέεται με τον σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας (Loganathan et al., 2014), ήταν το κυρίαρχο κλάσμα με 1.02-1.46 mg P/g CaT-Z (**Εικόνα 4-12α και β**). Το δεύτερο πιο σημαντικό κλάσμα ήταν ο Ca+Mg-P με 0.25-0.84 mg P/g CaT-Z. Στην περίπτωση των πειραμάτων με τον ακατέργαστο ζεόλιθο (NZ) και όλες τις αραιώσεις του αποβλήτου FU-1 (5%, 10%, 50% και 75%), ο σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας είχε πολύ μικρότερο ρόλο σε σύγκριση με τον CaT-Z, αφού ο φυτοδιαθέσιμος NaHCO₃-P ανήλθε σε 0.10-0.43 mg/g NZ (**Εικόνα 4-12α**).

Πίνακας 4-8. Μηχανισμοί απομάκρυνσης και προσρόφησης του P από τα απόβλητα FU-1 και FU-2, παρουσία του ακατέργαστου (NZ) ή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), σύμφωνα με τις ενόργανες αναλύσεις και τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μηχανισμός	Αναλυτική τεχνική ή πειραματικό εύρημα	Ένδειξη	Προσοροφητής
Σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (προσρόφηση)	XRD	Μπερλινίτης (AlPO ₄)	NZ, CaT-Z
	IR-ATR	Εξαφάνιση των κορυφών ανθρακικών ιόντων (ανταλλαγή προσδετών)	CaT-Z
	Εκρόφηση	Εκρόφηση με HCl-P (Ca+Mg-P) ^a	CaT-Z
	Εκρόφηση	Εκρόφηση με NaOH-P (Al+Fe-P)	NZ, CaT-Z
Σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας (προσρόφηση)	Εκρόφηση	Εκρόφηση με NaHCO ₃ (NaHCO ₃ -P)	NZ, CaT-Z
Επιφανειακή κατακρήμνιση (προσρόφηση)	SEM-EDS	Ιζήματα Ca-P στο ορυκτό κλινοπιλόλιθος	NZ, CaT-Z
	EPMA Εκρόφηση	Κρύσταλλοι Ca-P στο πλαγιόκλαστο Εκρόφηση με HCl-P (Ca+Mg-P) ^a	NZ NZ, CaT-Z
Κατακρήμνιση στην υγρή φάση	SEM-EDS	Ιζήματα Ca-P and Ca+Mg-P	NZ, CaT-Z
	Εκρόφηση	Συνολικό D% < R%	NZ, CaT-Z

^aΤο προσροφημένο ή κατακρημισμένο κλάσμα Ca+Mg-P (HCl-P) αντιστοιχεί κυρίως σε P που συνδέεται με το ασβέστιο (Ca-P), επειδή οι αρχικές συγκεντρώσεις του Mg²⁺ στα απόβλητα FU-1 and FU-2 ήταν πολύ χαμηλές συγκριτικά με αυτές του Ca²⁺ (βλέπε Πίνακα 4.1).

4.3. Συμπεράσματα πειράματος

Η μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του P που παρατηρήθηκε ως συνάρτηση του χρόνου στο απόβλητο FU-1 παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), όσο και η μεγαλύτερη ολική εκροφητική ικανότητα ($q_{des} = 1.65-10.43$ mg P/g) του ίδιου υλικού από αυτήν του ακατέργαστου ζεόλιθου ($q_{des} = 0.30-2.02$ mg P/g), υποδεικνύουν ότι ο CaT-Z είναι αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό σε πραγματικά νωπά ούρα. Η ακινητοποίηση του P στην επιφάνεια του τροποποιημένου υλικού επιβεβαιώθηκε σε πειράματα με δύο διαφορετικά δείγματα νωπών ούρων (FU-1 και FU-2), χωρίς ρύθμιση του pH τους, όπου ο CaT-Z παρουσίασε μέγιστη εκροφητική ικανότητα 10.43 και 11.11 mg P/g, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις αναλύσεις IR-ATR, η ανταλλαγή προσδετών ήταν ο κύριος μηχανισμός

προσρόφησης του P από τα λιγότερο αραιωμένα απόβλητα (75% FU-1, 50% FU-1 και 50% FU-2) στον ζεόλιθο CaT-Z. Παράλληλα, η ισχυρή προσρόφηση μέσω συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας αποδείχθηκε από την αξιοσημείωτη εκρόφηση του κλάσματος Ca-P με διάλυμα HCl. Η ασθενής προσρόφηση του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας, φαίνεται να κυριάρχησε στα περισσότερα αραιωμένα απόβλητα (5% FU-1, 10% FU-1 και 5% FU-2), σύμφωνα με την εκρόφηση του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (Olsen-P). Επίσης, η ολική ποσότητα P που εκροφήθηκε από τον CaT-Z υπέδειξε, ότι σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες αραιώσης (5-75% v/v) των δύο αποβλήτων, η ποσότητα του P που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του CaT-Z ήταν μεγαλύτερη από αυτήν που κατακρημνίστηκε στην υγρή φάση. Τέλος, τόσο οι δοκιμές εκρόφησης με διάλυμα NaCl, όσο και τα υπέρυθρα (IR-ATR) φάσματα έδειξαν, ότι και τα δύο υλικά προσρόφησαν φυτοδιαθέσιμο και ανταλλάξιμο αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$).

5. Προσρόφηση φωσφόρου και καλίου από χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου σε τροποποιημένο ζεόλιθο

Οι χώρες της Μεσογείου παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων ελαιοτριβείου, που εκτιμώνται σε 30 εκατομμύρια m³ ανά έτος, ως αποτέλεσμα της τριφασικής φυγοκέντρωσης του ελαιοκάρπου κατά τη διεργασία εξαγωγής του ελαιολάδου (Frasconi et al., 2016; Kougias et al., 2014). Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων (olive mill wastewater) χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και φυτοτοξικών ενώσεων (πολυφαινόλες) με χαμηλή ικανότητα βιοαποικοδόμησης (Tsigkou & Kornaros, 2022; Zagklis et al., 2015). Τα χαρακτηριστικά αυτά αποτελούν ένα σοβαρό οικονομικό και περιβαλλοντικό ζήτημα, ώστε αρκετές χώρες να έχουν θεσπίσει νόμους σχετικά με την ασφαλή αποθήκευση, διάθεση και διασπορά των αποβλήτων ελαιοτριβείου σε γεωργικά εδάφη (Koutsos et al., 2018).

Για την επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείου έχουν προταθεί διάφορες βιολογικές ή φυσικοχημικές μέθοδοι (Zagklis et al. 2013), όπως η αναερόβια χώνευση, κατά την οποία τα απόβλητα ελαιοτριβείου χρησιμοποιούνται είτε ως μοναδικό υπόστρωμα είτε σε συνδυασμό με άλλα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα (Khoufi et al., 2015; Kougias et al., 2014; Maragkaki et al., 2018; Tsigkou et al., 2019). Γενικά, η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης μειώνει το υψηλό οργανικό φορτίο των αποβλήτων, παράγοντας βιοαέριο και ένα σταθεροποιημένο χωνεμένο υπόλειμμα (digestate) με ουδέτερο έως ελαφρώς αλκαλικό pH (Akhlar et al., 2017; Kougias et al., 2014). Λαμβάνοντας υπόψη τους συγκεκριμένους περιορισμούς που αφορούν τις επιτρεπόμενες ποσότητες θρεπτικών στοιχείων ανά καλλιεργήσιμη επιφάνεια (π.χ. 150-250 kg N/ha/y, 60 kg P/ha/y και 100 kg K/ha/y) (Akhlar et al., 2017; Saveyn & Eder, 2014), το ημιστερέο υπόλειμμα των βιοαντιδραστήρων της αναερόβιας χώνευσης δύναται να χρησιμοποιηθεί για άρδευση και λίπανση εδαφών (Akhlar et al., 2017; Barbera et al., 2013; Świątczak et al., 2019).

Τα χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου εξακολουθούν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων για τη λίπανση των φυτών. Για την επεξεργασία τους απαιτούνται αποκεντρωμένες και χαμηλού κόστους διεργασίες, λόγω της σύντομης εποχιακής λειτουργίας (2-3 μήνες), της ευρείας γεωγραφικής διασποράς και του μικρού μεγέθους των ελαιοτριβείων σε πολλές ελαιοπαραγωγές χώρες (Tsigkou & Kornaros, 2022). Σε αυτό το πλαίσιο, η τεχνολογία της προσρόφησης διερευνάται ως μια απλή και ευέλικτη διεργασία,

αποτελώντας μέρος ενός ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας των αποβλήτων ελαιοτριβείου (Frasconi et al., 2016).

Οι περισσότερες μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων ελαιοτριβείου, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης, που έχουν εφαρμοστεί σε εργαστηριακή κλίμακα, έχουν επικεντρώσει στη μείωση του COD και στην ανάκτηση πολυφαινολικών ενώσεων (Kontos et al., 2014; Zagklis et al., 2015). Παρά το περιορισμένο επιστημονικό ενδιαφέρον για την ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων από τα συγκεκριμένα απόβλητα, μια πρόσφατη μελέτη διερεύνησε την κατακρήμιση στρουβίτη (struvite) σε ακατέργαστο απόβλητο ελαιοτριβείου, προσθέτοντας άλατα Mg^{2+} και διάλυμα NH_4OH , με σκοπό την άνοδο του pH που ευνοεί τον σχηματισμό και την κατακρήμιση του στρουβίτη (Pantziaros et al., 2018). Οι μελέτες προσρόφησης θρεπτικών στοιχείων από απόβλητα ελαιοτριβείου είναι περιορισμένες και έχουν διεξαχθεί μόνο σε ακατέργαστα δείγματα που χαρακτηρίζονται από όξινο pH. Σε αυτές τις μελέτες, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο άμμου (Achak et al. 2009b) ή συνδυασμός φυσικών προσροφητικών υλικών όπως ο κλινοπτιτόλιθος (Aly et al., 2018; Aly et al., 2014).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δεν έχει υπάρξει μελέτη προσρόφησης σε αναερόβια χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου, παρόλο που τα τελευταία χρόνια, η ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων από το υγρό κλάσμα (liquid fraction) των υπολειμμάτων της αναερόβιας χώνευσης γεωργο-κτηνοτροφικών αποβλήτων έχει κινήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον (Chen et al., 2012; Kocatürk-Schumacher et al., 2017; Lin et al., 2014; Markou et al., 2018; Wan et al., 2017), λόγω του αυξανόμενου αριθμού εγκαταστάσεων παραγωγής βιοαερίου παγκοσμίως, ιδίως σε Ευρωπαϊκή Ένωση, Κίνα και ΗΠΑ (Akhlar et al., 2017; Battista et al., 2019). Εκτός αυτού, σε αντίθεση με το ενδιαφέρον για την προσρόφηση N και P, διαπιστώνεται ερευνητικό κενό σχετικά με την ανάκτηση καλίου (K), γενικά από υγρά απόβλητα (Kocatürk-Schumacher et al., 2017; Kocatürk-Schumacher et al., 2017; Larsen et al., 2021b; Wijesinghe et al., 2018), επειδή αυτό το θρεπτικό μακροστοιχείο είναι μη τοξικό για το περιβάλλον (Aly et al., 2014). Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή της διατριβής (**ενότητα 1.4**), οι ορυκτοί πόροι για την παραγωγή καλιούχων λιπασμάτων συγκεντρώνονται σε λίγες χώρες (Samantray et al., 2022). Επιπλέον, το κάλιο αποτελεί αντικείμενο επιστημονικής διερεύνησης σχετικά με τις επιπτώσεις της συσσώρευσης αλάτων στη σταθερότητα της δομής και στην υδραυλική αγωγιμότητα των γεωργικών εδαφών (ιδίως των πηλωδών), ως αποτέλεσμα της χρόνιας και επαναλαμβανόμενης εφαρμογής υγρών αποβλήτων υψηλής ιοντικής ισχύος, όπως τα

απόβλητα οινοποιίας και ελαιοτριβείου (Arienzo et al., 2012; Barbera et al., 2013; Howell & Myburgh, 2018).

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) για την προσρόφηση $\text{PO}_4\text{-P}$ και K από δύο αραιωμένα δείγματα (OMW-1 και OMW-2) χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου, τα οποία χαρακτηρίζονται από αλκαλικό pH και χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού P (περίπου 50 mg/L) σε σύγκριση με τα δύο δείγματα νωπών ούρων (FU-1 και FU-2) που χρησιμοποιήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο βασικός σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η διερεύνηση των μηχανισμών προσρόφησης του P από ένα απόβλητο με σημαντικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα στην περιοχή της Μεσογείου. Επιπλέον, μελετήθηκε η ταυτόχρονη προσρόφηση του καλίου (K) ως το κυρίαρχο κατιόν σε ακατέργαστα και επεξεργασμένα απόβλητα ελαιοτριβείου (Moraetis et al., 2011).

5.1. Πειραματική διαδικασία

5.1.1. Απόβλητο ελαιοτριβείου και ζεόλιθος

Το ακατέργαστο απόβλητο ελαιοτριβείου (OMW) συλλέχθηκε κατά την ελαιοκομική περίοδο Οκτωβρίου-Δεκεμβρίου 2016 από ένα τριφασικό ελαιοτριβείο στην περιοχή της Πάτρας. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (EBIMΗΤΕΠ) του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ανοδικής ροής (UPBR) σε λειτουργική θερμοκρασία 55 °C και υδραυλικό χρόνο παραμονής 6 ημερών.

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικά δείγματα του αναεροβίως χωνεμένου αποβλήτου. Το πρώτο δείγμα (OMW-1), όγκου περίπου 0.75 L, αποθηκεύτηκε σε κατάψυξη στο εργαστήριο EBIMΗΤΕΠ μέχρι να αποσταλεί στο ΓΠΑ τον Μάρτιο του 2017. Το δεύτερο δείγμα του αποβλήτου (OMW-2), όγκου 1.5 L, παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου στο EBIMΗΤΕΠ για 4-6 μήνες μέχρι να σταλεί στο ΓΠΑ τον Οκτώβριο του 2017. Τα πειράματα προσρόφησης με το δείγμα OMW-1 ολοκληρώθηκαν πριν από την παραλαβή του OMW-2. Τα δύο δείγματα αραιώθηκαν στο εργαστήριο Γ. Υδραυλικής του ΓΠΑ με απιονισμένο νερό (DI) σε κατ' όγκον αναλογία $V_{DI}/V_{OMW} = 50/50$, και αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά μπουκάλια τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) εντός ψυγείου (7-9 °C).

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δύο μη-αραιωμένων αποβλήτων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5-1**. Το απόβλητο OMW-1 (**Εικόνα 5-1α**) χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυτού COD, φαινολών, υδατανθράκων και πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) συγκριτικά με το απόβλητο OMW-2 (**Εικόνα 5-1β**). Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων στο απόβλητο OMW-2 οφείλονται προφανώς στην αποθήκευσή του, σε θερμοκρασία δωματίου για 4-6 μήνες, και στην οξειδωτική ή καταναλωτική δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών. Το κάλιο (K⁺) ήταν το κύριο ανόργανο κατιόν των δύο αποβλήτων, ενώ οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου (P) ήταν εντός του εύρους των αναφερόμενων τιμών της βιβλιογραφίας (Achak et al., 2009; Aharonov-Nadborny et al., 2018; Aly et al., 2014). Και τα δύο δείγματα χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις NH₄-N. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μεγέθους 0.5-1.19 mm, ως προϊόν της επεξεργασίας με διάλυμα 0.25 M Ca(OH)₂ που περιγράφεται στην ενότητα 2.1.

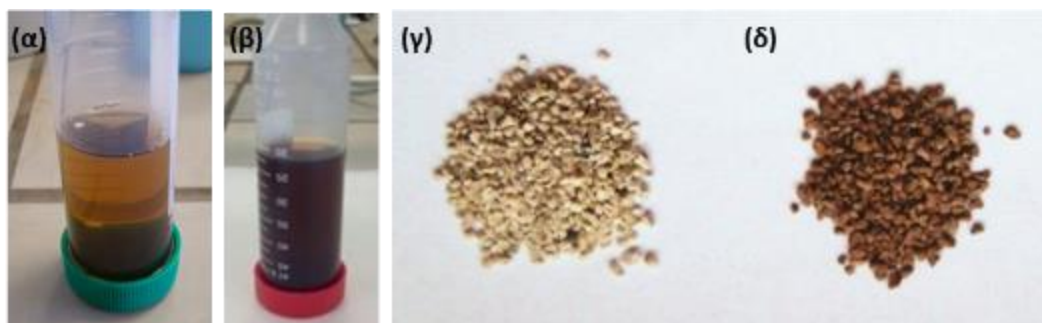
Πίνακας 5-1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου OMW-1 και OMW-2 πριν από τα πειράματα προσρόφησης (μέσος όρος και τυπική απόκλιση δύο ή τριών επαναλήψεων).

Παράμετρος	OMW-1	OMW-2
pH	7.72 ± 0.07 ^α	8.30 ± 0.03
EC (mS/cm)	5.56 ± 0.00	5.48 ± 0.00
Total P (mg/L)	-	55.26 ± 1.70
Dissolved PO ₄ -P (mg/L)	48.38 ± 1.01	50.05 ± 0.07
NH ₄ -N (mg/L)	16.02 ± 0.40	17.36 ± 0.00
Total Kjeldahl nitrogen (mg/L)	-	98.0 ± 9.9
Na (mg/L)	62.4 ± 0.0	131.2 ± 0.7
K (mg/L)	1684.2 ± 5.9	1708.0 ± 21.1
Total alkalinity (g CaCO ₃ / L)	2.0 ± 0.1	2.0 ^β
Total COD (g/L)	10.92 ± 0.94	3.35 ± 0.05
Dissolved COD (g/L)	8.05 ± 0.07	3.07 ± 0.04
Total carbohydrates (g/L)	0.44 ± 0.09	0.18 ± 0.00
Dissolved carbohydrates (g/L)	0.31 ± 0.08	0.16 ± 0.00
Dissolved phenols (g/L)	1.16 ± 0.07	0.44 ± 0.00
Total solids (g/L)	-	6.34 ± 0.08
Volatile solids (g/L)	-	4.54 ± 0.28
Total suspended solids (g/L)	0.47 ± 0.01 (3)	0.22 ± 0.00 (2)
Volatile suspended solids (g/L)	0.34 ± 0.02 (3)	0.02 ± 0.00 (2)
Oil & fats (mg/L)	-	14.57 ± 0.30 (2)
Volatile fatty acids (mg/L)	0.31 ± 0.10 (3)	n.d. ^γ

^αΟι μετρήσεις έγιναν στο αραιωμένο απόβλητο 25% OMW-1.

^βΠραγματοποιήθηκε μόνο μία μέτρηση (n = 1) λόγω δείγματος περιορισμένου όγκου.

^γn.d. (not detected): δεν ανιχνεύθηκαν πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).



Εικόνα 5-1. Δείγματα των αραιωμένων χωνεμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου: (α) 12.5% OMW-1 και (β) 50% OMW-2. Ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) πριν (γ) και μετά (δ) την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1.

5.1.2. Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης με τα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 διεξήχθησαν σε διεργασία διαλείποντος έργου (batch), θερμοκρασία 25 ± 0.5 °C, ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm και συγκέντρωση προσροφητικού υλικού 10 g/L. Είκοσι ή πενήντα mL αποβλήτου τοποθετήθηκαν μαζί με 200 ή 500 mg ζεόλιθου CaT-Z, αντίστοιχα, σε πλαστικά δοχεία από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) και χωρητικότητας 100 mL. Τα κλειστά δοχεία ανακινήθηκαν σε επίπεδο αναδευτήρα, ο οποίος τοποθετήθηκε σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο ($n = 2$) ή τρεις επαναλήψεις ($n = 3$), όπως αναγράφεται στον **Πίνακα 5-2** και στη λεζάντα κάθε γραφήματος.

Πριν από τις δοκιμές προσρόφησης, τα μη αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 πέρασαν από χάρτινο ηθμό (MN 615, Macherey-Nagel, Germany) χρησιμοποιώντας χοάνη Buchner υπό κενό. Σκοπός της διήθησης ήταν η απομάκρυνση μεγάλου μεγέθους αιωρούμενων στερεών. Οι αρχικές συγκεντρώσεις (C_0) του P και του K, σε κάθε αναλογία αραιώσης (v/v: κ.ο.) των αποβλήτων με απιονισμένο νερό, μετρήθηκαν πριν από τα πειράματα, με σκοπό την ακριβέστερη εκτίμηση του ποσοστού απομάκρυνσης του P και του K από την υγρή φάση. Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 5-2**, οι αρχικές συγκεντρώσεις του P και του K δεν μειώνονται αναλογικά με τις αντίστοιχες αραιώσεις των δειγμάτων OMW-1 και OMW-2. Αυτές οι αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν στη μεταβολή της συγκέντρωσης του P και του K κατά την αποθήκευση των δύο αραιωμένων αποβλήτων (50% v/v) για μερικές εβδομάδες στο ψυγείο του εργαστηρίου Γεωργικής Υδραυλικής του ΓΠΑ, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα πειράματα για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής (κινητική της προσρόφησης), του pH και των αναλογιών αραιώσης (κ.ο.) των δύο αποβλήτων, δεν

πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα. Κατά τη διάρκεια ή το τέλος των πειραμάτων προσρόφησης ελήφθησαν δείγματα από το υπερκείμενο υγρό των αποβλήτων OMW-1 και OMW-2, τα οποία φυγοκεντρήθηκαν για 5 λεπτά στις 4000 rpm, και στη συνέχεια αναλύθηκαν εντός μερικών ωρών για τον προσδιορισμό των υπολειμματικών συγκεντρώσεων του P ή του K.

Αρχικά, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) στο απόβλητο 25% OMW-1, το οποίο περιείχε 12.95 mg P/L. Το συγκριτικό πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις για 4 ημέρες, χωρίς ρύθμιση του pH και συγκέντρωση 200 mg υλικού/20mL αποβλήτου.

Η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του P από τα αραιωμένα απόβλητα 12.5% OMW-1, 25% OMW-1 και 50% OMW-2, μελετήθηκε προσθέτοντας 500 mg CaT-Z σε 50 mL αποβλήτου. Τα συγκεκριμένα απόβλητα αντιστοιχούν σε αναλογίες αραιώσεως 87.5/12.5, 75/25 και 50/50 V_{DI}/V_{OMW} , αντίστοιχα (**Πίνακας 5-2**). Το αρχικό pH των αποβλήτων 12.5% και 25% OMW-1 ρυθμίστηκε ελαφρώς σε τιμές 7.7 και 7.5, αντίστοιχα (**Πίνακας 5-2**). Δείγματα από το υπερκείμενο υγρό των αποβλήτων 12.5% και 25% OMW-1, όγκου 50-100 μ L, συλλέχθηκαν με πιπέτα τις πρώτες 1, 2, 4 και 8 ώρες της διεργασίας, και στη συνέχεια μετά από 1, 2, 3 και 4 ημέρες. Στο πείραμα κινητικής με το απόβλητο 50% OMW-2, το αρχικό pH ρυθμίστηκε στην τιμή 8.0, ενώ δείγματα υπερκείμενου υγρού ελήφθησαν μετά από 1, 2, 4 ώρες, και μετά από 1, 2, 3, 4, 8, 14 και 21 ημέρες. Η κινητική της προσρόφησης του καλίου (K) μελετήθηκε μόνο στα απόβλητα 25% OMW-1 και 50% OMW-2 για χρόνο επαφής έως 4 και 8 ημέρες, αντίστοιχα, λαμβάνοντας δείγματα υπερκείμενου υγρού μετά από 1, 2, 4 ώρες και 1, 2, 3, 4 ημέρες. Ο συνολικός όγκος της δειγματοληψίας σε όλα τα πειράματα κινητικής δεν υπερέβη το 2.3% του αρχικού όγκου των 50 mL.

Η επίδραση του αρχικού pH του αποβλήτου στην απομάκρυνση του P και του K παρουσία του CaT-Z, εξετάστηκε στα απόβλητα 12.5% OMW-1 και 50% OMW-2 για χρόνο επαφής 4 ημερών (**Πίνακας 5-2**). Το αρχικό pH ρυθμίστηκε σε τιμές περίπου 5, 6, 7, 8 και 9, προσθέτοντας μερικές σταγόνες διαλυμάτων 0.1-1 mol/L HCl ή NaOH σε όγκο αποβλήτου 100 mL. Λόγω της ρυθμιστικής ικανότητας του αποβλήτου 50% OMW-2, η ρύθμιση του αρχικού pH σε τιμές 5, 6 και 7 πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας 0.2, 0.1 και 0.05 mL πυκνού HCl (37% v/v) με πιπέτα. Στη συνέχεια, 200 mg CaT-Z προστέθηκαν σε 20 mL αποβλήτου, και μετά από 4 ημέρες μετρήθηκε το pH της υγρής φάσης (final pH).

Οι δοκιμές προσρόφησης του Ρ και του Κ σε πέντε διαφορετικές αναλογίες αραιώσης των αποβλήτων OMW-1 και OMW-2 (**Πίνακας 5-2**) πραγματοποιήθηκαν για χρόνο επαφής 4 ημερών, χρησιμοποιώντας 500 mg CaT-Z σε 50 mL αποβλήτου. Ο σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν η εξέταση της προσροφητικής ικανότητας του CaT-Z ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις Ρ ή Κ, καθώς και η εκτίμηση των μηχανισμών προσρόφησης μέσω της εφαρμογής ισόθερμων μοντέλων (Langmuir, Freundlich, Zhu and Gu) στα πειραματικά δεδομένα. Στην περίπτωση του αποβλήτου OMW-1 χρησιμοποιήθηκαν οι αραιώσεις 50%, 25%, 12.5%, 6.25% και 3.125% v/v (**Πίνακας 5-2**), οι οποίες παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις σε βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL, χρησιμοποιώντας δηλαδή κάθε φορά 50 mL OMW-1 και 50 mL απιονισμένου νερού. Οι αραιώσεις του αποβλήτου OMW-2 πραγματοποιήθηκαν επίσης σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL παρασκευάζοντας διαλύματα 50%, 25%, 10%, 6.25% και 5% v/v (**Πίνακας 5-2**). Το αρχικό pH όλων των αραιωμένων αποβλήτων ρυθμίστηκε περίπου στην τιμή 8.0 για το απόβλητο OMW-1 και 8.2 για το OMW-2, όπου ήταν απαραίτητο λόγω της ρυθμιστικής ικανότητας και των δύο αποβλήτων.

Το τελευταίο πείραμα αποτελείται από πέντε διαδοχικά στάδια προσρόφησης στο απόβλητο 50% OMW-2, χρησιμοποιώντας νέα ποσότητα ζεόλιθου CaT-Z (10 g/L) σε κάθε στάδιο, διάρκειας 4 ημερών. Σκοπός του πειράματος είναι να προσδιοριστεί η αθροιστική ποσοστιαία απομάκρυνση του Ρ και του Κ από την υγρή φάση. Μετά από κάθε στάδιο προσρόφησης, το απόβλητο 50% OMW-2 πέρασε από χάρτινο ηθμό (MN 615, Macherey-Nagel, Germany), προτού χρησιμοποιηθεί στο επόμενο στάδιο με την ανάλογη μάζα CaT-Z. Η ποσότητα του προσροφητή και ο όγκος του αποβλήτου 50% OMW-2, που χρησιμοποιήθηκαν από το πρώτο έως το πέμπτο στάδιο, ήταν 300/30, 250/25, 200/20, 100/10 και 50/5 mg CaT-Z/mL αποβλήτου.

Πίνακας 5-2. Πειραματικές συνθήκες προσρόφησης P και K από τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, T = 25 °C).

Μεταβλητή	Απόβλητο	Αραίωση (V_{DI}/V_{OMW})	%OMW (v/v) ^α	C ₀ (mg P/L)	C ₀ (mg K/L)	pH
Χρόνος επαφής	OMW-1	87.5/12.5	12.5	5.44 ± 0.48*	-	7.7
Χρόνος επαφής	OMW-1	75/25	25	11.57 ± 0.47*	411.4 ± 10.3**	7.5
Αρχικό pH	OMW-1	87.5/12.5	12.5	5.41 ± 0.09*	242.5 ± 0.0**	5-9
Αραίωση	OMW-1	50/50	50	19.00 ± 0.33*	737.5 ± 35.4*	8.0 ± 0.05
		75/25	25	11.42 ± 0.27*	382.5 ± 24.7*	
		87.5/12.5	12.5	6.21 ± 0.33*	200.0 ± 3.5*	
		93.75/6.25	6.25	2.42 ± 0.09*	94.4 ± 0.9*	
		96.875/3.125	3.125	1.21 ± 0.04*	36.3 ± 0.0*	
Χρόνος επαφής	OMW-2	50/50	50	26.07 ± 0.37**	931 ± 4.7**	8.0
Αρχικό pH	OMW-2	50/50	50	25.38 ± 1.04**	789.5 ± 9.5**	5-9
Αραίωση	OMW-2	50/50	50	30.12 ± 1.12**	1041.1 ± 9.3**	8.2 ± 0.05
		75/25	25	13.62 ± 0.44**	517.7 ± 8.2**	
		90/10	10	5.63 ± 0.08**	210.7 ± 5.0**	
		93.75/6.25	6.25	3.56 ± 0.04**	129.3 ± 1.2**	
		95/5	5	2.58 ± 0.06**	98.1 ± 0.5**	

^αΠοσοστό αραίωσης του αποβλήτου: %OMW = 100 × V_{OMW} / (V_{DI} + V_{OMW})

*Δύο επαναλήψεις: n = 2, **Τρεις επαναλήψεις: n = 3

5.1.3. Δοκιμές εκρόφησης

Η μέθοδος της διαδοχικής εκρόφησης του P εφαρμόστηκε στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z μετά τις δοκιμές προσρόφησης στα απόβλητα 25% OMW-1 και 50% OMW-2, χρησιμοποιώντας 200 mg CaT-Z σε 20 mL διαλύματος εκρόφησης (NaHCO₃, NaOH ή HCl) χωρίς ανάδευση. Μετά από 24 ώρες, δείγμα του υπερκείμενου διαλύματος φυγοκεντρήθηκε για 5 min με ταχύτητα 4000 στροφές το λεπτό. Πριν από κάθε στάδιο εκρόφησης, ο ζεόλιθος εκπλύθηκε δύο φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια τοποθετήθηκε για ξήρανση στους 60 °C επί 24 ώρες. Επίσης, στα τρία στάδια εκρόφησης με το δείγμα του CaT-Z, που είχε χρησιμοποιηθεί στο απόβλητο 50% OMW-1, μετρήθηκε η συγκέντρωση του NH₄-N και υπολογίστηκε η εκροφημένη ποσότητα NH₄-N ανά γραμμάριο υλικού (mg N/g).

Η διαδοχική εκρόφηση του P επαναλήφθηκε σε δεύτερο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z (100 mg/ 10 mL) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, προσθέτοντας ένα στάδιο

εκρόφησης με αιθανόλη (C₂H₅OH) πριν την διαδοχική εκρόφηση με NaHCO₃, NaOH και HCl. Η συγκέντρωση του εκροφημένου P ανά γραμμάριο CaT-Z (q_{des} : mg P/g) και το ποσοστό εκρόφησης ($D\%$) υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 2.18 και 2.19, αντίστοιχα.

5.2. Αποτελέσματα και συζήτηση

5.2.1. Σύγκριση ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεόλιθου

Το συγκριτικό πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο αραιωμένο απόβλητο 25% OMW-1 ($C_0 = 12.95$ mg P/L), έδειξε ότι ο ακατέργαστος ζεόλιθος (NZ) προσρόφησε 0.13 ± 0.06 mg P/g ($R\% = 10.1 \pm 4.9\%$), ενώ ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) προσρόφησε 0.96 ± 0.02 mg P/g με $R\% = 73.9 \pm 1.7\%$. Η διαφορά στην προσροφητική ικανότητα των δύο υλικών, η οποία παρατηρήθηκε επίσης στην δεύτερη μελέτη της διατριβής χρησιμοποιώντας ως απόβλητο νωπά ούρα (Mitrogiannis et al., 2018), οφείλεται στην αύξηση του σημείου μηδενικού φορτίου ($pH_{pzc} = 9.90$) της επιφάνειας του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας του αρχικού υλικού ($pH_{pzc} = 6.54$) με διάλυμα Ca(OH)₂. Με βάση τα παραπάνω συγκριτικά αποτελέσματα της απομάκρυνσης του P από το αραιωμένο απόβλητο, τα υπόλοιπα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μόνο με τον ζεόλιθο CaT-Z.

Προγενέστερες μελέτες αναφέρουν την απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων από υγρά απόβλητα χρησιμοποιώντας ακατέργαστο κλινοπτιτόλιθο (Lin et al., 2014; Wan et al., 2017), ο οποίος ως γνωστόν δεν παρουσιάζει ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Wang & Peng, 2010). Οι μελέτες αυτές σχετίζουν την απομάκρυνση του P από την υγρή φάση με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων NH₄-N στα απόβλητα, το οποίο προσροφάται στον ακατέργαστο ζεόλιθο μέσω ιοντο-ανταλλαγής με κατιόντα Na⁺, K⁺, Mg²⁺ και Ca²⁺. Στη συνέχεια, η απελευθέρωση των ιόντων Ca²⁺ από την επιφάνεια του ζεόλιθου προς το διάλυμα προκαλεί την κατακρήμνιση συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου. Ωστόσο, στις παραπάνω εργασίες δεν γίνεται ξεκάθαρο εάν η κατακρήμνιση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση ή στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

5.2.2. Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση P και K από το απόβλητο ελαιοτριβείου

Τα πειράματα κινητικής με τον ζεόλιθο CaT-Z έδειξαν ότι η συγκέντρωση του P στα αραιωμένα απόβλητα 12.5% OMW-1, 25% OMW-1 και 50% OMW-2 μειώθηκε απότομα τις

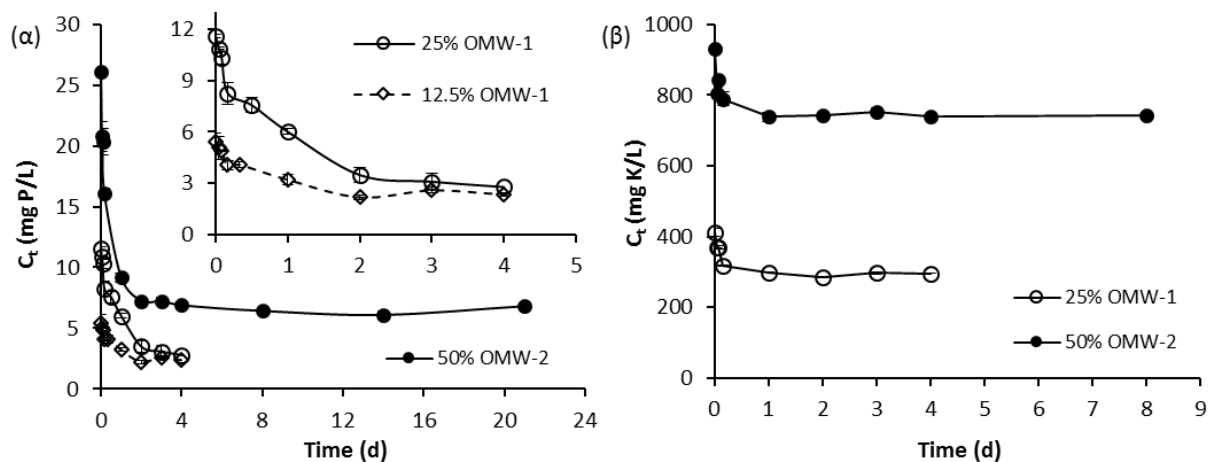
πρώτες 24-48 ώρες και στη συνέχεια με βραδύτερο ρυθμό μέχρι την τέταρτη ημέρα, όπου η διεργασία έφτασε σε κατάσταση ισορροπίας (**Εικόνα 5-2α**). Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του P από τα απόβλητα 12.5% και 25% OMW-1 μετά από 24 ώρες ανήλθε σε 40.8% (3.22 mg P/L) και 48.0% (6.01 mg P/L), αντίστοιχα, ενώ μετά από 4 ημέρες ανήλθε σε 56.7% (2.36 mg P/L) και 75.9% (2.79 mg P/L), αντίστοιχα. Στο απόβλητο 50% OMW-2, το 64.8% του P απομακρύνθηκε εντός 24 ωρών (μείωση από 26.07 σε 9.17 mg P/L), ενώ η κατάσταση ισορροπίας επήλθε μεταξύ 4 και 8 ημερών με $R\% = 73.6-75.3\%$ ($C_t = 6.43-6.89$ mg P/L) και $q_t = 1.92-1.96$ mg P/g.

Από την άλλη πλευρά, η απομάκρυνση του K από τα απόβλητα 25% OMW-1 και 50% OMW-2 ισορρόπησε μετά από 24 ώρες (**Εικόνα 5-2β**), δηλαδή πιο γρήγορα από την απομάκρυνση του P μετά 4 ημέρες διεργασίας, με υπολειμματικές συγκεντρώσεις (C_e) 299.3 και 738.0 mg K/L, ποσοστό αφαίρεσης ($R\%$) 27.2% και 20.7%, και ικανότητα προσρόφησης (q_e) 11.2 και 19.3 mg K/g, αντίστοιχα. Η ταυτόχρονη απομάκρυνση P και K από υδατικό διάλυμα, που παρασκευάστηκε με KH_2PO_4 (με σκοπό αρχική συγκέντρωση 100 mg P/L) και 10 g/L CaT-Z, παρατηρήθηκε στα πειράματα του κεφαλαίου 3 της διατριβής (Mitrogiannis et al., 2017).

Η ταχύτερη απομάκρυνση του K συγκριτικά με τον P, που παρατηρήθηκε στην παρούσα εργασία, μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του K στα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 (**Πίνακας 5-1**), με αποτέλεσμα μεγαλύτερη κινητήριο δύναμη (C_0-C_t) για τη μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης (Worch, 2012) στην εξωτερική και εσωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z. Μια άλλη ερμηνεία μπορεί να σχετίζεται με τον διαφορετικό μηχανισμό προσρόφησης των δύο ιόντων (Malamis & Katsou, 2013). Συγκεκριμένα, η προσρόφηση K^+ στην επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z έγινε κυρίως μέσω ιοντο-ανταλλαγής (βλέπε αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στην υποενότητα 5.2.7.3), ενώ τα φωσφορικά προσροφήθηκαν μέσω της ανταλλαγής προσδετών (βλέπε αναλύσεις IR-ATR στην υποενότητα 5.2.7.4).

Κάποιοι ερευνητές αναφέρουν ότι ο μηχανισμός της ανταλλαγής κατιόντων ή ανιόντων, που οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού, είναι ταχύτερος από την ανταλλαγή προσδετών ή την επιφανειακή κατακρήμνιση κατά την οποία σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (Loganathan et al., 2014; Malamis & Katsou, 2013). Ωστόσο, ο ρυθμός προσρόφησης ή ιοντο-ανταλλαγής σε μια διεργασία στερεού-υγρού περιορίζεται από αντιστάσεις μεταφοράς μάζας (περιορισμοί

εσωτερικής διάχυσης) στην πορώδη δομή του στερεού υλικού και όχι από την κινητική της χημικής αντίδρασης (Inglezakis et al., 2018a; Inglezakis et al., 2019). Επομένως, οι χημικές αντιδράσεις των φωσφορικών ανιόντων και των κατιόντων καλίου με την πορώδη επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z αποτελούν το τελευταίο στάδιο της διεργασίας της προσρόφησης, καθώς οι αντιστάσεις λόγω εσωτερικής διάχυσης μειώνουν τον ρυθμό της αντίδρασης (Makris et al., 2004).



Εικόνα 5-2. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του P ως προς τον χρόνο στα απόβλητα 12.5% OMW-1 (ένθετο σχήμα, $n = 3$), 25% OMW-1 (ένθετο σχήμα, $n=2$) και 50% OMW-2 ($n=3$) παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z). (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του καλίου (K) ως προς τον χρόνο στα απόβλητα 25% OMW-1 ($n=2$) και 50% OMW-2 ($n=3$) παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z ($T = 25^\circ\text{C}$).

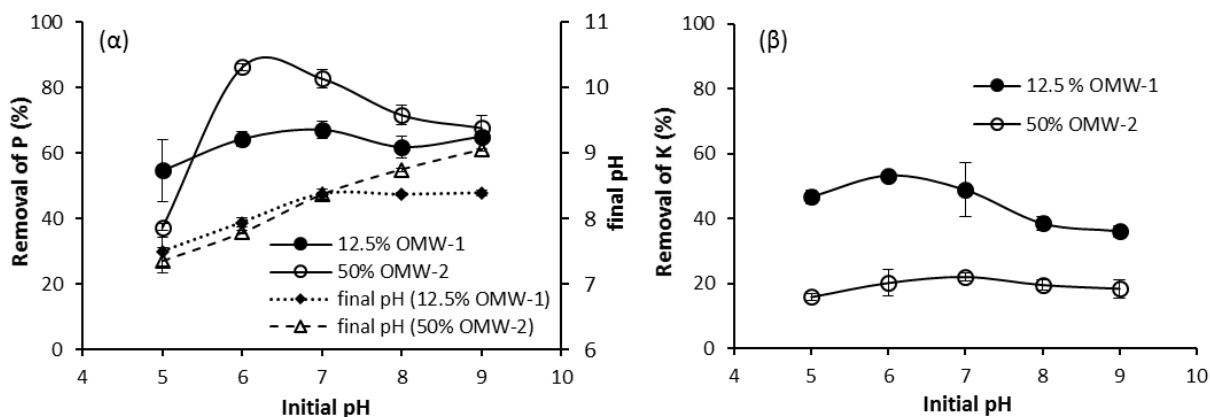
5.2.3. Επίδραση του pH του αποβλήτου ελαιτριβείου στην απομάκρυνση P και K

Η ποσοστιαία απομάκρυνση ($R\%$) του P από το απόβλητο 12.5% OMW-1 παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z κυμάνθηκε μεταξύ 61.9% και 67.2% για τιμές pH 6 έως 9 (**Εικόνα 5-3α**). Το μικρότερο και μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρήθηκε σε αρχικό pH 5 (54.7%) και 7 (67.2%), αντίστοιχα, που αντιστοιχεί σε προσροφητική ικανότητα 0.30 και 0.36 mg P/g CaT-Z. Το τελικό pH των μεταχειρήσεων με αρχικό pH 5 έως 8 αυξήθηκε σε τιμές 7.50-8.37, ενώ στη μεταχείριση με pH 9 η τελική τιμή μειώθηκε σε 8.39 (**Εικόνα 5-3α**).

Στο πείραμα προσρόφησης με το απόβλητο 50% OMW-2 παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, η ποσοστιαία απομάκρυνση του P παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά με τη μεταβολή του αρχικού pH, σε σύγκριση με το πείραμα στο απόβλητο 12.5% OMW-1. Το χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρήθηκε σε αρχικό pH 5 ($R\% = 37.4\%$ και $q_e = 1.36$ mg P/g) και το υψηλότερο σε pH 6 ($R\% = 86.2\%$ και $q_e = 2.19$ mg P/g), ενώ η αύξηση του pH από 7 σε 9

προκάλεσε περαιτέρω μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του P στο 67.7% ($q_e = 1.72$ mg P/g) (**Εικόνα 5-3α**). Το τελικό pH όλων των μεταχειρίσεων αυξήθηκε σε τιμές που κυμάνθηκαν από 7.37 (pH = 5) έως 9.05 (pH = 9) (**Εικόνα 5-3α**). Οι παραπάνω διαφορές που παρατηρήθηκαν στα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων με δείγματα αποβλήτου διαφορετικής αραιώσης και σύστασης (12.5% OMW-1 και 50% OMW-2), μπορεί να σχετίζονται με την επίδραση του pH στη διάσταση των οργανικών ενώσεων κάθε αποβλήτου και στην αναλογία των ανθρακικών (CO_3^{2-}) προς όξινων ανθρακικών (HCO_3^-) ιόντων. Κατά τη διάρκεια διεργασιών αναερόβιας χώνευσης παράγεται περίσσεια αλκαλικότητα λόγω των όξινων ανθρακικών ιόντων (Dareioti et al., 2009; Lin et al., 2014), τα οποία δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων ανθρακικού ασβεστίου, αντί φωσφορικού ασβεστίου, στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού που περιέχει Ca (Lin et al., 2014; Mitrogiannis et al., 2018).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του καλίου (K) από το απόβλητο 12.5% OMW-1 παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z (**Εικόνα 5-3β**), αυξήθηκε από 46.7% (11.3 mg K/g) σε 53.3% (12.9 mg K/g) μεταξύ pH 5 και 6, αλλά στη συνέχεια μειώθηκε από 48.8% (11.8 mg K/g) σε 36.1% (8.8 mg K/g) με την αύξηση του pH του αποβλήτου από 7 σε 9. Από την άλλη, το ποσοστό απομάκρυνσης του K από το απόβλητο 50% OMW-2 κυμάνθηκε μεταξύ 15.8% (pH = 5) και 22.0% (pH = 7) (**Εικόνα 5-3β**). Για τη δεδομένη ποσότητα ζεόλιθου CaT-Z (10 g/L), η απομάκρυνση του K από το απόβλητο 50% OMW-2 ήταν χαμηλότερη από τα ποσοστά που παρατηρήθηκαν στο απόβλητο 12.5% OMW-1, λόγω της υψηλότερης αρχικής συγκέντρωσης του K στο απόβλητο 50% OMW-2 (**Πίνακας 5-2**). Η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου CaT-Z στο απόβλητο 50% OMW-2 αυξήθηκε από 12.4 σε 17.3 mg K/g μεταξύ pH 5 και 7, ενώ μειώθηκε στα 14.5 mg K/g για αρχικό pH 9.



Εικόνα 5-3. Επίδραση του αρχικού pH των αποβλήτων 12.5% OMW-1 και 50% OMW-2 στην απομάκρυνση (α) του P και (β) του K παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 5.41\text{ mg P/L}$ και 242.5 mg K/L στο απόβλητο 12.5% OMW-1, $C_0 = 25.38\text{ mg P/L}$ και 789.5 mg K/L στο απόβλητο 50% OMW-2).

5.2.4. Επίδραση της αραιώσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του P και στις ισόθερμες προσρόφησης

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του P από τα πέντε αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου OMW-1 παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, κυμάνθηκε μεταξύ 19.0% και 70.4%, ενώ στο απόβλητο OMW-2 μεταξύ 69.3% και 85.9% (**Εικόνα 5-4α**). Ωστόσο, τα ποσοστά απομάκρυνσης δεν παρουσίασαν αύξουσα τάση στα περισσότερα αραιωμένα δείγματα των αποβλήτων, δηλαδή με τη μείωση των αρχικών συγκεντρώσεων του P, όπως συμβαίνει συνήθως σε πειράματα προσρόφησης για δεδομένη συγκέντρωση προσροφητικού υλικού (Malamis & Katsou, 2013). Συγκεκριμένα, στα απόβλητα 3.125% OMW-1, 6.25% OMW-1 και 5% OMW-2, που αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες αναλογίες αραιώσης (**Πίνακας 5-2**), παρατηρήθηκε η χαμηλότερη απομάκρυνση του P (30.4% και 19.0% στο απόβλητο OMW-1, και 69.3% στο απόβλητο OMW-2) (**Εικόνα 5-4α**). Τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να οφείλονται σε μηχανισμούς ανταγωνιστικής ή μη ευνοϊκής προσρόφησης λόγω της παρουσίας ανόργανων και οργανικών ενώσεων στα δύο απόβλητα (**Πίνακας 5-1**), παρεμποδίζοντας την προσρόφηση του P.

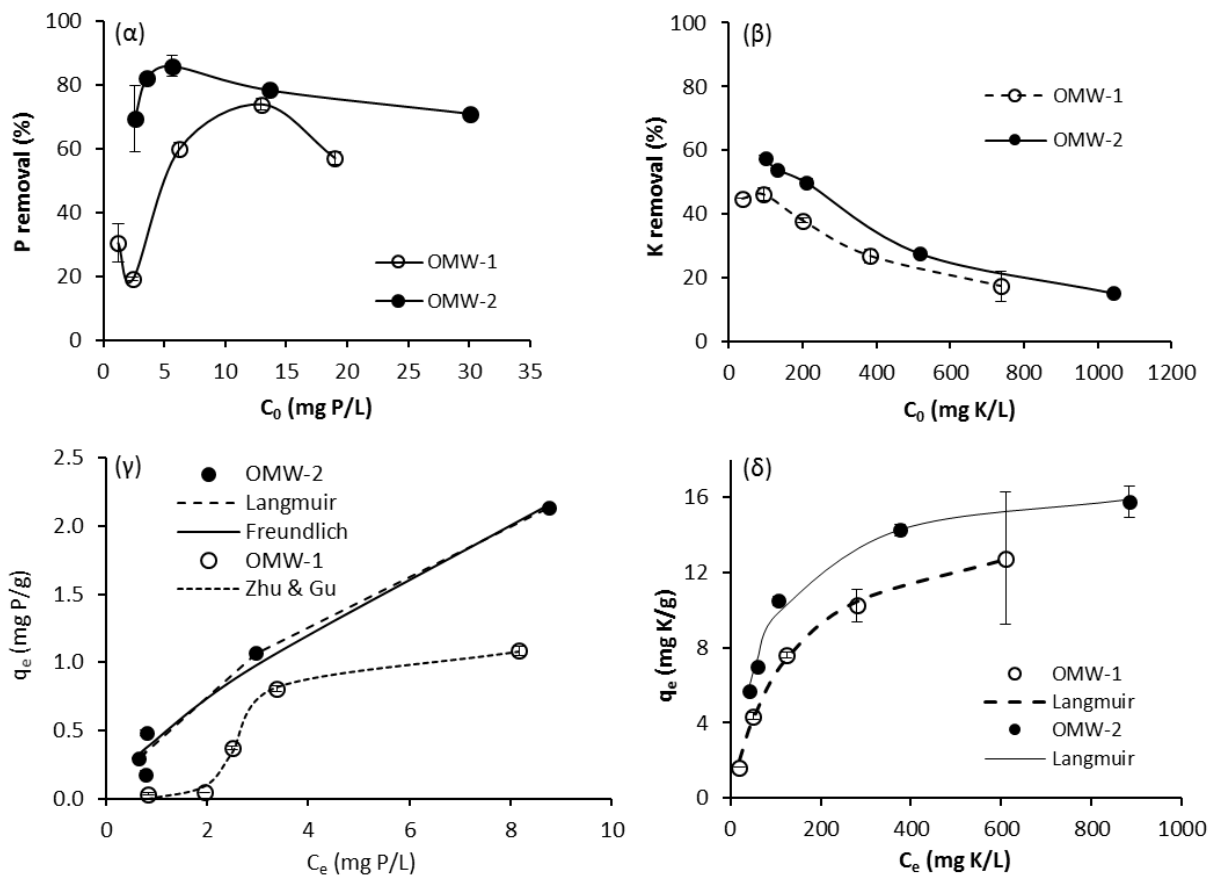
Οι παράμετροι των εξισώσεων των ισόθερμων μοντέλων, που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα της υπολειμματικής συγκέντρωσης του P στην υγρή φάση (C_e) και της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z στην ισορροπία (q_e) για τις πέντε διαφορετικές αραιώσεις των δύο αποβλήτων, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5-3**. Η προσαρμογή κάθε ισόθερμης αξιολογήθηκε με βάση (α) το υπολειπόμενο άθροισμα

τετραγώνων (RSS) για την εκτίμηση των παραμέτρων κάθε μοντέλου, και (β) τον συντελεστή προσδιορισμού (R^2) μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από κάθε μοντέλο τιμών της προσροφητικής ικανότητας (q_e).

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5-4γ**, η προσρόφηση του P από τα αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου OMW-1 παρουσίασε μια σιγμοειδή ισόθερμη (S-shaped), η οποία περιγράφεται επιτυχώς από το θεωρητικό μοντέλο των Zhu και Gu (Εξίσωση 2.9), που βασίζεται στον μηχανισμό προσρόφησης δύο σταδίων (two-step adsorption mechanism) και στην επίδραση του νόμου της δράσης των μαζών (Zhu & Gu, 1989; Zhu & Gu, 1991). Η τιμή του αριθμού συσσωμάτωσης n (aggregation number) της παραπάνω ισόθερμης είναι μεγαλύτερη της μονάδας (> 1) (**Πίνακας 5-3**), υποδηλώνοντας τον σχηματισμό συσσωματωμάτων (aggregates), γνωστά και ως «ημιμικύλλια» (hemimicelles), στην επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z κατά το δεύτερο στάδιο της προσρόφησης (Zhu & Gu, 1991). Οι σιγμοειδείς ισόθερμες (τύπου V) παρουσιάζουν ένα σημείο καμπής (inflection point) στο οποίο μεταβάλλεται η κυρτότητα (concavity) της καμπύλης (Inglezakis et al., 2018a). Σε αυτό το σημείο, που αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη υπολειμματική συγκέντρωση (C_e) της προσροφημένης ουσίας (adsorbate), ξεπερνιέται η μη ευνοϊκή ισορροπία του συστήματος και η ανταγωνιστική επίδραση άλλων διαλυτών ενώσεων, όπως υδρόφοβες οργανικές ενώσεις (λίπη, έλαια) των αποβλήτων ελαιοτριβείου, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μια συνεργιστική προσρόφηση (Inglezakis et al., 2018a). Μια παρόμοια σιγμοειδής ισόθερμη παρατηρήθηκε κατά την προσρόφηση P από αναεροβίως χωνεμένα απόβλητα βοοειδών σε τροποποιημένο με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μπεντονίτη (Markou et al., 2018).

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του P από τα αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου OMW-2 περιγράφηκαν ικανοποιητικά τόσο από την ισόθερμη Langmuir όσο και από την ισόθερμη Freundlich (**Εικόνα 5-4γ**), υποδηλώνοντας έναν σύνθετο μηχανισμό προσρόφησης. Η ισόθερμη Langmuir παρουσίασε μία κάπως καλύτερη προσαρμογή στα δεδομένα, συγκριτικά με την ισόθερμη Freundlich, λόγω χαμηλότερης τιμής του υπολειπόμενου αθροίσματος τετραγώνων ($RSS = 0.046$) και υψηλότερης του συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 = 0.982$) (**Πίνακας 5-3**). Παρόλα αυτά, οι πειραματικές τιμές της προσροφητικής ικανότητας (q_e) του ζεόλιθου CaT-Z δεν παρουσιάζουν την χαρακτηριστική ασύμπτωτη καμπύλη (plateau) με τον άξονα των x , όπως συμβαίνει συνήθως στην ισόθερμη Langmuir για ανώτερες τιμές της υπολειμματικής συγκέντρωσης (C_e) της διαλυτής ουσίας.

Αυτό οφείλεται στις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις του P στα απόβλητα OMW-1 και OMW-2, που δεν αρκούν για τον κορεσμό της στερεάς επιφάνειας του CaT-Z. Επιπλέον, η θεωρητική υπόθεση της ισόθερμης Langmuir για προσρόφηση σε μονή στιβάδα ομοιογενούς επιφάνειας ενός στερεού υλικού, έρχεται σε αντίφαση με την ετερογενή επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z, ο οποίος περιέχει διάφορες ορυκτές φάσεις εκτός του κλινοπτιλόλιθου (Mitrogiannis et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2018). Παρόλα αυτά, η καλή προσαρμογή της ισόθερμης Langmuir στα πειραματικά δεδομένα θα μπορούσε να οφείλεται στην προσρόφηση του P σε πεπερασμένο αριθμό θέσεων (υποδοχέων) της επιφάνειας του CaT-Z, οι οποίες περιέχουν ασβέστιο λόγω της επεξεργασίας του αρχικού υλικού με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Εικόνα 5-4. Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) του P και (β) του K από τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z). Πειραματικές συγκεντρώσεις (γ) του P και (δ) του K στον ζεόλιθο CaT-Z (q_e) και στα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 (C_e) μετά την προσρόφηση (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$). Οι καμπύλες στα γραφήματα (γ) και (δ) αντιστοιχούν στην προσαρμογή των βέλτιστων ισόθερμων (Πίνακας 5-3).

Πίνακας 5-3. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P και του K από τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 χρησιμοποιώντας τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) (χρόνος επαφής = 4 ημέρες, T = 25 °C).

Ισόθερμη	Παράμετρος	P (OMW-1)	K (OMW-1)	P (OMW-2)	K (OMW-2)
	$q_{e,exp}$ (mg/g) ^α	1.08 ^β	12.8	2.14	15.8
Zhu and Gu ^β	k_1 ((L/mg) ^{1/n})	5.13×10^{-3}	-	-	-
	k_2 ((L/mg) ^{1/n})	0.250	-	-	-
	n	6.42	-	-	-
	RSS	0.0049	-	-	-
	R ²	0.994	-	-	-
Langmuir	q_{max} (mg/g)	-	15.5	4.44	17.3
	K_L (L/mg)	-	0.0073	0.1060	0.0124
	R_L	-	0.16-0.79	0.24-0.79	0.07-0.45
	RSS	-	0.223	0.046	0.631
	R ²	-	0.998	0.982	0.992
Freundlich	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	-	0.80	0.44	2.38
	n	-	2.27	1.37	3.49
	RSS	-	3.685	0.059	6.454
	R ²	-	0.956	0.978	0.918

^αΜέγιστες πειραματικές τιμές της q_e του CaT-Z με βάση τις αρχικές και υπολειμματικές συγκεντρώσεις του P και του K στα απόβλητα 50% OMW-1 and 50% OMW-2 (Πίνακας 5-2).

^βΩς μέγιστη, πειραματική προσροφητική ικανότητα (q_m) χρησιμοποιήθηκε η τιμή 1.084 mg P/g στο απόβλητο 50% OMW-1.

5.2.5. Επίδραση της αραιώσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του K

Τα ποσοστά απομάκρυνσης του διαλυτού K από τα πέντε αραιωμένα δείγματα των αποβλήτων OMW-1 και OMW-2 παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, ανήλθαν σε 17.3-46.1% και 15.1-57.7%, αντίστοιχα (**Εικόνα 5-4β**), παρουσιάζοντας μείωση με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης (C_0) του P από τα περισσότερο στα λιγότερο αραιωμένα απόβλητα (**Πίνακας 5-2**). Η σχέση της προσροφητικής ικανότητας (q_e) του ζεόλιθου CaT-Z με την υπολειμματική συγκέντρωση του K (C_e) στην κατάσταση ισορροπίας, σε κάθε ένα από τα πέντε αραιωμένα δείγματα των αποβλήτων OMW-1 και του OMW-2, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5-4δ**. Και στις δύο περιπτώσεις, τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir, με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 \geq 0.992$ και υπολειπόμενο άθροισμα τετραγώνων $RSS \leq 0.631$ (**Πίνακας 5-3**). Οι τιμές της αδιάστατης παραμέτρου R_L του μοντέλου

Langmuir είναι μεταξύ 0 και 1, υποδεικνύοντας ευνοϊκή διεργασία προσρόφησης (**Πίνακας 5-3**). Προγενέστερη μελέτη αναφέρει την πολύ καλή προσαρμογή της ισόθερμης Langmuir στα δεδομένα της προσρόφησης Κ από αλατούχο διάλυμα αντίστροφης όσμωσης θαλασσινού νερού σε κλινοπιτόλιθο (Naidu et al., 2018). Οι τιμές της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z για Ρ και Κ στο απόβλητο OMW-2 ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στο απόβλητο OMW-1 (**Εικόνα 5-4γ** και **δ**), λόγω των υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων του Ρ και του Κ στα πέντε αραιωμένα δείγματα του αποβλήτου OMW-2 (**Πίνακας 5-2**).

5.2.6. Επίδραση της αραιώσης του αποβλήτου στην απομάκρυνση του NH₄-N

Η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στην ανάκτηση του Ρ και του Κ, επειδή αμφότερα τα μη αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 περιείχαν πολύ πιο χαμηλές συγκεντρώσεις NH₄-N από αυτές του Ρ και του Κ (**Πίνακας 5-1**). Οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις του NH₄-N μετά τα πειράματα προσρόφησης, μετρήθηκαν στα αραιωμένα απόβλητα 25% OMW-1, 25% OMW-2 και 50% OMW-2. Μετά από 4 ημέρες διεργασίας παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, η συγκέντρωση του NH₄-N μειώθηκε από 4.01 ± 0.10 σε 3.37 ± 0.13 mg/L στο απόβλητο 25% OMW-1, από 4.65 ± 0.08 σε 3.07 ± 0.12 mg/L στο 25% OMW-2, και από 10.76 ± 0.30 σε 8.69 ± 0.23 mg/L στο 50% OMW-2. Αυτές οι μειώσεις αντιστοιχούν σε ποσοστά απομάκρυνσης (R%) 16.0%, 33.9% και 19.3%, όπως επίσης σε προσροφητική ικανότητα (q_e) 0.06, 0.16 και 0.21 mg N/g.

Τα αποτελέσματα των τριών τελευταίων ενοτήτων σχετικά με την απομάκρυνση των φωσφορικών ανιόντων, του καλίου και του αμμωνιακού αζώτου, δείχνουν ότι ο ζεόλιθος CaT-Z προσρόφησε χαμηλό ποσοστό των τριών ιόντων από τα λιγότερο αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2 (50% κ.ο.). Επομένως, για να αυξηθεί το ποσοστό απομάκρυνσης (R%) των παραπάνω θρεπτικών στοιχείων από μη ή ελάχιστα αραιωμένα απόβλητα ελαιοτριβείου, απαιτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις ζεόλιθου CaT-Z (> 10 g/L), με αποτέλεσμα όμως τη μείωση της αναμενόμενης προσροφητικής ικανότητας (mg/g) του CaT-Z.

5.2.7. Εκρόφηση και κλασμάτωση του P

Η μέθοδος της διαδοχικής εκρόφησης του P από τον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 25% OMW-1 ($C_0 = 11.42 \text{ mg P/L}$) και 50% OMW-2 ($C_0 = 30.12 \text{ mg P/L}$), έδειξε ότι ο φυτοδιαθέσιμος P ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) αποτελεί το κύριο κλάσμα με $q_{des} = 0.56$ και $1.45 \text{ mg P/g CaT-Z}$, αντίστοιχα (**Εικόνα 5-5**). Οι τιμές αυτές αποτελούν το 81% και 89% της ολικής εκροφημένης ποσότητας P (Total q_{des}) στα τρία στάδια εκρόφησης, η οποία υπολογίζεται σε 0.69 και 1.64 mg P/g , αντίστοιχα (**Εικόνα 5-5**). Το αντίστοιχο ποσοστό εκρόφησης ($D\% = q_{des}/q_{ads}$) ανήλθε σε 77.4% και 73.8% της εκτιμώμενης προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στη δεύτερη μελέτη της διατριβής (Κεφάλαιο 4), ο φυτοδιαθέσιμος P βρέθηκε να είναι επίσης το κυρίαρχο ακινητοποιημένο κλάσμα στον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση σε αραιωμένα δείγματα νωπών ούρων με παρόμοιες αρχικές συγκεντρώσεις P ($q_{des} = 1.65 \text{ mg P/g CaT-Z}$ για $C_0 = 20 \text{ mg P/L}$ στο απόβλητο 5% FU-1, και $q_{des} = 1.46 \text{ mg P/g CaT-Z}$ για $C_0 = 29.4 \text{ mg P/L}$ στο απόβλητο 5% FU-2) (Mitrogiannis et al., 2018).

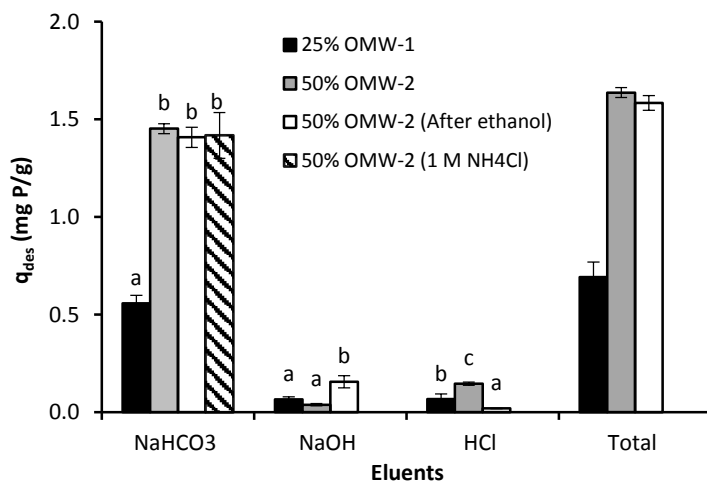
Οι συγκεντρώσεις των προσροφημένων κλασμάτων Al+Fe-P (NaOH-P : 0.07 και 0.04 mg P/g) και Ca-P (HCl-P : 0.07 και 0.15 mg P/g) στα δύο παραπάνω δείγματα του ζεόλιθου CaT-Z (25% OMW-1 και 50% OMW-2), ήταν πολύ πιο χαμηλές από αυτές του κλάσματος $\text{NaHCO}_3\text{-P}$, συνεισφέροντας πολύ λίγο (2-10%) στη ολική εκροφητική ικανότητα (q_{des}) του CaT-Z (**Εικόνα 5-5**). Το συνολικό ποσοστό εκρόφησης ($D\% = q_{des}/q_{ads}$) του P από τον ζεόλιθο CaT-Z στα τρία στάδια εκχύλισης (95.9% και 83.2%) είναι μία ένδειξη, ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό του P απομακρύνθηκε στην υγρή φάση (δηλαδή εκτός της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού) λόγω κατακρήμνισης ή έκπλυσης ενός μέρους του υδατοδιαλυτού P μετά τη συλλογή του ζεόλιθου CaT-Z (Mitrogiannis et al., 2018).

Η παραπάνω διαδοχική εκρόφηση που εφαρμόστηκε στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, έδειξε επίσης χαμηλή εκρόφηση $\text{NH}_4\text{-N}$, με ολική $q_{des} = 0.144 \text{ mg N/g}$, ως άθροισμα της ποσότητας που εκροφήθηκε στο πρώτο (0.077 mg N/g) και δεύτερο (0.067 mg N/g) στάδιο της διαδικασίας. Στο τρίτο στάδιο εκρόφησης δεν ανιχνεύθηκε $\text{NH}_4\text{-N}$. Η τάξη μεγέθους της ολικής εκροφητικής ικανότητας για $\text{NH}_4\text{-N}$ ($q_{des} = 0.14 \text{ mg N/g CaT-Z}$) συμφωνεί με αυτή της εκτιμώμενης προσροφητικής ικανότητας ($q_{ads} = 0.21 \text{ mg N/g CaT-Z}$) που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα (5.2.6).

Η δεύτερη δοκιμή διαδοχικής εκρόφησης τεσσάρων σταδίων, στην οποία αρχικά χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, NaHCO_3 , NaOH , HCl) και η οποία εφαρμόστηκε στον

ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, δεν έδειξε αξιοσημείωτες διαφορές με την πρώτη δοκιμή εκρόφησης τριών σταδίων (NaHCO₃, NaOH, HCl). Η ολική ικανότητα εκρόφησης (q_{des}) ανήλθε σε 1.58 mg P/g, με κύριο κλάσμα τον φυτοδιαθέσιμο P (1.41 mg P/g). Αυτές οι δύο τιμές δεν διαφέρουν πολύ από τα 1.64 (total q_{des}) και 1.45 mg P/g (NaHCO₃-P) που προέκυψαν από τη δοκιμή εκρόφησης τριών σταδίων (**Εικόνα 5-5**). Η ακατέργαστη ή οξινισμένη αιθανόλη έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως βιοσυμβατό διάλυμα εκρόφησης για την ανάκτηση πολυφαινολικών ενώσεων από διάφορα προσροφητικά υλικά, που ήρθαν σε επαφή με απόβλητα ελαιοτριβείου (Frascari et al., 2016; Scoma et al., 2011; Zagklis et al., 2015). Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι ο ζεόλιθος CaT-Z θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μια ολοκληρωμένη διεργασία επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου, με σκοπό την ανάκτηση συστατικών προστιθέμενης αξίας, όπως πολυφαινόλες και ανόργανα θρεπτικά στοιχεία.

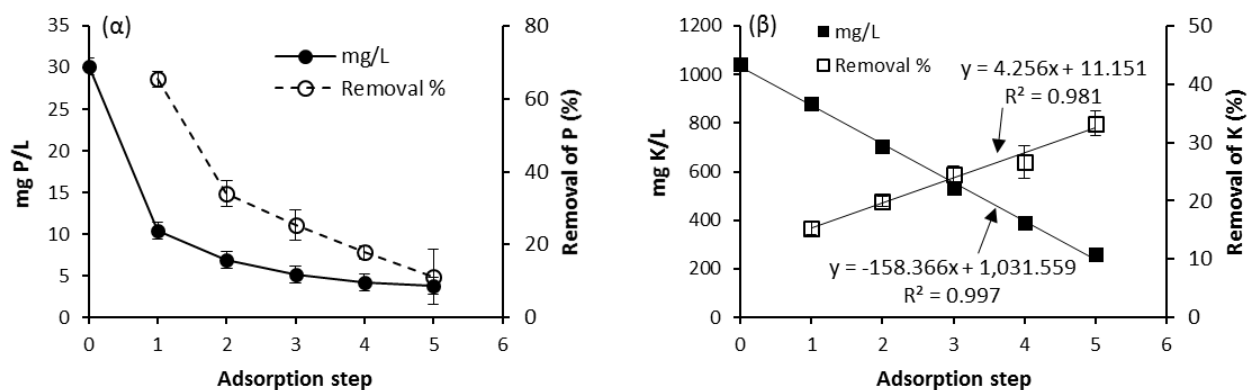
Τέλος, η μεμονωμένη δοκιμή εκρόφησης με διάλυμα 1 mol/L NH₄Cl (Yang et al., 2015) οδήγησε στην εκρόφηση 1.42 mg P/g CaT-Z, ποσότητας συγκρίσιμης με τα 1.45 και 1.41 mg P/g του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος NaHCO₃-P, στις δύο προηγούμενες διαδοχικές εκροφήσεις (**Εικόνα 5-5**). Στην περίπτωση του NH₄Cl προκύπτει ένα διάλυμα εκρόφησης, που περιέχει P και NH₄-N και το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη λίπανση φυτών.



Εικόνα 5-5. Διαδοχική εκρόφηση του P από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 25% OMW-1 και 50% OMW-2 (αναλογία ζεόλιθου/διάλυμα εκρόφησης = 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες). Η εκρόφηση με NH₄Cl πραγματοποιήθηκε μόνο στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με ένα παράγοντα, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} του CaT-Z για συγκεκριμένο στάδιο εκρόφησης.

5.2.8. Διαδοχική επεξεργασία του αποβλήτου ελαιοτριβείου με ζεόλιθο CaT-Z

Η διαδοχική επαφή του αποβλήτου 50% OMW-2 με νέα ποσότητα (10 g/L) τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) κάθε 4 ημέρες, είχε ως αποτέλεσμα μία σωρευτική απομάκρυνση του P κατά 87.5% και του K κατά 74.9%, μετά από συνολική διάρκεια προσρόφησης 20 ημερών (5 στάδια προσρόφησης). Οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις στο τέλος του πέμπτου σταδίου προσρόφησης ανήλθαν σε 3.76 mg P/L και 261.1 mg K/L (**Εικόνα 5-6α και β**). Η ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το απόβλητο 50% OMW-2 παρουσίασε πτωτική τάση από στάδιο σε στάδιο επεξεργασίας (**Εικόνα 5-6α**), ενώ αντίθετα η απομάκρυνση του K παρουσίασε αύξουσα γραμμική τάση με $R^2 = 0.981$ (**Εικόνα 5-6β**). Αξιοσημείωτη είναι και η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του P, το οποίο από 65.3% στο πρώτο στάδιο μειώθηκε σε 11.1% στο πέμπτο στάδιο (**Εικόνα 5-6α**). Η φθίνουσα ποσοστιαία απομάκρυνση του P μπορεί να οφείλεται στην ανταγωνιστική επίδραση διαφόρων ενώσεων του αποβλήτου, όπως ανθρακικά ή οργανικά ανιόντα (φαινόλες), τα οποία καταλαμβάνουν διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z. Τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ανιόντα (CO_3^{2-} και HCO_3^-) ανταγωνίζονται τα φωσφορικά στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας με ιόντα Ca^{2+} στην επιφάνεια προσροφητικών υλικών (Lin et al., 2014). Η επεξεργασία μέσω διαδοχικής προσρόφησης θα μπορούσε να εφαρμοσθεί σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου τύπου καλαθιού (basket reactors), όπου το κοκκώδες προσροφητικό υλικό τοποθετείται σε καλάθια με τη μορφή κόσκινου (sieve-like baskets), με σκοπό την επαφή του με την υγρή φάση και την εύκολη, περιοδική αντικατάστασή του (Worch, 2012). Ωστόσο, η αντικατάσταση του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά από κάθε στάδιο επεξεργασίας του αποβλήτου, θα αυξήσει τη συνολική ποσότητα του προσροφητικού υλικού και το λειτουργικό κόστος της προσρόφησης.

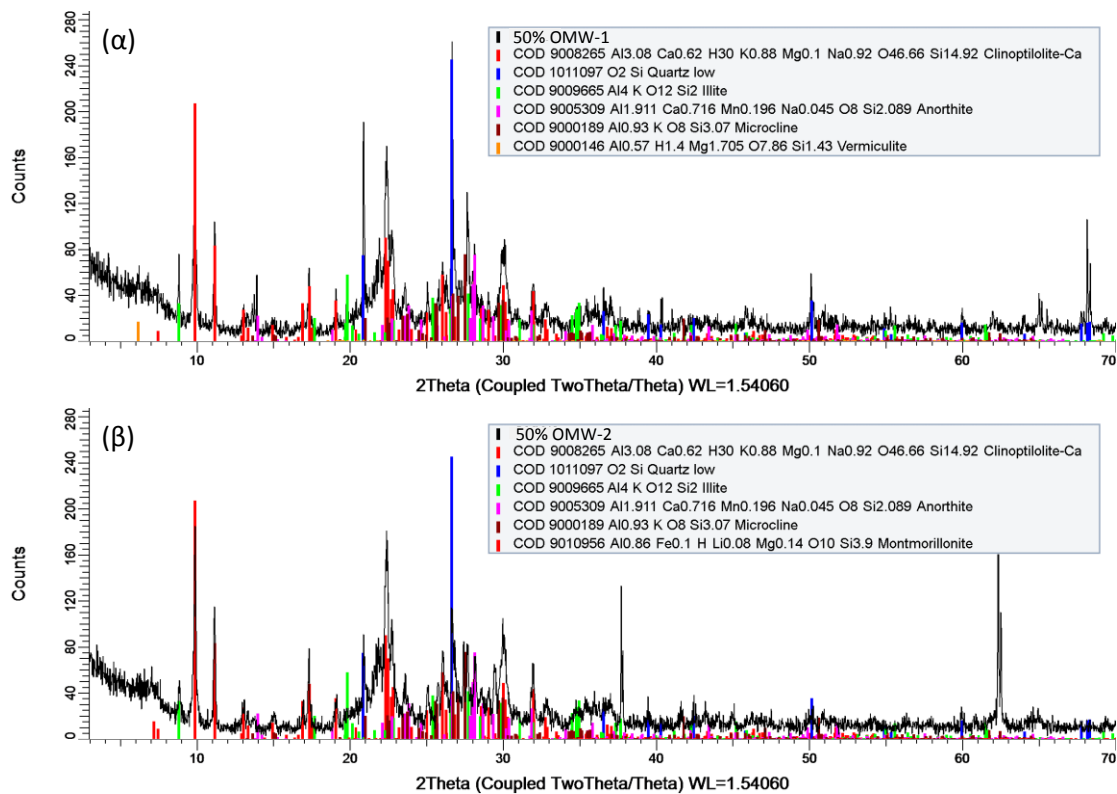


Εικόνα 5-6. Επίδραση της επαφής του αποβλήτου 50% OMW-2 με νέα ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), για πέντε διαδοχικά στάδια, στην υπολειμματική συγκέντρωση και στην ποσοστιαία απομάκρυνση (α) του P και (β) του K ($C_0 = 30.12 \text{ mg P/L}$ και 1041.1 mg K/L , χρόνος επαφής = 4 ημέρες, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

5.2.9. Χαρακτηρισμός του ζεόλιθου

5.2.9.1. Αναλύσεις XRD

Τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4 της διατριβής (**Εικόνα 4-1α** και **β**) (Mitrogiannis et al., 2018). Η ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων του τροποποιημένου ζεόλιθου, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1 (**Εικόνα 5-7α**) και 50% OMW-2 (**Εικόνα 5-7β**), δεν έδειξε κάποιες σημαντικές αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση των δύο δειγμάτων, με μόνη διαφορά την παρουσία του βερμικουλίτη (**Εικόνα 5-7α**) και του μοντμοριλλονίτη (**Εικόνα 5-7β**). Οι υπόλοιπες ορυκτές φάσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν κλινοπτιλόλιθος, χαλαζίας, ιλλίτης, ανορθίτης και καλιούχος άστριος (**Εικόνα 5-7α** και **β**). Επίσης, δεν ανιχνεύθηκαν ορυκτές φάσεις που να περιέχουν κάλιο ή φώσφορο, γεγονός που υποδηλώνει την προσρόφηση των δύο στοιχείων είτε ως άμορφη φάση είτε σε περιεκτικότητα κάτω από το όριο ανίχνευσης των αναλύσεων XRD (Ali et al., 2022).

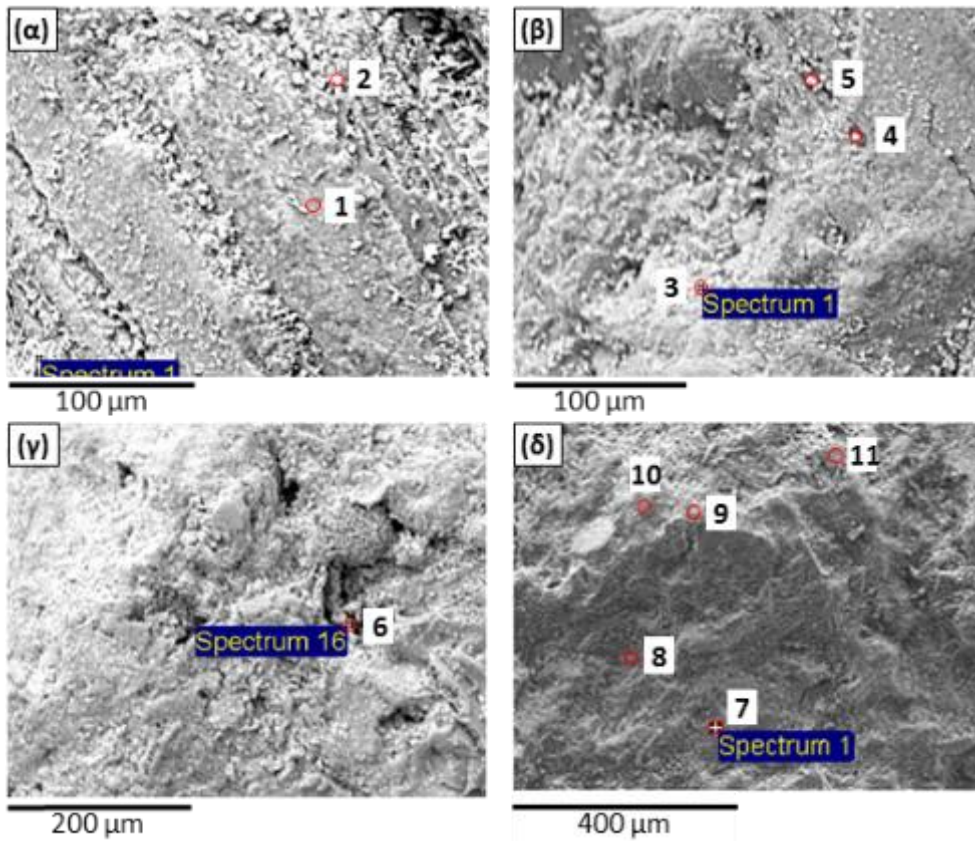


Εικόνα 5-7. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα (α) 50% OMW-1 και (β) 50% OMW-2.

5.2.7.2. Αναλύσεις SEM-EDS

Οι φωτογραφίες του SEM και οι σημειακές αναλύσεις EDS της επιφάνειας του τροποποιημένου ζεόλιθου, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 25% OMW-1 (**Εικόνα 5-8α** και **β**), 50% OMW-1 (**Εικόνα 5-8γ**) και 50% OMW-2 (**Εικόνα 5-8δ**), δείχνουν κάποιες θέσεις που περιέχουν 9.38-72.6% κ.β. CaO και 7.82-24.6% κ.β. P₂O₅, αντίστοιχα (**Πίνακας 5-4**). Η επιφάνεια του ζεόλιθου μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2 (**Εικόνα 5-8δ**), φαίνεται να καλύπτεται από ένα ενιαίο στρώμα, σε αρκετές θέσεις του οποίου ανιχνεύθηκαν ταυτόχρονα CaO και P₂O₅, σύμφωνα με τις αναλύσεις EDS #7-11 (**Πίνακας 5-4**). Αυτό το στρώμα μπορεί να οφείλεται στην προσρόφηση οργανικής ουσίας από το απόβλητο, όπως φαίνεται από την μακροσκοπική παρατήρηση καφέ χρώματος στους κόκκους του ζεόλιθου (**Εικόνα 5-1δ**) και επιβεβαιώθηκε από την ανίχνευση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δείγματα του ζεόλιθου, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1 (0.37 ± 0.03 mg TOC/g) και 50% OMW-2 (1.47 ± 0.03 mg TOC/g). Αντίθετα, σε δείγματα του ακατέργαστου και του τροποποιημένου ζεόλιθου, πριν την προσρόφηση, δεν ανιχνεύθηκε TOC. Οι δύο παραπάνω συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα ανά γραμμάριο τροποποιημένου

ζεόλιθου είναι αξιοσημείωτες συγκριτικά με τις αντίστοιχες του προσροφημένου Ρ, δηλαδή με τα 1.08 ± 0.04 και 2.14 ± 0.02 mg P/g ($q_{e,exp}$ στον Πίνακα 5-3).



Εικόνα 5-8. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που απεικονίζουν τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 25% OMW-1 (α, β), 50% OMW-1 (γ) και 50% OMW-2 (δ). Οι κόκκινοι κύκλοι υποδεικνύουν τις θέσεις των αριθμημένων αναλύσεων EDS στον Πίνακα 5.4. Οι ενδείξεις Spectrum 1 και 16 σε μπλε φόντο εκφράζουν ληφθέντα ποιοτικά φάσματα EDS, τα οποία δεν παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

Πίνακας 5-4. Σημειακές αναλύσεις EDS (οξείδια ως %κ.β.) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στα αραιωμένα απόβλητα 25% OMW1, 50% OMW-1 και 50% OMW-2, μερικές από τις οποίες απεικονίζονται στις Εικόνες 5.8α-δ.

Απόβλητο	25% OMW-1	25% OMW-1	25% OMW-1	25% OMW-1	25% OMW-1	50% OMW-1	50% OMW-2	50% OMW-2	50% OMW-2	50% OMW-2	50% OMW-2
Ανάλυση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Οξείδιο											
SiO ₂	57.9	43.4	56.7	21.3	60.1	58.5	34.1	4.62	31.9	39.9	50.6
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	12.8	5.30	11.4	n.d.	7.12	12.3	3.34	n.d.	6.35	7.39	9.66
Fe ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	N.d.
MgO	1.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.58	n.d.	2.43	1.31	2.10
CaO	9.38	40.8	13.3	54.1	20.4	14.4	35.6	72.6	33.8	25.3	16.8
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	6.38	n.d.	5.10	n.d.	4.55	4.84	3.36	n.d.	5.75	13.9	11.5
P ₂ O ₅	11.8	10.5	13.5	24.6	7.82	9.95	20.2	22.8	19.8	12.13	9.35
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	95.2	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0

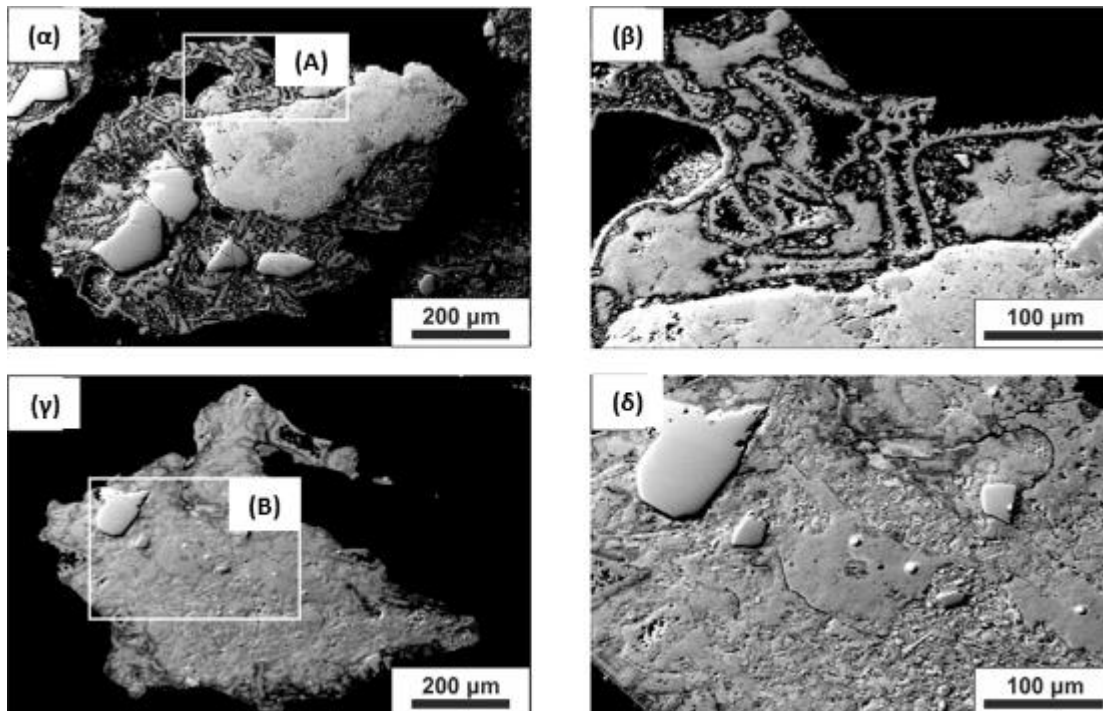
^an.d. (not detected): κάτω από το όριο ανίχνευσης.

5.2.7.3. Αναλύσεις EPMA και χάρτες ακτίνων X

Η λεπτομερής χαρτογράφηση με ακτίνες X (X-ray mapping) της επιφάνειας του ζεόλιθου CaT-Z, πριν και μετά την προσρόφηση, έγινε με σκοπό να εκτιμηθεί η κατανομή των προσροφημένων στοιχείων. Οι δύο αντιπροσωπευτικοί κόκκοι του ζεόλιθου CaT-Z (**Εικόνα 5-9α** και **γ**) σαρώθηκαν αρχικά με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (back-scattered electrons) του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή, και στη συνέχεια χαρτογραφήθηκαν για τα στοιχεία Al, Ca, K και P (**Εικόνα 5-10**). Οι χάρτες κατανομής των επιλεγμένων χημικών στοιχείων έδειξαν τη συνεμφάνιση του ασβεστίου (Ca) και του φωσφόρου (P), καθώς και την παρουσία του καλίου (K) στο μητρικό πέτρωμα. Συγκεκριμένα, το ασβέστιο και ο φώσφορος εμφάνισαν μια ετερογενή κατανομή και προσρόφηση στη ζεολιθική κύρια μάζα (zeolitic groundmass) μεταξύ των πυριτικών φάσεων (π.χ. χαλαζίας και άστριος) του πετρώματος (**Εικόνα 5-10**). Η απουσία του P₂O₅ στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z πριν την προσρόφηση,

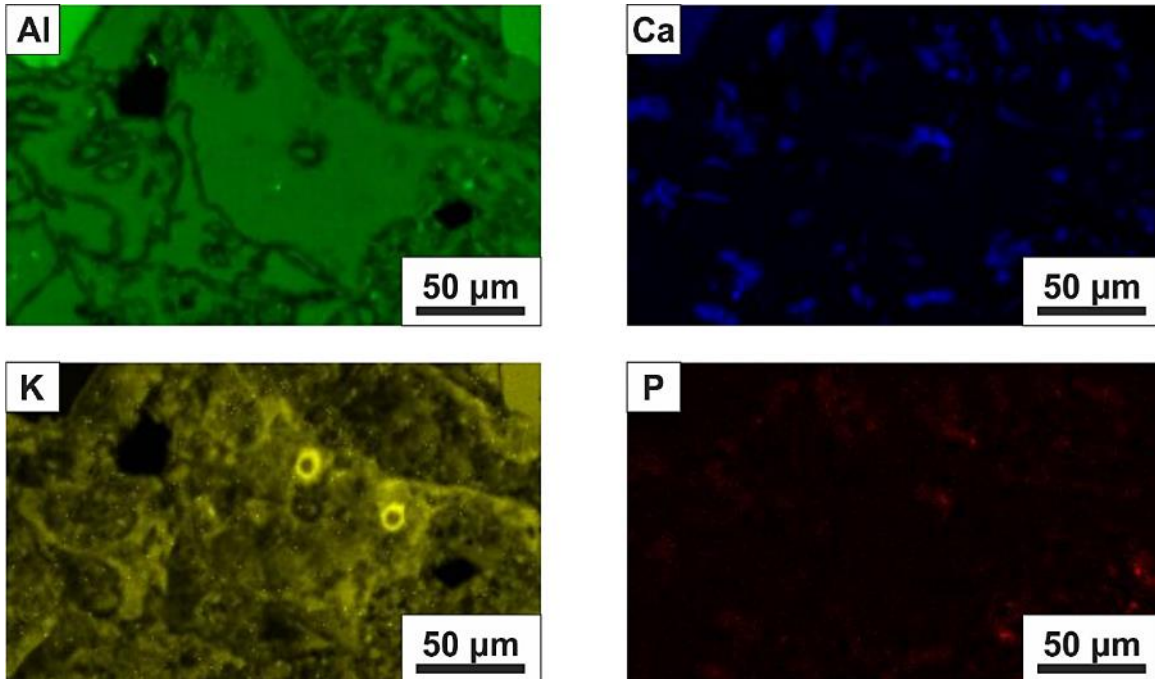
όπως και η περιεκτικότητα 0.01-0.05% κ.β του P₂O₅ στο δείγμα του CaT-Z μετά την προσρόφηση (**Πίνακας 5-5**), επιβεβαίωσαν την προσρόφηση του P στην στερεά φάση. Παρομοίως, το κάλιο ενσωματώθηκε σε εκείνες τις περιοχές του ζεόλιθου CaT-Z, όπου τα εξαλλοιωμένα πυριτικά ορυκτά σχηματίζουν μια ομαλή ή τουλάχιστον μη τραχιά επιφάνεια της ζεολιθικής μήτρας (**Εικόνα 5-9γ-δ** και **Εικόνα 5-10**), σύμφωνα με την αναλυτική ευκρίνεια του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή.

Με βάση τις αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή, τα δεδομένα της χημικής σύστασης του ζεόλιθου CaT-Z, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, έδειξαν αύξηση της συγκέντρωσης του K₂O και του Na₂O, τα οποία προσροφήθηκαν σε ποσοστά 6.98-9.37% κ.β. και 0.10-0.40% κ.β., αντίστοιχα (βλέπε τις σημειακές αναλύσεις 4-13 στον **Πίνακα 5-5**). Αυτά τα ευρήματα συνοδεύονται από τη μείωση των ποσοστών του CaO (0.78-1.20% κ.β.) και του MgO (0.54-0.82% κ.β.) σε σύγκριση με τα ποσοστά πριν την προσρόφηση (αναλύσεις 1-3 στον **Πίνακα 5-5**), υποδεικνύοντας την ανταλλαγή μεταξύ ιόντων K⁺ της υγρής φάσης (απόβλητο) και δισθενών κατιόντων (Ca²⁺ και Mg²⁺) της επιφάνειας (≡) του ζεόλιθου CaT-Z. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



Εικόνα 5-9. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) που απεικονίζουν δύο στιλβωμένους και εμβαπτισμένους σε ρητίνη κόκκους (α, γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την

προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Τα ορθογώνια πλαίσια (A) και (B) παρουσιάζονται ως μεγεθυμένες περιοχές στην Εικόνα 5-9β και 5.9δ, αντίστοιχα.



Εικόνα 5-10. Χάρτες κατανομής χημικών στοιχείων (Al, Ca, K, P) σε περιοχή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), πλούσια σε κλινοπιλόλιθο, που εμφανίζεται στην Εικόνα 5-9δ. Οι περιοχές με εντονότερο χρώμα υποδεικνύουν μεγαλύτερη συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Τα δύο φωτεινά σημεία στον χάρτη των ακτίνων X του καλίου (K) αντιστοιχούν σε αλλοίωση της επιφάνειας του υλικού, λόγω της προσπίπτουσας δέσμης των ηλεκτρονίων μετά από σημειακές αναλύσεις.

Πίνακας 5-5. Αποτελέσματα αναλύσεων του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA), εκφρασμένα ως % οξειδίων κ.β., για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν (αναλύσεις 1-3) και μετά την προσρόφηση (αναλύσεις 4-13) στο απόβλητο 50% OMW-2.

Ανάλυση ^α	Πριν την προσρόφηση			Μετά την προσρόφηση									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Οξείδιο													
SiO ₂	64.8	69.7	68.0	67.5	70.4	67.2	65.5	66.5	67.3	66.9	66.2	65.8	65.9
Al ₂ O ₃	13.0	12.4	12.2	12.2	12.6	11.6	12.3	12.1	11.4	12.1	12.3	12.2	11.9
FeO _{tot}	0.11	0.03	0.01	0.07	0.06	0.04	0.06	0.02	0.02	0.02	0.09	0.02	0.02
MgO	0.92	0.99	0.98	0.62	0.72	0.75	0.82	0.658	0.54	0.68	0.70	0.78	0.68
CaO	2.55	2.83	2.26	1.20	1.16	0.98	1.08	0.945	0.78	0.81	0.90	0.98	1.04
Na ₂ O	0.04	0.04	0.04	0.33	0.40	0.15	0.10	0.143	0.11	0.13	0.14	0.14	0.24
P ₂ O ₅	bdl ^β	bdl	bdl	0.01	0.05	0.04	bdl	0.02	0.02	bdl	bdl	0.01	0.02
K ₂ O	1.49	2.07	2.26	7.80	6.98	7.59	7.74	9.15	7.90	9.32	9.37	8.20	7.14
Total	82.9	88.1	85.7	89.7	92.4	88.4	87.7	89.5	88.1	90.0	89.8	88.2	87.0
	Calculated for 36 Oxygens												
Si ⁴⁺	14.786	15.006	15.024	14.959	14.897	14.920	14.718	14.747	14.993	14.761	14.672	14.741	14.850
Al ³⁺	3.496	3.146	3.177	2.935	3.146	3.041	3.259	3.156	2.997	3.145	3.224	3.213	3.161
Fe ⁺²	0.021	0.005	0.002	0.013	0.010	0.007	0.011	0.003	0.005	0.004	0.017	0.004	0.003
Mg ²⁺	0.313	0.318	0.323	0.206	0.228	0.248	0.275	0.218	0.180	0.224	0.232	0.260	0.228
Ca ²⁺	0.623	0.653	0.535	0.284	0.263	0.233	0.259	0.225	0.186	0.191	0.214	0.235	0.250
Na ⁺	0.018	0.017	0.017	0.143	0.165	0.065	0.043	0.062	0.048	0.059	0.061	0.061	0.103
P ⁵⁺	bdl	bdl	bdl	0.002	0.008	0.006	0.001	0.003	0.003	0.001	bdl	0.002	0.004
K ⁺	0.434	0.569	0.637	2.207	1.882	2.153	2.216	2.590	2.249	2.623	2.651	2.342	2.053
Si ⁴⁺ +Al ³⁺	18.282	18.152	18.201	17.894	18.024	17.962	17.977	17.903	17.990	17.906	17.897	17.953	18.011
Si ⁴⁺ /(Al ³⁺ +Fe ²⁺)	4.204	4.761	4.727	5.110	4.740	4.913	4.528	4.676	5.008	4.699	4.567	4.592	4.701
Si ⁴⁺ /(Si ⁴⁺ +Al ³⁺ +Fe ²⁺)	0.808	0.826	0.825	0.835	0.825	0.830	0.818	0.824	0.833	0.824	0.819	0.821	0.824

^α Οι αριθμοί 1-13 αντιστοιχούν σε σημειακές αναλύσεις περιοχών της Εικόνας 5.9.

^β Η ένδειξη bdl (below detection limit) σημαίνει ότι το χημικό στοιχείο είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου.

5.2.7.4. Αναλύσεις IR-ATR

Τα υπέρυθρα φάσματα του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ) πριν και μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1 είναι παρόμοια, με κύριες διαφορές την ελαφρά καθοδική μετατόπιση (downshift) της ισχυρότερης ζώνης στους 1012 cm^{-1} (πυριτικός δεσμός Si-O-Si) και την εμφάνιση ενός ώμου (shoulder) χαμηλής συχνότητας στους 780 cm^{-1} , που συνοδεύει τη ζώνη των 790 cm^{-1} (**Εικόνα 5-11**). Οι πιο σημαντικές αλλαγές στα φάσματα του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% OMW-1 και 50% OMW-2, αφορούν τη σχετική ένταση των ζωνών που αποδίδονται στον αραγωνίτη (aragonite) και τον ασβεστίτη (calcite) (**Εικόνα 5-11**):

α) Στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1, παρατηρήθηκε μείωση της σχετικής έντασης των ζωνών στους 858 και 1475 cm^{-1} , που αποδίδονται στις καμπτικές (ν_2) και εκτατικές (ν_3) δονήσεις των ανθρακικών ανιόντων (CO_3^{2-}) του αραγωνίτη, αντίστοιχα, σε σχέση με τους αντίστοιχους τρόπους δόνησης του ασβεστίτη που παρατηρούνται στους 875 και 1430 cm^{-1} . Η παραπάνω μείωση της σχετικής έντασης των ζωνών της φάσης του αραγωνίτη αντιπαραβάλλεται με το φάσμα του ζεόλιθου CaT-Z πριν την προσρόφηση, όπου ο αραγωνίτης αποτελεί την πλειοψηφική φάση.

β) Στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, η ζώνη των εκτός επιπέδου καμπτικών δονήσεων (ν_2) του αραγωνίτη εξαφανίστηκε, αφήνοντας μόνο τη ζώνη των αντίστοιχων δονήσεων του ασβεστίτη με αυξημένη σχετική ένταση. Παράλληλα, το κέντρο της ευρείας ζώνης των ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων (ν_3) μετατοπίστηκε από τους περίπου 1475 στους 1438 cm^{-1} .

γ) Από την άλλη, η καθοδική μετατόπιση της σύνθετης ζώνης του πυριτικού δεσμού από τους 1018 cm^{-1} στους περίπου 1011 cm^{-1} , και η εμφάνιση του ώμου στους 780 cm^{-1} , παρατηρήθηκαν μόνο στο δείγμα του ζεόλιθου CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1, όπως και στην περίπτωση του ακατέργαστου ζεόλιθου (NZ) στο ίδιο απόβλητο (**Εικόνα 5-11**).

Η διατήρηση των φασματικών ζωνών του ανθρακικού ανιόντος (CO_3^{2-}) στα δύο δείγματα του ζεόλιθου CaT-Z, μετά την προσρόφηση στα απόβλητα 50% OMW-1 και 50% OMW-2, μπορεί να σχετίζεται με τον μηχανισμό της ιοντο-ανταλλαγής μεταξύ του Ca^{2+} της επιφάνειας του CaT-Z και του K^+ της υγρής φάσης (Εξίσωση 5.1). Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι το σχήμα

και η συχνότητα των δονήσεων που σχετίζονται με τις υπέρυθρες ζώνες του ανθρακικού ανιόντος, εξαρτώνται από διάφορες αποκλίσεις από την τριγωνική (trigonal) συμμετρία (D_{3h}) και τον τύπο του κατιόντος, που εξισορροπεί το ηλεκτρικό φορτίο του ανθρακικού ανιόντος.

Στην παρούσα μελέτη, η διπλά εκφυλισμένη (doubly degenerate) ασύμμετρη εκτατική δόνηση (ν_3) του ανθρακικού ανιόντος φαίνεται να διχάζεται ως αποτέλεσμα της διατάραξης (perturbation) της τριγωνικής συμμετρίας (D_{3h}) του ανιόντος, τόσο στον αραγωνίτη όσο και στον ασβεσίτη (Kamitsos et al., 1989). Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, στην περίπτωση του ζεόλιθου CaT-Z πριν την προσρόφηση, η ασύμμετρη εκτατική δόνηση (ν_3) του CO_3^{2-} εμφανίζεται ως μία ευρεία φασματική ζώνη στους $1400\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ (Mitrogiannis et al., 2017). Δεύτερον, ένας πρόσθετος λόγος για την παρατήρηση αυτών των πλατιών ζωνών είναι το γεγονός, ότι στην περίπτωση του ανθρακικού καλίου (K_2CO_3), οι αδιατάρακτοι τρόποι δόνησης της εκτός επιπέδου κάμψης (ν_2) και ασύμμετρης τάσης (ν_3) του CO_3^{2-} έχουν παρατηρηθεί στους 880 και 1400 cm^{-1} , αντίστοιχα (Hopkinson et al., 2018).

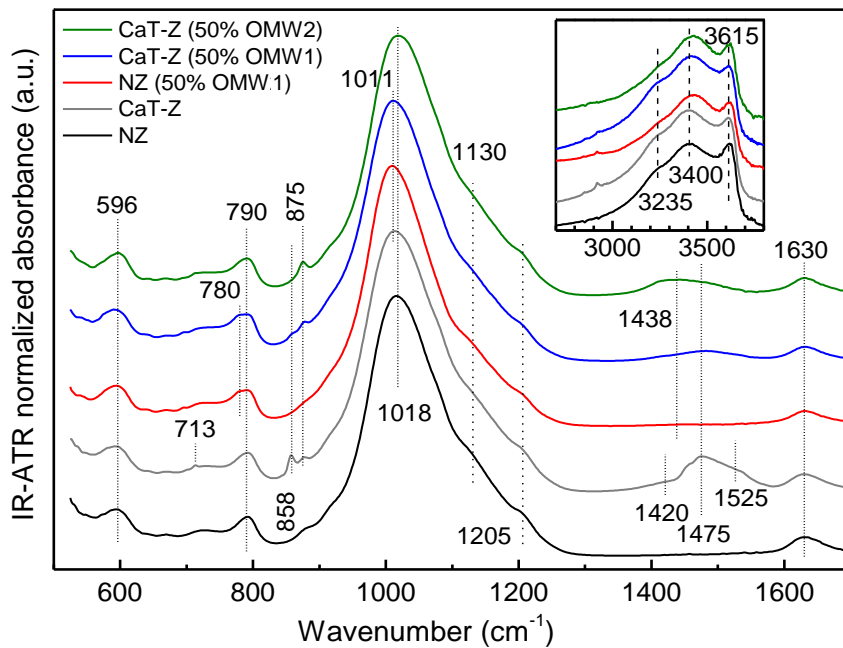
Επομένως, η παρουσία του καλίου φαίνεται να ευνοεί τη σταθεροποίηση του K_2CO_3 ως μία ισόμορφη κρυσταλλική φάση τύπου ασβεσίτη (calcite-type), ειδικά στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Στο ίδιο δείγμα, η φασματική ζώνη στους $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, με κέντρο στους περίπου 1438 cm^{-1} , μπορεί να ερμηνευθεί ως μία σύγκλιση (convolution) των ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων (ν_3) των ανθρακικών ανιόντων στα μόρια του CaCO_3 και του K_2CO_3 . Μία πολύ ασθενέστερη επίδραση της ίδιας προέλευσης θα αναμενόταν για τις εκτός επιπέδου ασύμμετρες καμπτικές (ν_2) δονήσεις στους 875 cm^{-1} για το CaCO_3 και στους 880 cm^{-1} για το K_2CO_3 , κάτι που δεν παρατηρήθηκε. Το σενάριο της ανταλλαγής ιόντων μεταξύ Ca^{2+} και K^+ συμφωνεί με τις αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή για τον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, οι οποίες έδειξαν μείωση των ποσοστών του CaO και αξιοσημείωτη αύξηση αυτών του K_2O (Πίνακας 5-5). Ωστόσο, λόγω τεχνικών περιορισμών, το υπέρυθρο φάσμα ATR δεν εκτείνεται στην περιοχή της άπω υπέρυθρης ακτινοβολίας (Far Infrared Radiation), όπου η δόνηση των κατιόντων Ca^{2+} και K^+ μπορεί να διακριθεί στους περίπου 250 cm^{-1} (Yiannopoulos et al., 2001) και 140 cm^{-1} (Kamitsos & Risen Jr, 1984), αντίστοιχα.

Η ενσωμάτωση του ορθοφωσφορικού ανιόντος σε όλα τα δείγματα του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) που χρησιμοποιήθηκαν, αναμένεται να είναι

ελάχιστη, αφού οι αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή για τον ζεόλιθο CaT-Z, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, έδειξαν 0.01-0.05% κ.β. P₂O₅ (**Πίνακας 5-5**). Επομένως, η φαινομενική καθοδική μετατόπιση της σύνθετης ζώνης του πυριτικού δεσμού από τους 1018 cm⁻¹ στους περίπου 1011 cm⁻¹, που παρατηρήθηκε στα δύο υλικά (NZ και CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1, δεν μπορεί να αποδοθεί στη συνεισφορά της ασύμμετρης εκτατικής δόνησης του φωσφορικού ανιόντος (ν₃PO₄³⁻). Κάτι τέτοιο αναφέρθηκε στη δεύτερη μελέτη της διατριβής (Κεφάλαιο 4), όπου οι αναλύσεις ΕΡΜΑ για τον CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% FU-1, το οποίο περιείχε μεγαλύτερη συγκέντρωση P (**Πίνακας 4-2**) από τα απόβλητα OMW-1 και OMW-2, έδειξαν μεγαλύτερα ποσοστά P₂O₅ (0.80-1.06% κ.β., **Πίνακας 4-4**) (Mitrogiannis et al., 2018).

Η εμφάνιση του ώμου στους 780 cm⁻¹ στα δείγματα του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1, θα μπορούσε να αποδοθεί στην ενσωμάτωση του οξειδίου του καλίου (K₂O) στην μήτρα των πυριτικών φάσεων, η οποία μπορεί να προκαλέσει μια μικρή μετατόπιση των καμπτικών δονήσεων στα γεφυρωτικά οξυγόνα των δεσμών Si-O-Si, σε σχέση με το συνηθισμένο περιβάλλον του πυριτικού οξειδίου του νατρίου (Na₂O). Ωστόσο, αυτή η υπόθεση δεν μπορεί να εξηγήσει την καθοδική μετατόπιση της ισχυρής σύνθετης ζώνης από τους 1018 cm⁻¹ στους περίπου 1011 cm⁻¹, επειδή η ενσωμάτωση του K₂O αναμένεται να προκαλέσει μία ανοδική μετατόπιση (upshift) (Kamitsos & Risen Jr, 1984). Από την άλλη, η απουσία του ώμου στους 780 cm⁻¹ στον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, μπορεί να εξηγηθεί με την υπόθεση ότι όλα τα ιόντα καλίου προσροφήθηκαν ως K₂CO₃ (ισόμορφη κρυσταλλική φάση τύπου ασβεσίτη), αντί να ενσωματωθούν εν μέρει στην πυριτική φάση.

Τέλος, οι υπέρυθρες ζώνες των εκτατικών δονήσεων του δεσμού O-H, που αποδίδονται στο προσροφημένο νερό ή στα δομικά υδροξύλια των αργιλοπυριτικών ορυκτών (ένθετο γράφημα στην **Εικόνα 5-11**), δεν εμφανίζουν αισθητές αλλαγές στα φάσματα του ακατέργαστου (NZ) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), σε αντίθεση με τις εκτατικές δονήσεις του δεσμού N-H των προσροφημένων αμμωνιακών ιόντων (NH₄⁺) που προσδιορίστηκαν στο Κεφάλαιο 4 (**Εικόνα 4-8**) (Mitrogiannis et al., 2018).



Εικόνα 5-11. Φάσματα IR-ATR του ακατέργαστου (NZ) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) πριν την προσρόφηση, του ακατέργαστου (NZ, 50% OMW1) και τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z, 50% OMW1) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1, όπως και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z, 50% OMW2) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2. Στο ένθετο γράφημα, τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της καμπτικής δόνησης του δεσμού H-O-H των μορίων του νερού στους 1630 cm^{-1} .

5.3. Συμπεράσματα πειράματος

Σε αυτό το κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά δείγματα αραιωμένων (3-50% κ.ο.) και χωνεμένων αποβλήτων ελαιολιπιδίου (OMW-1 και OMW-2), με σκοπό την προσρόφηση P και K στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z). Το συγκριτικό πείραμα στο αραιωμένο απόβλητο 25% OMW-1 έδειξε, ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε επταπλάσια ποσότητα P (0.96 mg/g) συγκριτικά με τον ακατέργαστο (0.13 mg/g). Και στα δύο απόβλητα παρατηρήθηκε ταυτόχρονη απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων και κατιόντων καλίου παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z. Η μέγιστη, πειραματική προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου CaT-Z για κάλιο υπολογίστηκε σε 12.75 και 15.76 mg K/g μετά την επαφή με το απόβλητο 50% OMW-1 και 50% OMW-2, αντίστοιχα. Αυτές οι ποσότητες είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του P (1.08 και 2.14 mg/g) λόγω των πολύ μεγαλύτερων αρχικών συγκεντρώσεων του K στα δύο απόβλητα. Ο προσροφημένος ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) ανήλθε σε 0.37 και 1.47 mg/g CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-1 και 50% OMW-2, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος

προσρόφησε περισσότερο K και P παρά οργανική ουσία. Ωστόσο, η αναλογία της συγκέντρωσης του προσροφημένου TOC προς αυτή του P ανά μονάδα μάζας του CaT-Z, είναι αξιοσημείωτη με ποσοστό 34.2% (0.37/1.08) για το πείραμα με το απόβλητο 50% OMW-1 και 68.7% (1.47/2.14) για το απόβλητο 50% OMW-2. Επομένως, οι υψηλές συγκεντρώσεις της ολικής αλκαλικότητας (2 g/L CaCO₃) και της οργανική ουσίας (> 3 g/L COD) στα δύο χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου φαίνεται να επηρέασαν αρνητικά την προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων, καταλαμβάνοντας θέσεις σύνδεσης (binding sites) στην επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z.

Η διαδοχική εκρόφηση έδειξε ότι ο φυτοδιαθέσιμος P (NaHCO₃-P) αποτελεί το κύριο κλάσμα του προσροφημένου P στον ζεόλιθο CaT-Z μετά την επαφή με τα αραιωμένα απόβλητα OMW-1 και OMW-2. Η προσρόφηση του P στην επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z με τη μορφή φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P), επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις SEM-EDS. Η ποιοτική χαρτογράφηση των χημικών στοιχείων με ακτίνες X (X-ray mapping) αποκάλυψε τη συνεμφάνιση του Ca και του P στη ζεολιθική μήτρα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2, ενώ οι επιτόπιες (in-situ) αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) έδειξαν την αύξηση των ποσοστών κ.β. του P₂O₅ και του K₂O. Οι αναλύσεις EPMA (αύξηση των ποσοστών κ.β. του K₂O και μείωση των ποσοστών του CaO και του MgO) υπέδειξαν επίσης την προσρόφηση ιόντων K⁺ από το απόβλητο, μέσω ανταλλαγής, κυρίως με ιόντα Ca²⁺ και λιγότερο με ιόντα Mg²⁺ του τροποποιημένου ζεόλιθου. Μετά την επαφή με τα δύο απόβλητα, τα φάσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR-ATR) έδειξαν μεταβολές στις λειτουργικές ομάδες του CaT-Z, οι οποίες σχετίζονται με την προσρόφηση ιόντων K⁺ και το σχηματισμό K₂CO₃ ως ισόμορφη φάση τύπου ασβεστίτη, υποδεικνύοντας την ανταλλαγή μεταξύ Ca²⁺ και K⁺ στις ανθρακικές ομάδες (ασβεστίτης και αραγωνίτης) του τροποποιημένου ζεόλιθου.

Από την παρούσα μελέτη προκύπτουν θετικά αποτελέσματα για την ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων σε φυτοδιαθέσιμη μορφή (NaHCO₃-P και ανταλλάξιμο K) από χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου. Απαιτείται ωστόσο περαιτέρω έρευνα με σκοπό την αύξηση της προσρόφησης του P και του K ή της ποσοστιαίας απομάκρυνσής τους από μη αραιωμένα απόβλητα ελαιοτριβείου, χρησιμοποιώντας άλλα προσροφητικά υλικά ή μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CaT-Z, αντίστοιχα. Σημαντική θα ήταν επίσης η διερεύνηση της χρήσης του εμπλουτισμένου με θρεπτικά στοιχεία ζεόλιθου CaT-Z ως εδαφοβελτιωτικό υλικό, καθώς και

της επίδρασής του στην ανάπτυξη των φυτών ή στην κίνηση των προσροφημένων στοιχείων στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους.

6. Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφόρου και αμμωνιακού αζώτου από χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα σε τροποποιημένο ζεόλιθο και ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη

Η αναερόβια χώνευση γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων παρουσιάζει σημαντικά οφέλη από την άποψη της βιώσιμης διαχείρισης στερεών αποβλητών και της κυκλικής βιοοικονομίας, με τελικά προϊόντα το βιοαέριο και ένα χωνεμένο υπόλειμμα (digestate), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό υλικό μετά τον διαχωρισμό του σε υγρό και στερεό κλάσμα (Akhlar et al., 2017; Battista et al., 2019). Εκτιμάται ότι 56 εκατομμύρια τόνοι χωνεμένων υπολειμμάτων, πλούσιων σε θρεπτικά στοιχεία (N, P, K), παράγονται ετησίως στην Ευρώπη από περίπου 17200 αναερόβιους χωνευτήρες (Battista & Bolzonella, 2019; Battista et al., 2019). Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη μονάδων παραγωγής βιοαερίου έχει παρουσιάσει σημαντική αύξηση παγκοσμίως, ιδίως σε Ευρώπη, ΗΠΑ και Κίνα (Akhlar et al., 2017; Battista et al., 2019).

Η ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων σε συμπυκνωμένη μορφή από τα παραπάνω απόβλητα περιλαμβάνεται στους στόχους του σχεδίου της κυκλικής οικονομίας και μπορεί να συμβάλλει στη μείωση της νιτρορύπανσης σε πολλές περιοχές της Ευρώπης, εξαιτίας της άμεσης διάθεσης των πλούσιων σε αμμωνιακό άζωτο χωνεμένων υπολειμμάτων σε εδάφη (Battista & Bolzonella, 2019). Η συγκέντρωση του ολικού αζώτου στα ακατέργαστα ή χωνεμένα κτηνοτροφικά απόβλητα αποτελεί παράγοντα περιορισμού για τη διάθεσή τους σε εδάφη, σύμφωνα με την Οδηγία 1991/676/ΕΟΚ «για την προστασία των υδάτων από την νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης». Από την άποψη της επαναχρησιμοποίησης του φωσφόρου (P) που ανακτάται από υγρά απόβλητα μέσω χημικής κατακρήμνισης ή προσρόφησης, το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται περισσότερο στις βιοδιαθέσιμες μορφές του εξαένυδρου εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), γνωστού ως στρουβίτη, και διαφόρων ενώσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P), και λιγότερο σε αυτές που ανακτώνται με τη μορφή φωσφορικού αργιλίου ή σιδήρου, καθώς αυτές οι ενώσεις θεωρούνται περισσότερο δυσδιάλυτες (Lei et al., 2018).

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι: (α) η εκτίμηση της πραγματικής προσροφητικής ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) και της ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη για φωσφορικά ανιόντα (PO_4-P) και αμμωνιακό άζωτο (NH_4-N) σε αναεροβίως χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα, (β) ο προσδιορισμός των κλασμάτων του προσροφημένου PO_4-P , και (γ) η διερεύνηση των μηχανισμών προσρόφησης των δύο θρεπτικών στοιχείων. Η

επίτευξη του πρώτου και δεύτερου σκοπού βασίστηκε σε δοκιμές εκρόφησης (τριών σταδίων για τον PO₄-P και ενός για το NH₄-N), ενώ για τον τρίτο σκοπό πραγματοποιήθηκαν επίσης αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR-ATR).

6.1. Πειραματική διαδικασία

6.1.1. Προσροφητικά υλικά

Η ιπτάμενη τέφρα (FA) συλλέχθηκε από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό (ΑΗΣ) της Καρδιάς στο λεκανοπέδιο της Πτολεμαΐδας. Το εν λόγω εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής, συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 1.2 GW, αποτελείται από τέσσερις μονάδες παραγωγής ατμού με καύση κονιοποιημένου λιγνίτη σε λέβητες (Kostakis, 2011). Στοιχειακές αναλύσεις της FA από την παραπάνω μονάδα, που πραγματοποιήθηκαν σε προγενέστερες μελέτες, αναφέρουν υψηλό ποσοστό CaO (> 30% κ.β.) (Kostakis, 2011; Tsitouridou & Georgiou, 1988; Vordonis et al., 1988). Το ποσοστό αυτό επιβεβαιώνεται στην παρούσα μέλετη από τον στοιχειακό προσδιορισμό του δείγματος της FA μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) (Πίνακας 6-1). Στα πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα μεγέθους ≤ 0.2 mm, μετά από κοσκίνιση του αρχικού υλικού, και τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μέγεθους 1.19-2 mm, όπως και στην πρώτη πειραματική εργασία της διατριβής (Κεφάλαιο 3) (Mitrogiannis et al., 2017). Στον Πίνακα 6-2 αναγράφεται η περιεκτικότητα των δύο προσροφητικών υλικών σε ιχνοστοιχεία. Η ανάλυση του τροποποιημένου ζεόλιθου είναι ίδια με αυτή στον Πίνακα 3-3.

Πίνακας 6-1. Περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας (FA) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε κύρια στοιχεία (οξειδία %κ.β.) σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF.

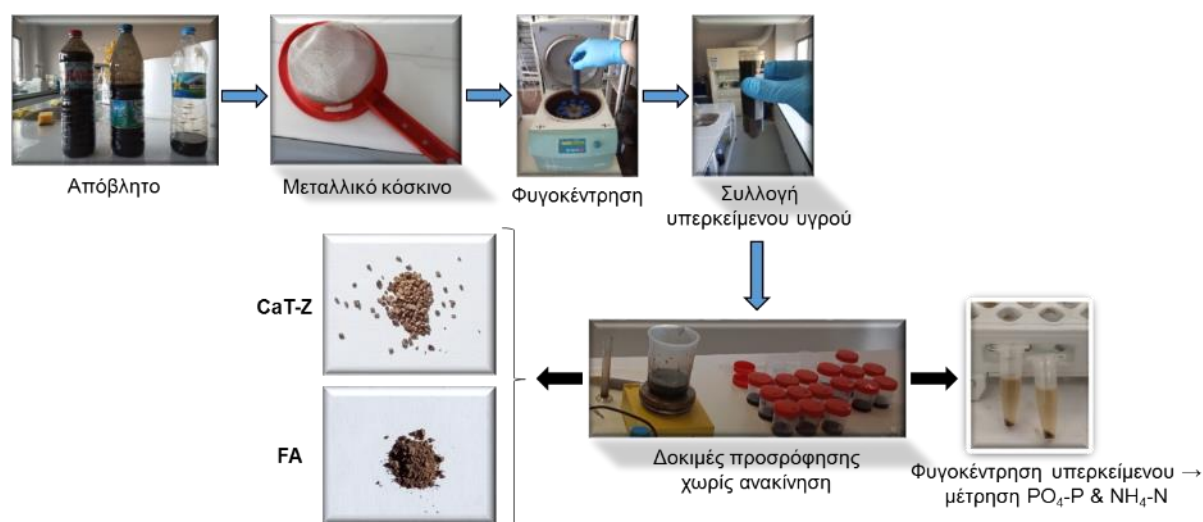
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
FA	17.6	0.42	5.96	4.26	0.04	2.67	31.9	0.16	0.56	0.24	63.8
CaT-Z	65.3	0.11	10.1	1.38	0.01	1.27	4.98	0.10	3.89	0.02	87.2

Πίνακας 6-2. Περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας (FA) και του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε ιχνοστοιχεία (ppm: μg/g) σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF.

Δείγμα	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Cs	Ba	Th	U
FA	162	321	20	233	42	68	27	354	142	nd	143	nd	34
CaT-Z	10	nd	nd	10	nd	31	24	425	97	33	255	39	nd

6.1.2. Χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα

Τρία διαφορετικά δείγματα εκροής από αναερόβιους χωνευτήρες γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση $PO_4\text{-P}$ και $NH_4\text{-N}$. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τριών χωνεμένων αποβλήτων ADWW (anaerobically digested wastewater), μετά από φυγοκέντρηση για 5 λεπτά σε ταχύτητα 4000 στροφές ανά λεπτό (rpm), και στη συνέχεια διήθηση μέσω χάρτινου ηθμού, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6-3**. Στο απόβλητο ADWW-2, λόγω της υψηλής πυκνότητάς του (ημι-στερεή κατάσταση), εφαρμόστηκε αρχικά διήθηση μέσω οικιακού, μεταλλικού κόσκινου και έπειτα φυγοκέντρηση σε πλαστικούς σωλήνες τύπου Falcon των 50 mL (**Εικόνα 6-1**).



Εικόνα 6-1. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας του γεωργοκτηνοτροφικού αποβλήτου ADWW-2 και των δοκιμών προσρόφησης $PO_4\text{-P}$ και $NH_4\text{-N}$ σε τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και ιπτάμενη τέφρα (FA).

Το απόβλητο ADWW-1 συλλέχθηκε τον Μάιο του 2019 από την ερευνητική μονάδα παραγωγής βιοαερίου Unterer Lindenhof (Eningen, Baden-Württemberg), η οποία λειτουργεί υπό την εποπτεία του Κρατικού Ινστιτούτου Γεωργικής Μηχανικής και Βιοενέργειας (State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy) του Πανεπιστημίου του Hohenheim στη Στουτγάρδη της Γερμανίας. Το δείγμα αποθηκεύτηκε σε θάλαμο ψύξης ($4\text{ }^\circ\text{C}$) στο παραπάνω ινστιτούτο, όπου έγιναν τα πειράματα προσρόφησης και οι χημικές αναλύσεις του αποβλήτου. Για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών μεγάλου μεγέθους, το απόβλητο πέρασε από μεταλλικό κόσκινο με ανοίγματα 0.25 mm. Η εκροή ADWW-2 συλλέχθηκε τον Μάρτιο του 2019 από τον αναερόβιο χωνευτήρα της γαλακτοβιομηχανίας SUTAS Dairy Company στην πόλη Türe, στην περιφέρεια της Σμύρνης

στην Τουρκία. Οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας και Βιοενέργειας (Environmental Biotechnology and Bioenergy Laboratory) του τμήματος Βιοχημικής Μηχανικής (Department of Bioengineering) στο Πανεπιστήμιο EGE της Σμύρνης. Η εκροή ADWW-3 συλλέχθηκε τον Οκτώβριο του 2019 από ελληνική μονάδα παραγωγής βιοαερίου, η οποία επεξεργάζεται αγροτο-βιομηχανικά απόβλητα. Το ελαφρώς όξινο pH (6.34) του αποβλήτου ADWW-3 (**Πίνακας 6-3**), σε αντίθεση με το αλκαλικό pH του ADWW-1 και του ADWW-2, οφείλεται μάλλον σε μικροβιακή δραστηριότητα κατά την δίμηνη αποθήκευση του δείγματος (1.5 L) σε θερμοκρασία δωματίου, στο εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του ΓΠΑ, μέχρι να χρησιμοποιηθεί στα πειράματα προσρόφησης.

Πίνακας 6-3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χωνεμένων αποβλήτων (ADWW) που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές προσρόφησης (n = 3).

Παράμετρος	Απόβλητο		
	ADWW-1	ADWW-2	ADWW-3
pH	8.15 ± 0.02	8.12 ± 0.08	6.34 ± 0.02
EC (mS/cm)	5.65 ± 0.01	41.9 ± 0.2	7.66 ± 0.01
PO ₄ -P (mg/L)	76.67 ± 3.72	204.87 ± 5.11	34.93 ± 0.27
NH ₄ -N (mg/L)	0.78 ± 0.01 ^α	5525 ± 35	169.28 ± 1.29
COD (g/L O ₂)	5.32 ^β	45.17 ± 1.54	4.66 ± 0.11
Total alkalinity (mg/L CaCO ₃)	2803 ± 14 ^γ	-	-
TS (wt%)	0.67 ± 0.00	4.26 ± 0.00	0.57 ± 0.00
VS (wt%)	0.40 ± 0.00	2.48 ± 0.00	0.31 ± 0.00
Na (mg/L)	-	1579.0 ± 51.7	402.2 ± 8.9
K (mg/L)	-	3122.6 ± 17.7	932.7 ± 11.4

^αΣυγκέντρωση σε g/kg, ^βn = 1, ^γn = 2.

6.1.3. Πειράματα προσρόφησης

Οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε κλειστά πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 100 mL (**Εικόνα 6-1**), χρησιμοποιώντας πάντα συγκέντρωση προσροφητικού υλικού 10 g/L. Τα πειράματα έγιναν σε τρεις επαναλήψεις χωρίς μηχανική ανακίνηση, αλλά σε ελεγχόμενη θερμοκρασία (T = 25 °C). Στο τέλος κάθε πειράματος, ο προσροφητής διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση υπολειμμάτων κάθε αποβλήτου, ξηράνθηκε στους 50-60 °C για 24 ώρες, και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για εκρόφηση PO₄-P και NH₄-N.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η προσρόφηση P (100 mg/L) και NH₄-N (100 mg/L) στους δύο γεωροφητές ως συνάρτηση του χρόνου, σε θερμοκρασία 25 °C και αρχικό

pH 7.0. Επίσης, η προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) της FA εξετάστηκε σε συγκεντρώσεις 50, 200, 400 και 500 mg P/L για χρόνο επαφής 7 ημέρες, προκειμένου να συγκριθεί με τις αντίστοιχες τιμές της προσροφητικής ικανότητας του CaT-Z στην ισορροπία, στο Κεφάλαιο 3 (Εικόνα 3-9δ). Η επίδραση της συγκέντρωσης των όξινων ανθρακικών ιόντων ως 0.0625, 0.125 και 0.250 mol/L NaHCO₃ στην προσροφητική ικανότητα των δύο υλικών μελετήθηκε σε διάλυμα 100 mg P/L για χρόνο επαφής 7 ημερών. Στα παραπάνω πειράματα χρησιμοποιήθηκε αναλογία 0.5 g CaT-Z ή FA σε 50 mL διαλύματος.

Τα πειράματα με το απόβλητο ADWW-1 πραγματοποιήθηκαν για χρόνο επαφής 1, 5 και 7 ημερών, χρησιμοποιώντας 0.6 g CaT-Z ή FA σε 60 mL αποβλήτου. Το πείραμα των 5 ημερών έγινε για να μελετηθεί η επίδραση των δύο προσροφητών στο ποσοστό απομάκρυνσης ($R\%$) του P από το απόβλητο συγκριτικά με τον μάρτυρα, και για να συγκριθεί η εκτιμώμενη προσροφητική ικανότητά (q_{ads}) τους. Το πείραμα προσρόφησης με το απόβλητο ADWW-2 είχε διάρκεια 7 ημέρες χρησιμοποιώντας αναλογία 0.5 g CaT-Z ή FA σε 50 mL αποβλήτου. Η προσρόφηση με το απόβλητο ADWW-3 εξετάστηκε για χρόνο επαφής 1 και 7 ημερών, σε συγκέντρωση 0.5 g προσροφητικού υλικού ανά 50 mL αποβλήτου. Η ποσοστιαία απομάκρυνση ($R\%$) του PO₄-P και του NH₄-N από την υγρή φάση και η προσροφητική ικανότητα κάθε υλικού (q_{ads} , mg/g) υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.4 και 2.5.

6.1.4. Δοκιμές εκρόφησης

Η εκρόφηση του PO₄-P έγινε σε τρία διαδοχικά στάδια όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2. Μετά από κάθε εκρόφηση, το προσροφητικό υλικό εκεκπλύθηκε μία φορά με απιονισμένο νερό, φυγοκεντρήθηκε (4000 στροφές το λεπτό για 5 λεπτά) και ξηράνθηκε στους 60 °C για 24 ώρες. Η εκρόφηση του NH₄-N έγινε χρησιμοποιώντας 0.1 g προσροφητή σε 10 mL διαλύματος 1 mol/L NaCl. Η εκροφημένη ποσότητα (q_{des}) PO₄-P και NH₄-N ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 2.18 (Κεφάλαιο 2).

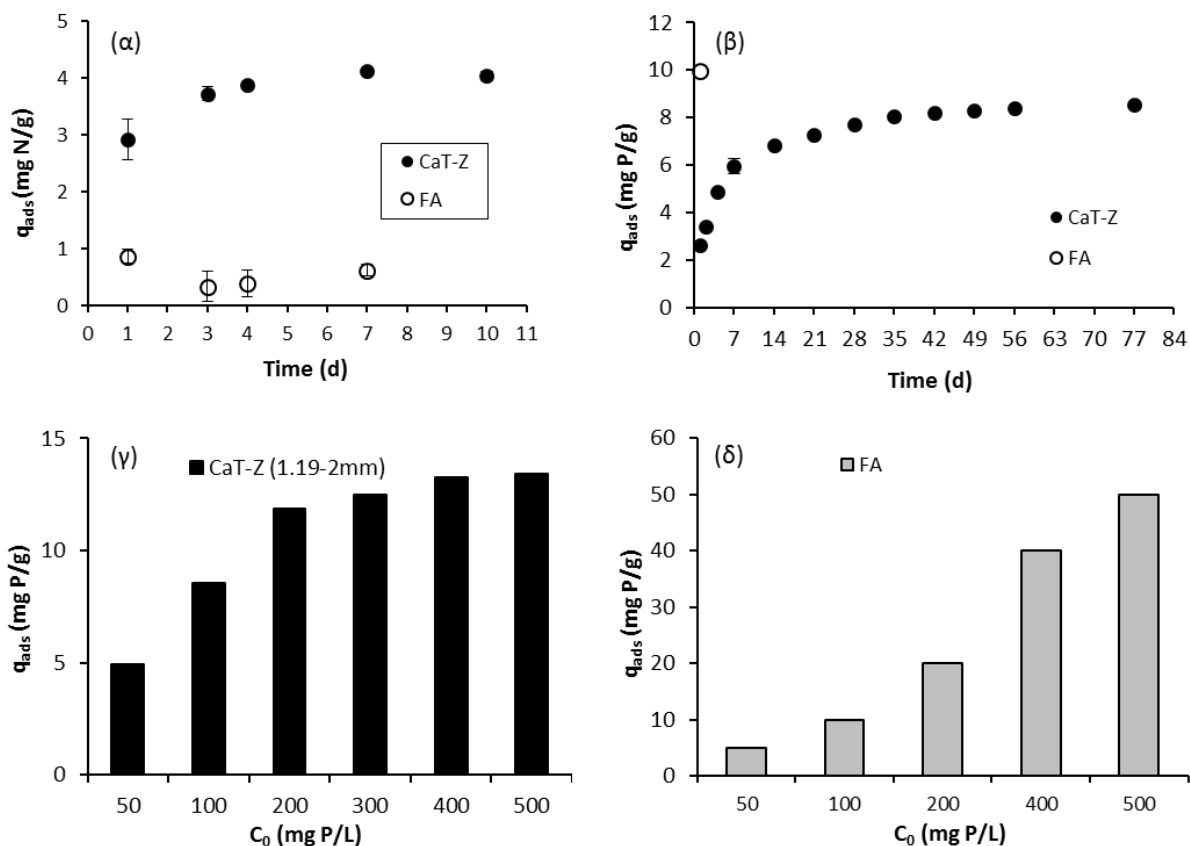
6.2. Αποτελέσματα και συζήτηση

6.2.1. Συγκριτική προσρόφηση NH₄-N και PO₄-P από υδατικά διαλύματα

Η κινητική της προσρόφησης σε διάλυμα NH₄Cl συγκέντρωσης 100 mg N/L έδειξε ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε πολύ περισσότερο NH₄-N από την ιπτάμενη τέφρα (FA) (Εικόνα 6-2α). Η ισορροπία της προσρόφησης του NH₄-N στον ζεόλιθο φαίνεται να

επιτεύχθηκε σε 7 ημέρες με προσροφητική ικανότητα 4.13 mg N/g, ενώ στην ιπτάμενη τέφρα μετά από μία ημέρα με 0.87 mg N/g (την έβδομη ημέρα η q_{ads} ανήλθε σε 0.62 mg N/g FA). Η διαφορά στην q_{ads} των δύο υλικών για αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) οφείλεται στην τετραπλάσια ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (46.4 meq/100 g) συγκριτικά με αυτήν της ιπτάμενης τέφρας (11.2 meq/100 g) (**Πίνακας 6-4**), όπως εκτιμήθηκε με τη μέθοδο 9081 για εκχύλιση με οξικό νάτριο και οξικό αμμώνιο διάρκειας 10 λεπτών κάθε φορά (USEPA, 1986). Η παραπάνω αναλογία στην ΙΑΚ των δύο υλικών (85.9 meq/100 g CaT-Z και 19.7 meq/100 g FA) επαληθεύτηκε, όταν η μέθοδος εφαρμόστηκε για εκχύλιση διάρκειας 24 ωρών σε κάθε βήμα.

Η εκχύλιση με διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 N σε pH 7.0 έδειξε, ότι η ιπτάμενη τέφρα περιέχει πολύ λιγότερα ανταλλάξιμα ιόντα Na^+ (0.6 meq/100 g) και K^+ (0.4 meq/100 g) σε σύγκριση με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (**Πίνακας 6-4**). Η πολύ μεγάλη συγκέντρωση ανταλλάξιμου και υδατοδιαλυτού Ca^{2+} (386.7 και 90.0 meq/100 g, αντίστοιχα) στην τέφρα (**Πίνακας 6-4**), οφείλεται στο γεγονός, ότι τόσο το $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ όσο και το απιονισμένο νερό μπορούν να εκροφήσουν σημαντικές ποσότητες ασβεστίου από ορυκτές φάσεις, όπως η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο ασβεστίτης (CaCO_3) και ο ανυδρίτης (CaSO_4), που ανιχνεύθηκαν στις αναλύσεις XRD της ιπτάμενης τέφρας στην παρούσα διατριβή (**Εικόνα 6-7β** και **7-8β**). Στην περίπτωση του τροποποιημένου ζεόλιθου, οι συγκεντρώσεις του υδατοδιαλυτού Ca^{2+} και Mg^{2+} ήταν πολύ χαμηλές (**Πίνακας 6-4**).



Εικόνα 6-2. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση (α) NH_4-N και (β) P από υδατικά διαλύματα στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και στην ιπτάμενη τέφρα (FA) ($C_0 = 100$ mg P/L ή 100 mg N/L, αρχικό pH = 7.0). Προσοροφητική ικανότητα (γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) για P μετά από 77 ημέρες, και (δ) της ιπτάμενης τέφρας (FA) για P μετά από 7 ημέρες, σε διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P.

Η υπερεκτίμηση του ανταλλάξιμου Ca^{2+} κατά την εκχύλιση με οξικό αμμώνιο σε ρυθμισμένο pH 7.0 έχει παρατηρηθεί σε αλκαλικά εδάφη λόγω διαλυτοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου (Bower et al., 1952; Normandin et al., 1998). Ας σημειωθεί επίσης, ότι η διαλυτότητα της γύψου είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του ασβεστίτη, ενώ και τα δύο υλικά χρησιμοποιούνται για τη μείωση της διαλυτότητας και της κινητικότητας του φωσφόρου σε όξινα εδάφη (Murphy & Stevens, 2010). Ο ασβεστίτης χρησιμοποιείται κυρίως για την αύξηση του pH όξινων εδαφών και τη μείωση της τοξικότητας του αργιλίου (Al^{3+}). Από την άλλη, το πλεονέκτημα της γύψου ως εδαφοβελτιωτικό υλικό, εξαιτίας της μεγαλύτερης διαλυτότητάς της, είναι ότι παρέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Ca^{2+} στο εδαφικό διάλυμα χωρίς ταυτόχρονη αύξηση του pH, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ακινητοποίηση του υδατοδιαλυτού P και ενίσχυση της σταθερότητας των εδαφικών συσσωματωμάτων (Murphy & Stevens, 2010).

Πίνακας 6-4. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων και υδατοδιαλυτών κατιόντων σε mg/100 g τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μεγέθους 1.19-2 mm και ιπτάμενης τέφρας (FA) μεγέθους μικρότερου των 0.2 mm.

Προσροφητής	ΙΑΚ	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Σύνολο κατιόντων
CaT-Z	46.4 ± 2.0	29.7 ± 1.5	6.0 ± 1.0	1.4 ± 0.1	21.7 ± 1.0	58.8
CaT-Z (H ₂ O) ^α	-	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.0	1.0 ± 0.0	2.4
FA	11.2 ± 0.5	386.7 ± 5.8	13.3 ± 5.8	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	14.3 ^β
FA (H ₂ O) ^α	-	90.0 ± 5.0	15.0 ± 5.0	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.0	105.5

^αΕκχύλιση κατιόντων με απιονισμένο νερό (EC = 2.8 μS/cm) για 30 min.

^βΣτο άθροισμα των ανταλλάξιμων κατιόντων της ιπτάμενης τέφρας δεν περιλαμβάνεται η υπερεκτιμημένη συγκέντρωση του Ca²⁺.

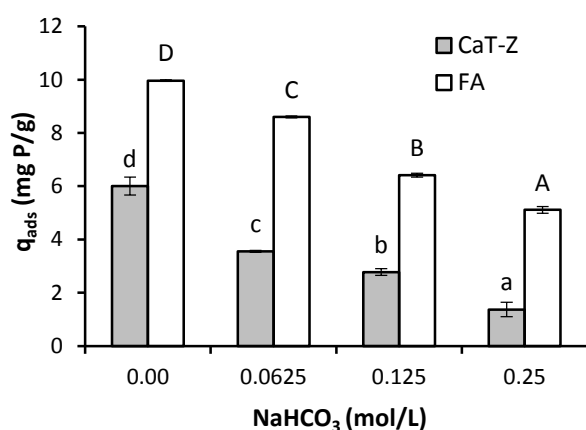
Σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF (**Πίνακας 6-1**), η ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ της Καρδιάς περιέχει πολύ μεγαλύτερο ποσοστό κ.β. οξειδίου του ασβεστίου (31.92% CaO) συγκριτικά με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (4.98%), λόγω των ορυκτών φάσεων του ασβεστίτη, του ανυδρίτη, της γύψου και της ασβέστου, που έχουν ανιχνευθεί σε προγενέστερες εργασίες (Kostakis, 2011; Vordonis et al., 1988) και στις αναλύσεις XRD της παρούσας εργασίας (**Εικόνα 6-7β** και **γ**). Ωστόσο, τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος προσρόφησης NH₄-N υποδηλώνουν ότι μόνο ένα πολύ μικρό μέρος του Ca²⁺ στις ορυκτές φάσεις της FA είναι σε ανταλλάξιμη μορφή, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό είναι είτε υδατοδιαλυτό (οδηγώντας σε κατακρήμνιση με τα φωσφορικά ανιόντα) είτε μη ανταλλάξιμο.

Στο διάλυμα των 100 mg P/L, η FA απομάκρυνε το 99.6% του P ($q_{ads} = 9.96$ mg P/g) σε διάστημα 24 ωρών (**Εικόνα 6-2β**) λόγω της παρουσίας των φάσεων του ασβεστίτη (CaCO₃) και της γύψου (CaSO₄·2H₂O) που ταυτοποιήθηκαν στις αναλύσεις XRD (**Εικόνα 6-7β**). Η προσρόφηση του P στον CaT-Z ανήλθε σε 5.96 mg P/g ($R\% = 59.6\%$) στις 7 ημέρες, ενώ συνέχισε να αυξάνει με αργό ρυθμό για εβδομάδες φτάνοντας τα 8.38 mg P/g στις 56 ημέρες και τα 8.56 mg P/g στις 77 ημέρες (**Εικόνα 6-2β**). Η αργή προσρόφηση του P στον CaT-Z οφείλεται σε περιορισμούς εσωτερικής διάχυσης λόγω της μεσοπορώδους δομής του προσροφητή (**Πίνακας 6-5**). Η ικανότητα της ασβεστούχας FA να απομακρύνει σχεδόν πλήρως (99-100%) τον P παρατηρήθηκε επίσης, μετά από 7 ημέρες, σε διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις 200, 400 και 500 mg P/L (**Εικόνα 6-2δ**), με αποτέλεσμα υπολειμματικές συγκεντρώσεις μικρότερες του 1 mg P/L και αύξηση της προσροφητικής ικανότητας (20-50 mg P/g) με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του P. Αντίθετα, η επιφάνεια του CaT-Z

φαίνεται να προσεγγίζει τον κορεσμό σε αρχικές συγκεντρώσεις > 300 mg P/L (**Εικόνα 6-2γ**), όπως είχε αναφερθεί στις υποενότητες 3.2.4 και 3.3.7 (**Εικόνα 3-9δ** και **3.15β**).

6.2.2. Επίδραση της συγκέντρωσης των όξινων ανθρακικών ιόντων

Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaHCO_3 , και επομένως των όξινων ανθρακικών ανιόντων (HCO_3^-), από μηδέν (μάρτυρας) σε 0.0625, 0.125 και 0.25 mol/L στο διάλυμα των 100 mg P/L, προκάλεσε σταδιακή και σημαντική μείωση της προσροφημένης ποσότητας του P από 6.01 σε 1.37 mg P/g CaT-Z και από 9.96 σε 5.11 mg P/g FA (**Εικόνα 6-3**). Η αρνητική επίδραση ήταν μικρότερη στην FA προφανώς λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε οξείδια του ασβεστίου (CaO) (**Πίνακας 6-1**), ιδιότητα που αυξάνει τη συγκέντρωση κορεσμού της επιφάνειας με σύμπλοκα ανθρακικού ασβεστίου (βλέπε ενίσχυση των κορυφών του ασβεστίτη στα φάσματα IR-ATR στην **Εικόνα 6-10**) έναντι του σχηματισμού συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα για τον CaT-Z στην **Εικόνα 6-3** είναι ίδια με αυτά που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3-17β** (Κεφάλαιο 3).



Εικόνα 6-3. Επίδραση της συγκέντρωσης των όξινων ανθρακικών ανιόντων (ως NaHCO_3) στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου (CaT-Z) και της ιπτάμενης τέφρας (FA) για P ($C_0 = 100$ mg P/L, χρόνος επαφής = 7 ημέρες). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.

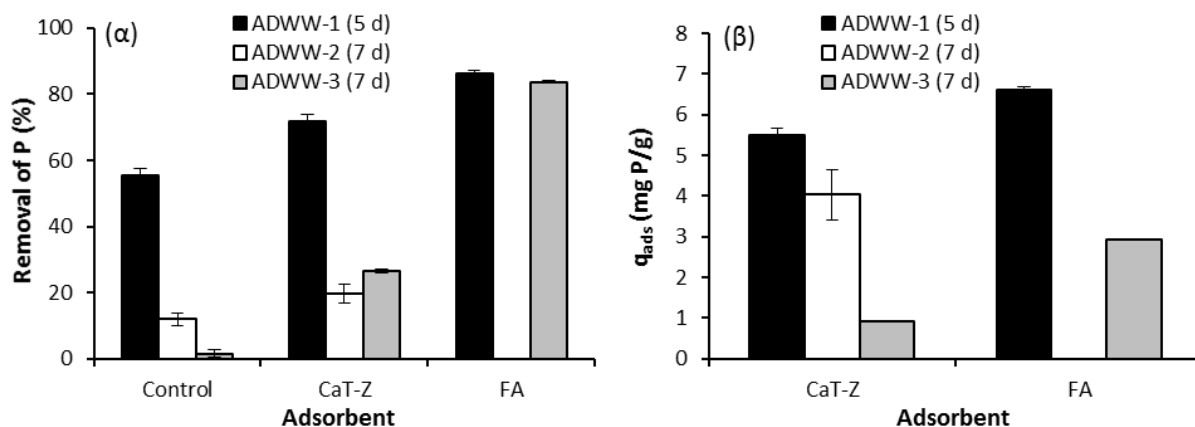
6.2.3. Απομάκρυνση του P από τα χωνεμένα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα

Η επίδραση της παρουσίας του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) και της τέφρας (FA) στην απομάκρυνση του P από το απόβλητο ADWW-1 ($C_0 = 76.67$ mg P/L) μελετήθηκε για χρόνο επαφής 5 ημερών. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6-4α**, 71.8% και 86.2% του αρχικού P

απομακρύνθηκε παρουσία του CaT-Z και της FA, αντίστοιχα, ενώ στον μάρτυρα (control) το ποσοστό απομάκρυνσης ανήλθε σε 55.3%. Στον μάρτυρα των πειραμάτων με τα απόβλητα ADWW-2 ($C_0 = 204.87$ mg P/L) και ADWW-3 ($C_0 = 34.93$ mg P/L) που πραγματοποιήθηκαν για χρόνο επαφής 7 ημερών, παρατηρήθηκε μικρότερη απομάκρυνση του P κατά 11.9% και 1.5%, αντίστοιχα (**Εικόνα 6-4α**), χωρίς να διαφαίνεται κάποια αύξουσα ή φθίνουσα τάση ως προς την αρχική συγκέντρωση του P (C_0). Περαιτέρω έρευνα απαιτείται για να μελετηθεί η επίδραση των χημικών χαρακτηριστικών κάθε αποβλήτου (COD, αλκαλικότητα, κολλοειδής οργανική ουσία κ.α.) και των πειραματικών συνθηκών (μηχανική ανάδευση του μείγματος αποβλήτου-προσοροφητή για αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας ή υπερδιήθηση του αποβλήτου για μείωση αιωρούμενων κολλοειδών σωματιδίων) στην προσρόφηση και απομάκρυνση του P.

Η παρατηρούμενη μείωση του P στον μάρτυρα συγκριτικά με τις μεταχειρίσεις των αποβλήτων που περιέχουν CaT-Z ή FA, υποδεικνύει το ενδεχόμενο υπερεκτίμησης της προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) κάθε υλικού και την εξαγωγή εσφαλμένων συμπερασμάτων για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης του P, εάν οι υπολογισμοί βασιστούν στην υπολειμματική συγκέντρωση (C_f) του P στην υγρή φάση και στην Εξίσωση 2.4 για τον υπολογισμό της q_{ads} . Σε αυτήν την περίπτωση, η διαδοχική ή απευθείας (σε ένα στάδιο) εκρόφηση του P από ένα προσροφητικό υλικό είναι ένας πολύ πιο αξιόπιστος τρόπος για την εκτίμηση της πραγματικής συγκέντρωσης του P στη στερεά φάση (q_{des}) και για τη σύγκριση των δύο προσροφητικών υλικών με βάση την εκροφητική τους ικανότητα.

Για λόγους σύγκρισης με τα αποτελέσματα της εκρόφησης του P (q_{des}) στην επόμενη ενότητα, η εκτιμώμενη q_{ads} των δύο υλικών παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6-4β**. Η q_{ads} του CaT-Z στα πειράματα με το απόβλητο ADWW-1, ADWW-2 και ADWW-3, εκτιμήθηκε σε 5.50, 4.04 και 0.93 mg P/g, αντίστοιχα, ενώ η εκτιμώμενη q_{ads} της FA στα πειράματα με το απόβλητο ADWW-1 και ADWW-3 σε 6.61 και 2.92 mg P/g, αντίστοιχα. Η q_{ads} της FA στο πείραμα με το απόβλητο ADWW-2 δεν εκτιμήθηκε, επειδή η υπολειμματική συγκέντρωση του P στο δείγμα δεν μετρήθηκε.



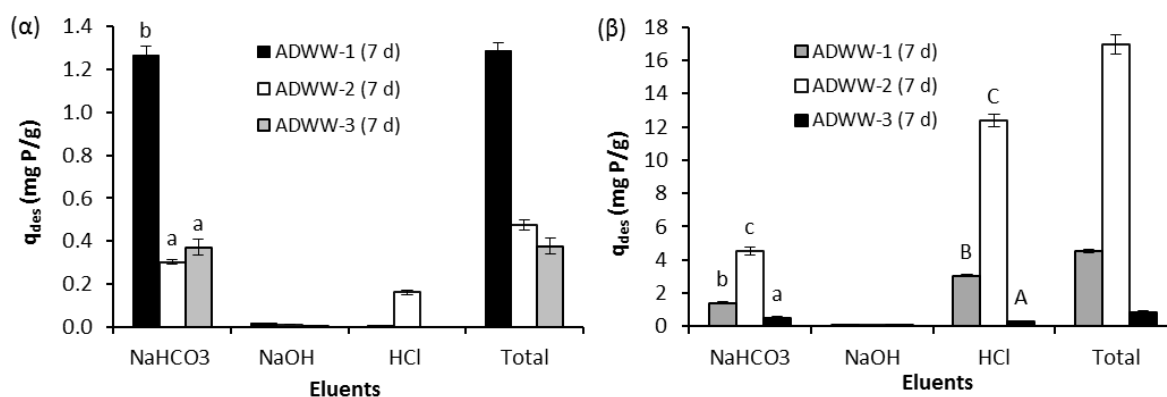
Εικόνα 6-4. (α) Ποσοστιαία απομάκρυνση του P από τα χωνεμένα απόβλητα ADWW-1, ADWW-2 και ADWW-3, απουσία (control) και παρουσία του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ή της ιπτάμενης τέφρας (FA). (β) Φαινομενική προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και της ιπτάμενης τέφρας για P στα τρία απόβλητα.

6.2.4. Εκρόφιση P από τον ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA)

Η ολική ποσότητα του P (Total P) που εκροφήθηκε από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (Εικόνα 6-5α) και την ιπτάμενη τέφρα (Εικόνα 6-5β) στα τρία στάδια εκχύλισης, δείχνει σαφώς ότι η FA προσρόφησε περισσότερο P από τον CaT-Z. Συγκεκριμένα, 4.51, 16.96 και 0.87 mg P/g FA (Εικόνα 6-5β) και 1.29, 0.48 και 0.38 mg P/g CaT-Z (Εικόνα 6-5α) εκροφήθηκαν συνολικά μετά τα πειράματα προσρόφησης με το απόβλητο ADWW-1, ADWW-2 και ADWW-3, αντίστοιχα. Η πολύ μεγαλύτερη q_{des} της FA, που παρατηρήθηκε μετά την επαφή της με το απόβλητο ADWW-2 (16.96 mg P/g), μπορεί να οφείλεται στην ταυτόχρονη κατακρήμνιση και προσρόφιση οργανικής ουσίας και P, καθώς η συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD = 45.17 g O₂/L) στο απόβλητο ADWW-2 υπερείχε κατά πολύ της συγκέντρωσης στα άλλα δύο απόβλητα (Πίνακας 6-3). Εδώ, πρέπει να ειπωθεί ότι οι παραπάνω τιμές της ολικής εκροφητικής ικανότητας (q_{des}) των δύο γεωυλικών είναι μικρότερες από τις τιμές της προσροφητικής ικανότητάς τους ($q_{des} < q_{ads}$) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 6-4β. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, επειδή η υπολειμματική συγκέντρωση του P στο πείραμα με την FA και το απόβλητο ADWW-2 δεν μετρήθηκε, δεν ήταν εφικτή η σύγκριση μεταξύ της q_{des} και της q_{ads} της FA.

Ο φυτοδιαθέσιμος P (NaHCO₃-P), που κυμάνθηκε μεταξύ 0.30 και 1.27 mg P/g, ήταν το κυρίαρχο προσροφημένο κλάσμα στον CaT-Z που προέκυψε από τα πειράματα με τα τρία απόβλητα (Εικόνα 6-5α). Αντίθετα, στην FA που ήρθε σε επαφή με τα απόβλητα ADWW-1 και ADWW-2, κυριάρχησε το κλάσμα Ca-P (HCl-P) με 3.04 και 12.39 mg P/g, αντίστοιχα

(**Εικόνα 6-5β**), ενώ στο δείγμα της FA μετά το πείραμα με το απόβλητο ADWW-3, το κλάσμα Ca-P (0.31 mg P/g) ήταν μικρότερο του κλάσματος NaHCO₃-P (0.51 mg P/g). Ωστόσο, η συνεισφορά του φυτοδιαθέσιμου NaHCO₃-P στην ολική εκροφητική ικανότητα των τριών δειγμάτων της FA ήταν σημαντική με 1.41, 4.54 και 0.51 mg P/g.

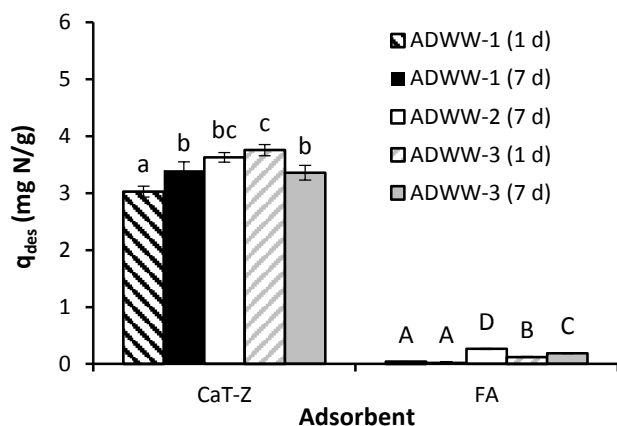


Εικόνα 6-5. Διαδοχική εκρόφηση του P από (α) τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και (β) την ιπτάμενη τέφρα (FA), που συλλέχθηκαν μετά τα πειράματα προσρόφησης στα τρία απόβλητα για χρόνο επαφής 7 ημερών (διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες, T = 25 °C). Οι διαφορετικοί λατινικοί χαρακτήρες υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στο ίδιο στάδιο εκρόφησης του P από τον CaT-Z ή την FA σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με έναν παράγοντα.

6.2.5. Εκρόφηση NH₄-N από τον CaT-Z και την FA

Οι δοκιμές εκρόφησης του NH₄-N με διάλυμα 1 mol/L NaCl, το οποίο εκχυλίζει τα αμμωνιακά ιόντα που προσροφήθηκαν μέσω ιοντο-ανταλλαγής, έδειξαν ότι και στα τρία απόβλητα ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε πολύ περισσότερο NH₄-N από την ιπτάμενη τέφρα (**Εικόνα 6-6**). Η διαφορά αυτή, όπως παρατηρήθηκε και στο διάλυμα των 100 mg N/L (**Εικόνα 6-2α**), οφείλεται στη μικρότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων της τέφρας σε σύγκριση με αυτή του ζεόλιθου. Συγκεκριμένα, η εκροφημένη ποσότητα (q_{des}) NH₄-N από τον CaT-Z, μετά από προσρόφηση διάρκειας 1 και 7 ημερών στο απόβλητο ADWW-1, ανήλθε σε 3.03 και 3.41 mg N/g, αντίστοιχα, ενώ από την FA (για 7 ημέρες προσρόφησης) εκροφήθηκαν μόνο 0.04 mg N/g (**Εικόνα 6-6**). Στα δείγματα των δύο υλικών που συλλέχθηκαν μετά από 7 ημέρες προσρόφησης στο απόβλητο ADWW-2, η εκροφητική ικανότητα ανήλθε σε 3.63 mg N/g CaT-Z και 0.26 mg N/g FA. Στην περίπτωση του αποβλήτου ADWW-3, η q_{des} ανήλθε σε 3.76 και 3.36 mg N/g CaT-Z για χρόνο προσρόφησης 1 και 7

ημερών, αντίστοιχα, ενώ η αντίστοιχη q_{des} της FA ήταν πολύ μικρότερη με 0.19 και 0.12 mg N/g (Εικόνα 6-6)

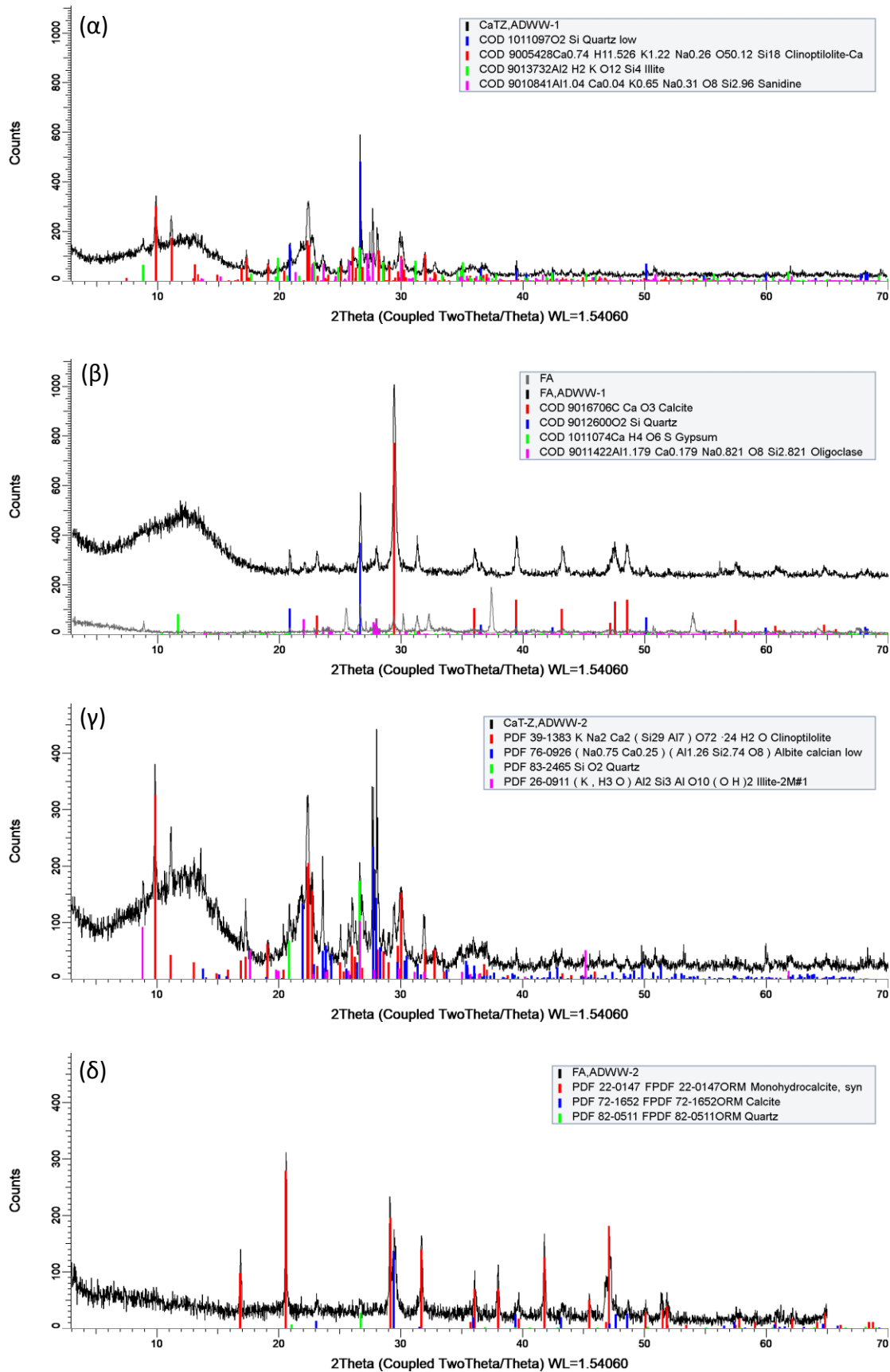


Εικόνα 6-6. Εκρόφιση $\text{NH}_4\text{-N}$ από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA), που συλλέχθηκαν μετά τα πειράματα προσρόφησης στα τρία απόβλητα για χρόνο επαφής 1 ή 7 ημερών. Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey για ανάλυση διακύμανσης με ένα παράγοντα, μεταξύ των μέσων όρων των συγκεντρώσεων του $\text{NH}_4\text{-N}$ που εκροφήθηκαν από τον CaT-Z ή την FA.

6.2.6. Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών

6.2.6.1. Αναλύσεις XRD

Τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) και της ιπτάμενης τέφρας (FA) μετά από την προσρόφιση στο απόβλητο ADWW-1 (**Εικόνα 6-7α** και **β**) και ADWW-2 (**Εικόνα 6-7γ** και **δ**), δεν έδειξαν κάποια ορυκτή φάση που να περιέχει φωσφορικό ανιόν ή αμμωνιακό άζωτο. Στο ακτινοδιάγραμμα του τροποποιημένου ζεόλιθου μετά την προσρόφιση στο απόβλητο ADWW-1, ανιχνεύθηκε χαλαζίας, κλινοπιλόλιθος, ιλλίτης και καλιούχος άστριος (**Εικόνα 6-7α**), ενώ στην ιπτάμενη τέφρα ασβεστίτης, χαλαζίας, γύψος και ολιγόκλαστο (ακτινοδιάγραμμα με μαύρο χρώμα στην **Εικόνα 6-7β**). Οι ίδιες φάσεις ταυτοποιήθηκαν και στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας πριν την προσρόφιση (ακτινοδιάγραμμα με γκριζό χρώμα στην **Εικόνα 6-7β**). Όσον αφορά τα ακτινοδιαγράμματα XRD των δύο προσροφητών, μετά την επαφή τους με το απόβλητο ADWW-2, στον τροποποιημένο ζεόλιθο ανιχνεύθηκαν κλινοπιλόλιθος, αλβίτης, χαλαζίας και ιλλίτης (**Εικόνα 6-7γ**), ενώ στην ιπτάμενη τέφρα μονοϋδρασβεστίτης, ασβεστίτης και χαλαζίας (**Εικόνα 6-7δ**).



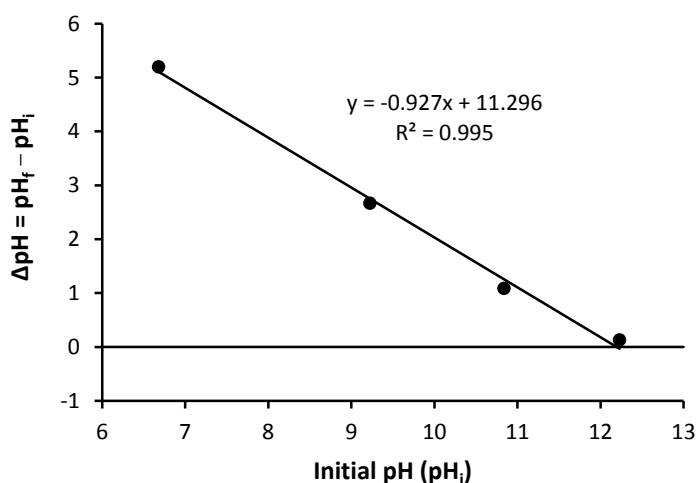
Εικόνα 6-7. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (α) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-1, (β) της ιπτάμενης τέφρας πριν (FA) και μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-1 (FA, ADWW-1), (γ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) μετά

την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-2, και (δ) της ιπτάμενης τέφρας (FA) μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-2 (χρόνος επαφής = 7 ημέρες).

6.2.6.2. Σημείο μηδενικού φόρτιου (pH_{pzc}) της ιπτάμενης τέφρας

Στα διαλύματα του NaCl, που περιείχαν ιπτάμενη τέφρα και είχαν ρυθμιστεί σε αρχικές τιμές pH 6.68, 9.22, 10.84 και 12.23, η τιμή του pH μετά από 24 ώρες ανακίνησης κυμάνθηκε μεταξύ 11.88 και 12.36, υποδεικνύοντας την αλκαλική φύση της ασβεστιτικής τέφρας. Σύμφωνα με την εξίσωση ($\Delta pH = a \cdot pH_i + b = -0.927 \cdot x + 11.296$) της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων (**Εικόνα 6-8**), που προέκυψε από την πολύ καλή ($R^2 = 0.995$) γραμμική συσχέτιση της διαφοράς $\Delta pH = pH_f - pH_i$ με τις αρχικές τιμές του pH_i , το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) της επιφάνειας της FA υπολογίζεται σε 12.19, όταν $\Delta pH = 0$. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, η παράλληλη ευθεία στον άξονα των τετμημένων (x), που διέρχεται από την τιμή $\Delta pH = 0$, τέμνει θεωρητικά την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων στο pH_{pzc} (**Εικόνα 6-8**). Από την άλλη πλευρά, στην υποενότητα 3.3.2.1 υπολογίστηκε ότι το pH_{pzc} του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μεγέθους 1.19-2 mm, είναι 9.98 (**Εικόνα 3-2α**).

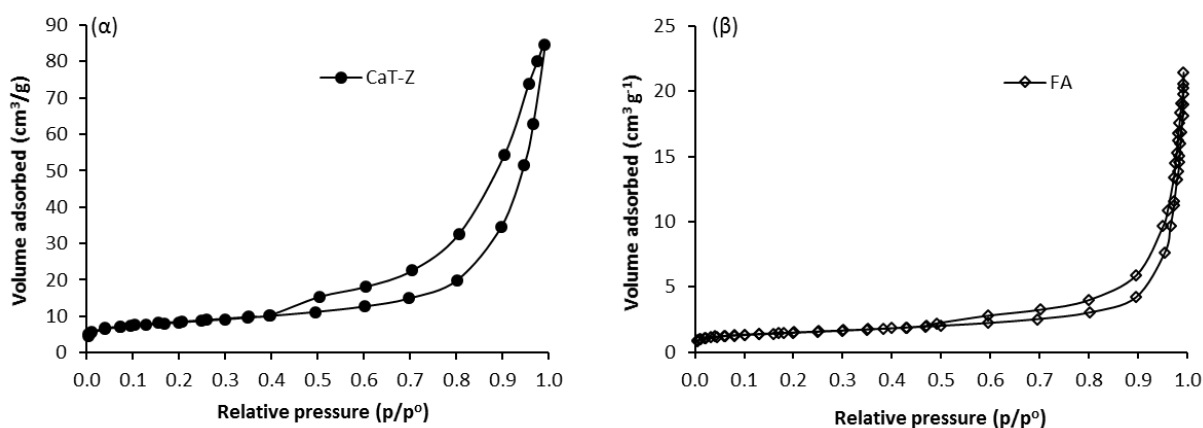
Η αλκαλική επιφάνεια των δύο υλικών παρατηρήθηκε και σε απιονισμένο νερό (2 g προσροφητή/40 mL νερού), όπου το τελικό pH μετά από 24 ώρες ανακίνησης ανήλθε σε 12.34 για την FA και σε 9.28 για τον CaT-Z.



Εικόνα 6-8. Εκτίμηση του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) της ιπτάμενης τέφρας (FA) σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (χρόνος επαφής = 24 ώρες).

6.2.6.3. Αναλύσεις ποροσιμετρίας αζώτου

Οι ισόθερμες προσρόφησης του αζώτου δείχνουν, ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) προσρόφησε τετραπλάσια ποσότητα N_2 ($84.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) σε σύγκριση με την υπτάμενη τέφρα ($21.4 \text{ cm}^3/\text{g}$) σε σχετική πίεση $p/p^0 > 0.99$ (Εικόνα 6-9α και β). Και στα δύο υλικά, τόσο ο βρόχος υστέρησης μεταξύ του κλάδου της προσρόφησης και της εκρόφησης του N_2 για μερικές πιέσεις περίπου 0.45-0.99, όσο και η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης (τύπος IV) υποδεικνύουν τη μεσοπορώδη δομή (2-50 nm) (Thommes et al., 2015). Σύμφωνα με τις μεθόδους υπολογισμού BET και BJH, ο ζεόλιθος CaT-Z παρουσιάζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET ($30 \text{ m}^2/\text{g}$), μεγαλύτερο ολικό όγκο πόρων ($0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$) και μικρότερη μέση διάμετρο πόρων (11.9 nm) από την υπτάμενη τέφρα ($5 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ and 33.2 nm) (Πίνακας 6-5). Η σύγκριση αυτή δείχνει ότι οι παραπάνω τρεις φυσικές ιδιότητες του CaT-Z και της FA δεν σχετίζονται με την τιμή της προσροφητικής ικανότητάς τους για P ή NH_4-N . Αντίθετα, ο καθοριστικός παράγοντας είναι η χημική και ορυκτολογική σύσταση των δύο υλικών. Συγκεκριμένα, η υπτάμενη τέφρα προσρόφησε πολύ περισσότερο P συγκριτικά με τον ζεόλιθο, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε οξείδιο του ασβεστίου (31.9% CaO κ.β., Πίνακας 6-1) και παρά τη μικρότερη ειδική επιφάνειά της. Από την άλλη, ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε περισσότερο NH_4-N λόγω μεγαλύτερης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων.



Εικόνα 6-9. Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N_2 για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την υπτάμενη τέφρα (FA) σε διαφορετικές μερικές πιέσεις.

Πίνακας 6-5. Αποτελέσματα αναλύσεων ποροσιμετρίας N₂ για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z: 1.19-2 mm) και την υπτάμενη τέφρα (FA: ≤ 0.2 mm) πριν από τα πειράματα προσρόφησης.

Προσροφητής	Προσροφημένος όγκος N ₂ (cm ³ /g)	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CaT-Z	84.6	30	0.13	11.9
FA	21.4	5	0.03	33.2

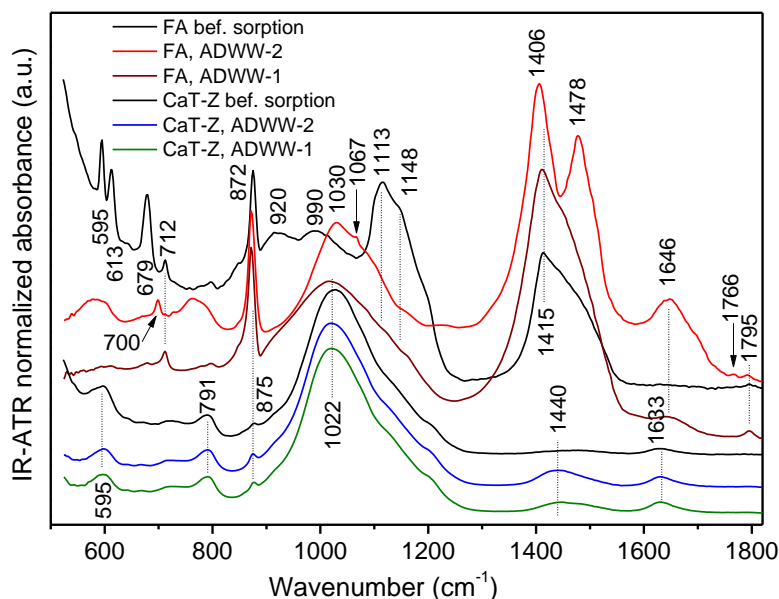
6.2.6.4. Αναλύσεις IR-ATR

Τα φάσματα IR-ATR του CaT-Z (μεγέθους 1.19-2 mm) πριν την προσρόφηση έχουν περιγραφεί στην πρώτη εργασία της διατριβής (Mitrogiannis et al., 2017). Η μείωση της συχνότητας της πυριτικής ζώνης από τους 1026 στους περίπου 1022 cm⁻¹ στον CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα ADWW-1 και ADWW-2 (**Εικόνα 6-10**) υποδηλώνει μια μείωση της συνεκτικότητας του υαλώδους δικτύου των πυριτικών τετραέδρων (SiO₄) στη ζεολιθική φάση του κλινοπτιλόλιθου. Σε αντίθεση με τα δείγματα του CaT-Z, που αναλύθηκαν στα Κεφάλαια 3-5, στο δείγμα του CaT-Z αυτού του κεφαλαίου δεν ανιχνεύεται αραγωνίτης, αλλά μόνο ίχνη ασβεστίτη όπως εξηγείται παρακάτω. Η ενίσχυση της κορυφής στους 1440 cm⁻¹ (πιο εμφανής στο δείγμα CaT-Z, ADWW-2) αποδίδεται στην ασύμμετρη εντός επιπέδου καμπτική δόνηση του αμμωνιακού κατιόντος (ν₄NH₄⁺) σε συμφωνία με τα πειράματα εκρόφησης, παρόλο που υπάρχει επικάλυψη με την κορυφή της ασύμμετρης εκτατικής δόνησης ν₃ του ασβεστίτη στους 1415 cm⁻¹. Επίσης παρατηρείται μία ασθενής διπλή ζώνη στους 2855 και 3060 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στην εκτατική δόνηση ν₃ των δεσμών N-H του NH₄⁺ (η φασματική περιοχή δεν παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6-10**). Ανάλογα αποτελέσματα για τον CaT-Z παρατηρήθηκαν στη δεύτερη εργασία (Κεφάλαιο 4) της διατριβής (Mitrogiannis et al., 2018).

Στο φάσμα της FA πριν την προσρόφηση, οι στενές κορυφές στους 595, 613 και 679 cm⁻¹ (ν₄, τριπλά εκφυλισμένη δόνηση ασύμμετρης κάμψης των ιόντων SO₄²⁻) μαζί με την ισχυρή ζώνη στους 1113 cm⁻¹ και τους δύο ώμους στους 1148 cm⁻¹ και περίπου 1200 cm⁻¹ (ν₃, τριπλά εκφυλισμένη δόνηση ασύμμετρης έκτασης των SO₄²⁻), αποδίδονται στην παρουσία της γύψου (CaSO₄·2H₂O) (βλέπε ανάλυση XRD στην **Εικόνα 6-7β**), με θέση κρυσταλλικής συμμετρίας χαμηλότερη της τετραεδρικής του ελεύθερου ανιόντος SO₄²⁻, και πιθανή παρουσία και άλλων κατιόντων εκτός του Ca, όπως K ή Na. Οι χαμηλότερης έντασης κορυφές στους 921 cm⁻¹ και 997 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε μερικώς αμορφοποιημένες πυριτικές

φάσεις χαμηλότερης συνεκτικότητας (που περιέχουν τετράεδρα SiO_4 με ένα ή δύο γεφυρωτικά οξυγόνα). Η παρουσία του ασβεστίτη στην FA είναι εμφανής με τις δονήσεις του CO_3^{2-} στους 1415 cm^{-1} (ν_3), 875 cm^{-1} (ν_2) και 712 cm^{-1} (ν_4) (**Εικόνα 6-10**). Στα φάσματα της FA μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-1 και ADWW-2, παρατηρείται σημαντική ενίσχυση των ασβεστιτικών κορυφών ν_3 και ν_2 (σε σχέση με την ένταση της ζώνης με κέντρο περίπου τους 1000 cm^{-1}) και πρακτική εξάλειψη των κορυφών των δονήσεων ν_4 και ν_3 των θειϊκών ανιόντων. Η συμπεριφορά της FA μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-2 είναι εμφανώς διαφορετική από εκείνη στο ADWW-1. Ο διαχωρισμός της ασβεστιτικής ζώνης ν_3 σε δύο κορυφές, στους 1406 και 1478 cm^{-1} , και η εμφάνιση των κορυφών στους 700 cm^{-1} (ν_4), 1067 cm^{-1} (δόνηση ν_1 , τυπικά ενεργή μόνο κατά Raman) και της διπλής κορυφής στους 1766 και 1792 cm^{-1} (δόνηση $\nu_1+\nu_4$), μπορούν να αποδοθούν σε συνύπαρξη άμορφου/νανοκρυσταλλικού ασβεστίτη (CaCO_3) και φάσεων K_2CO_3 ή KHCO_3 , λόγω αυξημένης συγκέντρωσης καλίου στο απόβλητο ADWW-2 (**Πίνακας 6-3**).

Η φασματική υπογραφή για την προσρόφηση του ορθοφωσφορικού ανιόντος είναι δύο κορυφές που αντιστοιχούν στις ασύμμετρες εκτατικές (ν_3) και καμπτικές (ν_4) δονήσεις των οξυγόνων των τετράεδρων του PO_4^{3-} , οι οποίες αναμένονται στους περίπου $960-1000 \text{ cm}^{-1}$ και $550-570 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα (Mitrogiannis et al., 2018). Έτσι, στην περίπτωση της FA μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADWW-2, που παρουσίασε σημαντικά αυξημένη εκρόφηση (περίπου 17 mg P/g) σε σχέση με τα απόβλητα ADWW-1 (4.51 mg P/g) και ADWW-3 (0.87 mg P/g), η εμφάνιση της ζώνης στους 580 cm^{-1} (ασύμμετρη καμπτική δόνηση ν_4) θα μπορούσε να αποδοθεί στην προσρόφηση PO_4^{3-} (η ισχυρότερη κορυφή της ασύμμετρης εκτατικής δόνησης ν_3 επικαλύπτεται από τις πυριτικές φάσεις στην περιοχή $950-1100 \text{ cm}^{-1}$).



Εικόνα 6-10. Φάσματα IR-ATR για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και την ιπτάμενη τέφρα (FA) πριν και μετά την προσρόφηση στα χωνεμένα απόβλητα ADWW-1 και ADWW-2. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της περιοχής $950-1050\text{ cm}^{-1}$.

6.3. Συμπεράσματα πειράματος

Οι δοκιμές εκρόφησης του $\text{PO}_4\text{-P}$ και του $\text{NH}_4\text{-N}$ ανέδειξαν διαφορές: α) στην προσροφητική ικανότητα των δύο γεωλυικών (CaT-Z, FA) για $\text{PO}_4\text{-P}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$, και β) στη χημική μορφή του προσροφημένου P. Σύμφωνα με την ολική ποσότητα P που εκροφήθηκε στα τρία στάδια εκχύλισης (q_{des}), η ιπτάμενη τέφρα προσρόφησε πολύ περισσότερο P από τα χωνεμένα απόβλητα σε σύγκριση με τον τροποποιημένο ζεόλιθο, λόγω της ορυκτολογικής της σύστασης (ανίχνευση των κρυσταλλικών φάσεων της γύψου και του ασβεστίτη στις αναλύσεις XRD) και της υψηλής περιεκτικότητας σε υδατοδιαλυτό ασβέστιο, που ευνοεί την κατακρήμνιση φάσεων Ca-P. Το κυρίαρχο κλάσμα του P στην ιπτάμενη τέφρα (FA) ήταν ο ισχυρά προσροφημένος P με τη μορφή του φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) που εκροφήθηκε με υδροχλωρικό οξύ (HCl-P), ενώ στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) επικράτησε ο ασθενώς προσροφημένος και φυτοδιαθέσιμος P κατά Olsen ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$). Από την άλλη, ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε περισσότερο ανταλλάξιμο $\text{NH}_4\text{-N}$ συγκριτικά με την τέφρα, λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του πρώτου. Η παρουσία του αμμωνιακού ιόντος στον τροποποιημένο ζεόλιθο, μετά τη διεργασία της προσρόφησης στα χωνεμένα απόβλητα, ανιχνεύθηκε στα υπέρυθρα φάσματα IR-ATR και συγκεκριμένα στους 1440 , 2855 και 3060 cm^{-1} .

7. Προσρόφηση φωσφόρου και καλίου από χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου σε τροποποιημένο ζεόλιθο, ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη και ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα τρία προηγούμενα κεφάλαια της διατριβής (4, 5 και 6) έδειξαν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μπορεί να προσροφήσει ταυτόχρονα ανιόντα ($\text{PO}_4\text{-P}$) και κατιόντα (K^+ ή NH_4^+) από ελαφρώς όξινα (νωπά ούρα) ή αλκαλικά απόβλητα (χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου και κτηνοτροφίας), είτε σε διάφορες αναλογίες αραιώσης κατ' όγκο με απιονισμένο νερό (Κεφάλαιο 4 και 5) είτε χωρίς αραιώση (Κεφάλαιο 6). Ως περαιτέρω έρευνα, στο παρόν κεφάλαιο συγκρίνεται η προσρόφηση $\text{PO}_4\text{-P}$ και K από μη αραιωμένο, χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (anaerobically digested olive mill wastewater: ADOMW) σε τρία ορυκτά υλικά που περιέχουν ασβέστιο (Ca) στην επιφάνειά τους. Ο πρωταρχικός σκοπός της εργασίας είναι η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του τροποποιημένου φυσικού ζεόλιθου (CaT-Z), της ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη και της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) για P σε υδατικά διαλύματα και χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Ο δεύτερος σκοπός είναι η συγκριτική μελέτη της κλασμάτωσης του P που προσροφήθηκε από το απόβλητο στα τρία υλικά. Ο προσδιορισμός της ολικής εκροφητικής ικανότητας για P χρησιμοποιήθηκε επίσης για να εκτιμηθεί η πραγματική προσροφητική ικανότητα κάθε υλικού ώστε να διακριθεί από οποιαδήποτε απομάκρυνση του P μέσω κατακρήμνισης στην υγρή φάση ή προσρόφησης στην οργανική ύλη του αποβλήτου. Αυτή η προσέγγιση εξετάζεται σπάνια σε μελέτες προσρόφησης φωσφορικών ανιόντων από πραγματικά υγρά απόβλητα (Larsen et al., 2021b; Mitrogiannis et al., 2018). Ο τρίτος σκοπός αφορά την εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας κάθε γεωροφητή για ανταλλάξιμο κάλιο (K), που αποτελεί το κυρίαρχο κατιόν στα απόβλητα ελαιοτριβείου (Moraetis et al., 2011), με βάση τα δεδομένα των δοκιμών προσρόφησης και εκρόφησης.

7.1. Πειραματική διαδικασία

7.1.1. Προσροφητικά υλικά

Στα πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μεγέθους 0.5-1.19 mm, ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (zeolitic fly ash, ZFA: ≤ 0.2 mm) και ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα (FA: ≤ 0.2 mm) λιγνίτη, ίδια με αυτήν της προηγούμενης μελέτης (Κεφάλαιο 6).

7.1.2. Αναερόβιας χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW)

Το ακατέργαστο απόβλητο (OMW) συλλέχθηκε από τριφασικό ελαιοτριβείο της Κέρκυρας. Η αναερόβια χώνευση έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (ΕΒΙΜΗΤΕΠ) του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, μετά από φυγοκέντρηση και αραίωση του αποβλήτου με νερό δικτύου (Tsigkou et al., 2019). Η διεργασία πραγματοποιήθηκε σε μεσόφιλες συνθήκες (37 °C) και υδραυλικό χρόνο παραμονής 10 ημερών χρησιμοποιώντας έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα αναερόβιας κλίνης ιλύος ανοδικής ροής (up-flow anaerobic sludge blanket, UASB).

Τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν στο ΓΠΑ με δείγμα όγκου 1.5 L από το αναερόβιας χωνεμένο απόβλητο (ADOMW). Αρχικά, το χωνεμένο απόβλητο φυγοκεντρήθηκε για 5 λεπτά στις 4000 στροφές το λεπτό (rpm) χρησιμοποιώντας κωνικούς σωλήνες τύπου Falcon των 50 mL και στη συνέχεια διηθήθηκε μέσω ηθμού κυτταρίνης, διαμέτρου 240 mm και ανοίγματος πόρων 5-13 μm (LLG-Qualitative filter paper). Η διήθηση πραγματοποιήθηκε σε χοάνη Buchner υπό κενό και το διήθημα συλλέχθηκε σε πλαστική φιάλη χωρητικότητας 1.5 L.

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 7-1**, το pH του αποβλήτου ADOMW είναι ελαφρώς αλκαλικό (8.16) όπως έχει αναφερθεί και σε προγενέστερη μελέτη (Tampio et al., 2016), παρόλο που τα μη επεξεργασμένα απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται πάντα από όξινες τιμές pH (Tsigkou et al., 2019; Vanouraki et al., 2020b). Η αύξηση του pH είναι αναμενόμενη καθώς η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης ευνοείται σε τιμές pH 6.8-7.2, ενώ μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε εύρος τιμών 6.8-8.0 (Flores-Mendoza et al., 2020). Οι φαινολικές ενώσεις εξακολουθούν να υπάρχουν στο χωνεμένο απόβλητο καθώς θεωρούνται ανασταλτικός παράγοντας των αναερόβιων διεργασιών λόγω τοξικής επίδρασης στους μικροοργανισμούς, οι οποίοι σπάνια τις μεταβολίζουν πλήρως (Schroyen et al., 2018). Το κάλιο είναι και πάλι κυρίαρχο κατιόν (1968 mg/L) σε σύγκριση με το νάτριο (796 mg/L), όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Mohawesh et al., 2019; Moraetis et al., 2011). Τα ελαφριά κατιόντα όπως το K^+ και το Na^+ δεν καταναλώνονται από αναερόβιους μικροοργανισμούς, ωστόσο η παρουσία τους σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι σημαντική για τη μικροβιακή ανάπτυξη και την ώσμωση των κυτταρικών μεμβρανών (Chen et al., 2008). Ο φώσφορος και το αμμωνιακό άζωτο παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα, παρόμοια με αυτά μη

επεξεργασμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου (Mohawesh et al., 2019). Τέλος, το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) αποτελείται από οξικό ($C_2H_4O_2$) και προπιονικό οξύ ($C_3H_6O_2$).

Πίνακας 7-1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του χωνεμένου αποβλήτου ADOMW μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση.

Παράμετρος	ADOMW (n = 3)
pH	8.16 ± 0.01
EC (mS/cm)	7.24 ± 0.03
Total alkalinity (g/L CaCO ₃)	3.10 ± 0.10
PO ₄ -P (mg/L)	72.38 ± 0.75
NH ₄ -N (mg/L)	14.00 ± 0.40
Na (mg/L)	796.4 ± 3.1
K (mg/L)	1968.7 ± 9.92
Total solids (g/kg)	13.25 ± 0.21 (n = 2)
Volatile solids (g/kg)	8.09 ± 0.28 (n = 2)
Dissolved COD (g/L)	6.35 ± 0.09
Total phenols (g/L) ^α	2.03 ± 0.17
Dissolved carbohydrates (g/L) ^α	1.05 ± 0.07
Volatile fatty acids (g/L)	1.71 ± 0.30

^α Οι υδατάνθρακες και οι ολικές φαινόλες μετρήθηκαν ως ισοδύναμο γλυκόζης και συριγγικού οξέος (syringic acid), αντίστοιχα.

7.1.3. Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης με το απόβλητο ADOMW και το υδατικό διάλυμα των φωσφορικών διεξήχθησαν σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 100 mL (διεργασία διαλείποντος έργου), χωρίς μηχανική ανάδευση και συγκέντρωση προσροφητικού υλικού 10 g/L. Όλες οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις (n = 3). Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του P από υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 100 mg P/L στα τρία προσροφητικά υλικά, σε θερμοκρασία 25 °C, και συγκέντρωση 0.5 g προσροφητή ανά 50 mL διαλύματος. Το αρχικό pH των διαλυμάτων, που παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό και KH₂PO₄, ρυθμίστηκε σε τιμές μεταξύ 7.00 και 7.05. Δείγματα από το υπερκείμενο διάλυμα

συλλέχθηκαν τις πρώτες 1, 2, 4 και 7 ημέρες, και εν συνεχεία κάθε 7 ημέρες έως της 49η ημέρα (7 εβδομάδες) του πειράματος.

Στη δεύτερη σειρά πειράματων, μελετήθηκε η προσρόφηση του P από διάλυμα 100 mg P/L και το απόβλητο ADOMW ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για χρόνο επαφής 7 ημερών και συγκέντρωση 0.2 g προσροφητή ανά 20 mL υγρής φάσης. Για το σκοπό αυτό, τα μείγματα τοποθετήθηκαν σε δύο θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας που λειτουργούσαν στους 25.0 ± 0.5 και 35.0 ± 1.0 °C, αντίστοιχα, καθώς και σε ψυγείο (8.0 ± 1.0 °C). Επιπλέον, στους 25 °C χρησιμοποιήθηκαν 20 mL αποβλήτου ADOMW ως μάρτυρας.

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε, για μεγαλύτερη διάρκεια, η κινητική της προσρόφησης του P από διαλύματα συγκέντρωσης 50-500 mg P/L και 100-600 mg P/L στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και στην ζεολιθική τέφρα (ZFA), αντίστοιχα. Στην περίπτωση της ZFA, δείγματα ελήφθησαν μετά από 1, 2, 4, 7, 14, 21, 28 και 35 ημέρες, ενώ στα 100 mg P/L η τελευταία δειγματοληψία έγινε την 42^η ημέρα. Στην περίπτωση του CaT-Z, δείγματα ελήφθησαν μέχρι την 77η ημέρα της διεργασίας. Η προσροφητική ικανότητα της ιπτάμενης τέφρας (FA) σε συγκεντρώσεις 50, 200, 400 και 500 mg P/L παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (**Εικόνα 6-2δ**). Στα παραπάνω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 0.5 g CaT-Z, ZFA ή FA ανά 50 mL διαλύματος με αρχικό pH 7.0, σε θερμοκρασία 25 °C. Οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Sips (Langmuir-Freundlich) εφαρμόστηκαν μόνο στα πειραματικά δεδομένα (C_e και q_e) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) και της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA).

Η εκρόφηση και κλασμάτωση του P μελετήθηκαν σε δείγματα των CaT-Z, FA και ZFA, που ελήφθησαν μετά το πείραμα προσρόφησης στο απόβλητο ADOMW, για χρόνο επαφής 14 ημερών, στους 25 °C, χρησιμοποιώντας 1 g προσροφητή ανά 100 mL αποβλήτου. Ο συγκεκριμένος χρόνος επαφής επιλέχθηκε με βάση το πείραμα στο υδατικό διάλυμα των 100 mg P/L. Ως μάρτυρας χρησιμοποιήθηκαν 20 mL αποβλήτου εις τριπλούν.

Στο τέλος κάθε πειράματος, δείγμα από το υπερκείμενο υγρό διηθήθηκε μέσω χάρτινου ηθμού με μέγεθος πόρων 5-13 μm (LLG-Qualitative filter paper) και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε για 5 λεπτά στις 4000 στροφές το λεπτό, προκειμένου να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις P και K. Η ποσοστιαία απομάκρυνση ($R\%$) του P και του K από την υγρή φάση σε συγκεκριμένο χρόνο επαφής και η προσροφητική ικανότητα κάθε υλικού (q_{ads} , mg/g) υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.4 και 2.5.

7.1.4. Δοκιμές εκρόφησης και κλασμάτωσης

Η διαδοχική εκρόφηση του P εφαρμόστηκε στα τρία υλικά μετά από 14 ημέρες προσρόφησης στο απόβλητο ADOMW. Μετά από κάθε στάδιο εκρόφησης, διάρκειας 24 ωρών, τα προσροφητικά υλικά διαχωρίστηκαν από το διάλυμα με φυγοκέντρηση για 5 λεπτά στις 4000 στροφές το λεπτό, στη συνέχεια εκπλύθηκαν μία φορά με απιονισμένο νερό, φυγοκεντρήθηκαν και τοποθετήθηκαν προς ξήρανση στους 60 °C για 24 ώρες. Οι εκροφήσεις πραγματοποιήθηκαν χωρίς μηχανική ανάδευση χρησιμοποιώντας πάντα συγκέντρωση 10 g προσροφητή ανά λίτρο διαλύματος. Συγκεκριμένα, οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν από το πρώτο έως το τρίτο βήμα ήταν 0.30/30, 0.25/25 και 0.20/20 g/mL, αντίστοιχα, με σκοπό πιο αξιόπιστα αποτελέσματα λόγω της μικρής απώλειας λεπτόκοκκων σωματιδίων της FA και της ZFA μετά την απόρριψη του υπερκείμενου υγρού μεταξύ των βημάτων εκρόφησης.

Για την εκρόφηση του P, πραγματοποιήθηκαν δύο επιπλέον δοκιμές εις τριπλούν για 24 ώρες χρησιμοποιώντας: (α) 50 mg προσροφητικού υλικού ανά 5 mL απιονισμένου νερού προκειμένου να ανιχνευθεί ο υδατοδιαλυτός P (H₂O-P) (Lemming et al., 2017) και (β) 100 mg προσροφητικού υλικού ανά 10 mL αραιωμένου οξικού οξέος (25% CH₃COOH v/v).

Η ταυτόχρονη εκρόφηση του ανταλλάξιμου K και του NH₄-N έγινε τοποθετώντας 100 mg προσροφητή σε 10 mL NaCl (1 mol/L) για 24 ώρες (Wan et al., 2017; Zhang et al., 2011). Στην ίδια συγκέντρωση πραγματοποιήθηκε και η εκρόφηση του K από κάθε υλικό πριν την προσρόφηση, ώστε να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις υποβάθρου (background K). Με τον ίδιο τρόπο, τα ανταλλάξιμα ιόντα Na⁺ και K⁺ (εκφρασμένα ως meq/g) των τριών υλικών μετρήθηκαν μετά από εκχύλιση 24 ωρών σε οξικό αμμώνιο (1 N CH₃COONH₄) (Bower et al., 1952).

Η ικανότητα εκρόφησης q_{des} (mg/g) για P, K ή NH₄-N, μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση του υπερκείμενου υγρού, υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 2.18 (Κεφάλαιο 2).

7.2. Αποτελέσματα και συζήτηση

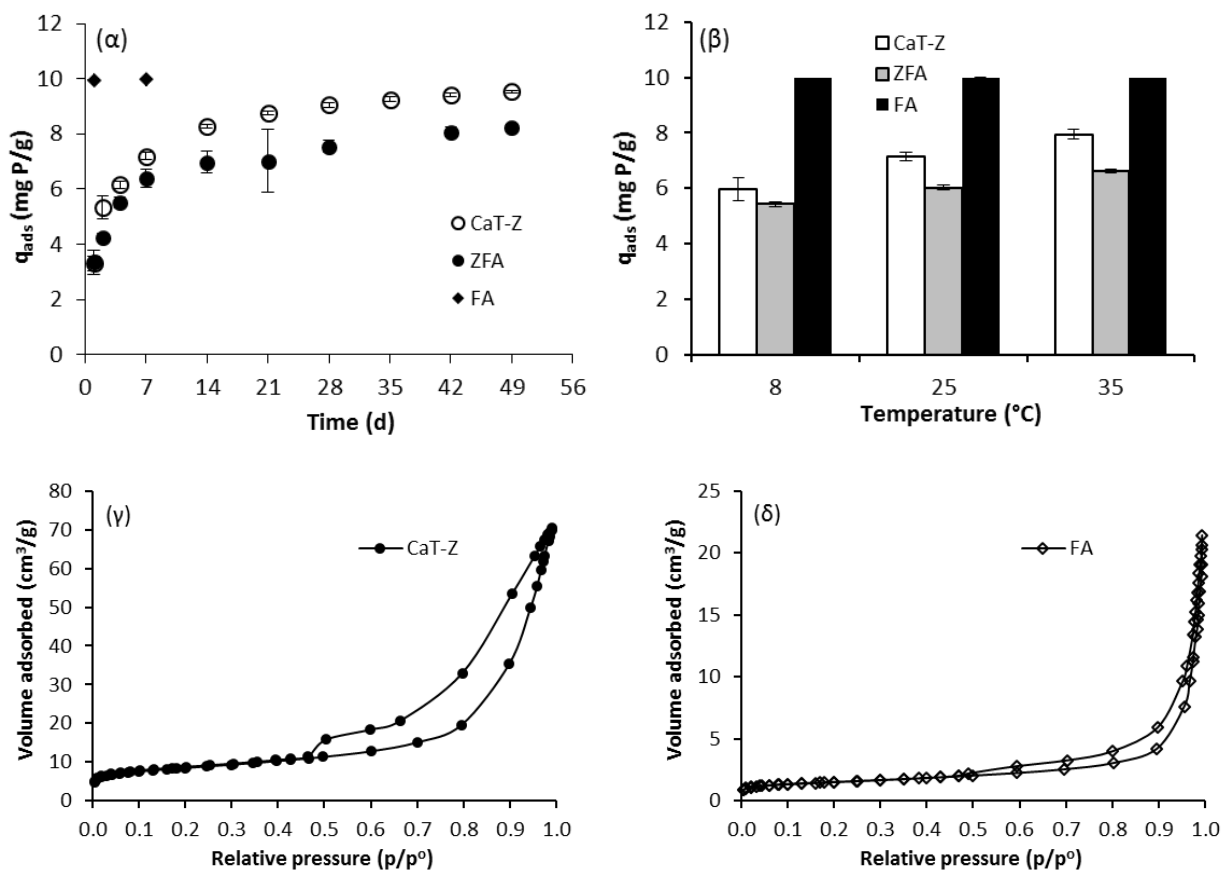
7.2.1. Συγκριτική μελέτη προσρόφησης P από υδατικό διάλυμα

Η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) των τριών υλικών ως προς το χρόνο (Εικόνα 7-1α) έδειξε ότι ο τροποποιημένος φυσικός ζεόλιθος (CaT-Z) προσρόφησε περισσότερο P σε σύγκριση με την ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) από το διάλυμα των 100 mg/L, ενώ η ιπτάμενη τέφρα (FA) κατάφερε να απομακρύνει το 99.6% του αρχικού P μετά

από 24 ώρες διεργασίας, επιτυγχάνοντας $q_{ads} = 9.96$ mg P/g. Η ταχεία και σχεδόν πλήρης αφαίρεση του διαλυτού P παρουσία της FA δικαιολογείται: (α) από την υψηλή περιεκτικότητά της σε οξείδιο του ασβεστίου (31.92% κ.β. CaO) σύμφωνα με την ανάλυση XRF στον **Πίνακα 6-1**, λόγω των κρυσταλλικών φάσεων της ασβέστου (CaO), του ασβεστίτη (CaCO₃) και του ανυδρίτη (CaSO₄) που ταυτοποιήθηκαν στις αναλύσεις XRD (**Εικόνα 7-8β**), και (β) από το αλκαλικό pH (12.37 ± 0.02) του διαλύματος όπως μετρήθηκε μετά από 7 ημέρες διεργασίας.

Η υπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ της Καρδιάς στην Πτολεμαΐδα έχει ταξινομηθεί στην κατηγορία C (class C), ως ασβεστούχα τέφρα (calcareous FA), λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε οξείδιο του ασβεστίου (Itskos et al., 2010b). Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή περιεκτικότητα της FA σε οξείδια του ασβεστίου και υδατοδιαλυτά ιόντα Ca²⁺ (425 meq/100 g, **Πίνακας 6-4**), η διαλυτοποίηση κυρίως της κρυσταλλικής φάσης της ασβέστου (CaO) είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Ca²⁺ και του pH του διαλύματος με βάση την αντίδραση: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (Barca et al., 2012). Το υψηλό, αλκαλικό pH ευνοεί την κατακρήμνιση των δισθενών και τρισθενών φωσφορικών ανιόντων (HPO₄²⁻ με pK₂ = 7.20 και PO₄³⁻ με pK₃ = 12.33) με τα ιόντα Ca²⁺ (Barca et al., 2012; Vordonis et al., 1988). Ένας επιπλέον μηχανισμός απομάκρυνσης του P από την υγρή φάση μπορεί να είναι η προσρόφησή του στον ασβεστίτη (calcite) της FA, ο οποίος είναι πολύ λιγότερο ευδιάλυτος από τις ορυκτές φάσεις της ασβέστου (lime: CaO) (Randall et al., 2016) και του ανυδρίτη (CaSO₄) (Klimchouk, 1996). Γενικά, ο ασβετίτης χαρακτηρίζεται από μικρή ειδική επιφάνεια της τάξης των 0.1-2 m²/g (Griffin & Jurinak, 1973; Schultz et al., 2013; Sindelar et al., 2015).

Σε αντίθεση με την FA, η προσρόφηση του P στον CaT-Z και στην ZFA συνέχισε να αυξάνει με βραδύτερο ρυθμό μετά από 14-21 ημέρες (**Εικόνα 7-1α**). Η προσροφητική ικανότητα σε 42 ημέρες ανήλθε σε 9.53 mg P/g CaT-Z και 8.25 mg P/g ZFA. Ωστόσο, η κλασματική επίτευξη της συγκέντρωσης ισορροπίας στην στερεά φάση, $F(t) = q_t/q_e$, ήταν μεγαλύτερη από 0.75 τις πρώτες 7 ημέρες, με 7.19 mg/g CaT-Z και 6.38 mg/g ZFA. Ο αργός ρυθμός προσρόφησης του P και η κατάσταση «ψευδο-ισορροπίας» υποδεικνύουν περιορισμούς διάχυσης (diffusion limitations) των φωσφορικών ανιόντων στην πορώδη δομή του CaT-Z και της ZFA (Itskos et al., 2015; Makris et al., 2004; Onyango et al., 2007).



Εικόνα 7-1. Επίδραση (α) του χρόνου επαφής (25 °C) και (β) της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του P από υδατικό διάλυμα 100 mg P/L στον CaT-Z, την ZFA και την FA (αρχικό pH = 7.0). Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N₂ για (γ) τον CaT-Z και (δ) την FA.

Προγενέστερες εργασίες αναφέρουν ότι η ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα, που παρασκευάστηκε από δείγματα ελληνικής FA, είχε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET ($S_{BET} = 15-70 \text{ m}^2/\text{g}$), μεγαλύτερο ολικό όγκο πόρων και μεγαλύτερο ποσοστό μικροπορώδους συγκριτικά με το αρχικό υλικό ($S_{BET} = 3-9 \text{ m}^2/\text{g}$), μεγέθη τα οποία κυμαίνονται ανάλογα με το βαθμό σχηματισμού ζεολιθικών φάσεων πάνω στην αρχική ιπτάμενη τέφρα (Itskos et al., 2010a; Itskos et al., 2015; Moutsatsou et al., 2006; Vanouraki et al., 2020a). Στην παρούσα μελέτη, οι χημικές ιδιότητες της ZFA που σχετίζονται με την ορυκτολογική της σύσταση (δηλαδή σχετικά μικρότερη περιεκτικότητα σε ασβεστούχες φάσεις συγκριτικά με την ακατέργαστη FA), είναι πιο καθοριστικής σημασίας από τις φυσικές της ιδιότητες (η ZFA αναμένεται, βάσει της βιβλιογραφίας, να έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από την FA), όσον αφορά τη μικρότερη q_{ads} της ZFA για P συγκριτικά με αυτήν της FA. Η υπόθεση αυτή συμφωνεί με την ανάλυση XRD της ZFA πριν την προσρόφηση (**Εικόνα 7-8γ**), καθώς η μόνη ασβεστούχα φάση που ανιχνεύθηκε ήταν ο ασβεστίτης (CaCO_3). Αυτό υποδεικνύει ότι η

περιεκτικότητα της ZFA σε άσβεστο (CaO) και ανυδρίτη (CaSO₄), φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στην ακατέργαστη FA, μειώθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου XRD.

Οι αναλύσεις ποροσιμετρίας έδειξαν ότι ο CaT-Z (0.5-1.19 mm) προσρόφησε περισσότερο N₂ (77.69 cm³/g) από την FA (21.43 cm³/g) σε σχετική πίεση $p/p^0 > 0.99$ (**Εικόνα 7-1γ** και **δ**). Η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης (τύπου IV) και ο βρόχος υστέρησης μεταξύ του κλάδου της προσρόφησης και της εκρόφησης σε μερικές πιέσεις περίπου 0.45-0.99, είναι ενδεικτικά χαρακτηριστικά για μεσοπορώδη υλικά (2-50 nm) (Touanov & Inglezakis, 2019). Σύμφωνα με τις μεθόδους υπολογισμού BET και BJH, ο CaT-Z παρουσιάζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (33 m²/g), μεγαλύτερο συνολικό όγκο πόρων (0.12 cm³/g) και μικρότερη μέση διάμετρο πόρων (10.0 nm) από την FA με αντίστοιχες τιμές 5 m²/g, 0.03 cm³/g and 33.2 nm (**Πίνακας 7-2**). Η παραπάνω σύγκριση μεταξύ του CaT-Z και της FA, σε συνδυασμό με τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τις αναμενόμενες τιμές για την ZFA, υποστηρίζουν την υπόθεση για τον καθοριστικό ρόλο της χημικής-ορυκτολογικής σύστασης της επιφάνειας κάθε προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση του P, καθώς το υλικό (FA) με την χαμηλότερη ειδική επιφάνεια και τον μικρότερο συνολικό όγκο πόρων παρουσίασε τη μεγαλύτερη και ταχύτερη προσρόφηση του P από το υδατικό διάλυμα των 100 mg P/L, προφανώς λόγω της αποδεδειγμένα μεγαλύτερης περιεκτικότητας της FA σε οξείδια του ασβεστίου (**Πίνακας 6-1**).

Πίνακας 7-2. Αναλύσεις ποροσιμετρίας N₂ για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z: 0.5-1.19 mm) και την ιπτάμενη τέφρα (FA: ≤ 0.2 mm) πριν από τα πειράματα προσρόφησης. Οι τιμές των παραμέτρων για την FA είναι ίδιες με αυτές του Πίνακα 6.5.

Προσοροφητής	Προσοροφημένος όγκος N ₂ (cm ³ /g)	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CaT-Z	77.7	33	0.12	10.0
FA	21.4	5	0.03	33.2

Η προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) των CaT-Z, FA και ZFA μετά από 7 ημέρες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7-1β**. Η FA προσρόφησε περισσότερο P (9.96-9.97 mg/g) σε σύγκριση με την ZFA και τον CaT-Z σε όλες τις θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα πολύ χαμηλές υπολειμματικές συγκεντρώσεις P (0.32-0.36 mg/L) στο διάλυμα. Η q_{ads} του CaT-Z και της ZFA αυξήθηκε με τη θερμοκρασία λαμβάνοντας τιμές 5.96-7.95 mg P/g CaT-Z και 5.43-6.62 mg P/g ZFA (**Εικόνα 7-1β**). Η υπολειμματική συγκέντρωση του P στους 25 °C ήταν 28.43 mg/L για τον CaT-Z και 39.77 mg/L για την ZFA.

Μετά από 7 ημέρες προσρόφησης, το pH του διαλύματος των 100 mg P/L, παρουσία του CaT-Z, ανήλθε σε 7.82 ± 0.03 . Η αύξηση αυτή είναι ένδειξη της ανταλλαγής προσδετών μεταξύ των φωσφορικών ανιόντων του διαλύματος και των ανθρακικών ανιόντων του CaT-Z (Loganathan et al., 2014) κάτι που επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις IR-ATR στο τρίτο κεφάλαιο της διατριβής (**Εικόνα 3-7**) (Mitrogiannis et al., 2017). Στην περίπτωση της ZFA, το pH του διαλύματος αυξήθηκε σε 8.75 ± 0.04 και ήταν λιγότερο αλκαλικό από το υδατικό διάλυμα που περιείχε την FA (12.37 ± 0.02). Η μικρότερη αύξηση του pH, που παρατηρήθηκε στο διάλυμα με την ZFA, οφείλεται προφανώς στη χαμηλότερη περιεκτικότητά της σε ασβεστούχες φάσεις οι οποίες συνυπάρχουν με τις νεο-σχηματισμένες ζεολιθικές φάσεις (βλέπε ανίχνευση του ζεόλιθου A στην ανάλυση XRD της **Εικόνας 7-8γ** και των νατριούχων αργιλοπυριτικών κρυστάλλων στις αναλύσεις SEM-EDS του **Πίνακα 7-8** και της **Εικόνας 7-10**).

Σύμφωνα με προηγούμενη έρευνα, τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια της FA από τον ΑΗΣ της Καρδιάς αποδείχθηκαν περισσότερο αλκαλικά, προκαλώντας μεγαλύτερη άνοδο του pH σε απιονισμένο νερό, και χαμηλότερου ειδικού βάρους από σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου (Itskos et al., 2010b) Επομένως, είναι πολύ πιθανό ότι ένα μέρος των λεπτόκοκκων σωματιδίων της FA μαζί με διαλυτοποιημένα ιόντα Ca^{2+} (ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης των ορυκτών φάσεων CaO και CaSO_4) απομακρύνθηκαν μετά την υδροθερμική επεξεργασία με NaOH και την επακόλουθη έκπλυση της ZFA με απιονισμένο νερό. Συμπερασματικά, η αύξηση του pH στα φωσφορικά διαλύματα που περιείχαν CaT-Z, FA ή ZFA, δείχνει ότι ο μηχανισμός τόσο της κατακρήμνισης φάσεων Ca-P στην υγρή φάση όσο και της προσρόφησης του P σε ασβεστούχες κρυσταλλικές φάσεις των τριών υλικών, συνέβαλαν στη συνολική απομάκρυνση του P από το διάλυμα (Tsitouridou & Georgiou, 1988; Vordonis et al., 1988).

7.2.2. Κινητικές προσρόφησης P από υδατικά διαλύματα

Τα πειράματα κινητικής με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) σε συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L έδειξαν επιβράδυνση της προσρόφησης μετά από 7 ημέρες σε όλα τα εξεταζόμενα διαλύματα (**Εικόνα 7-2α**). Σε αυτό το χρονικό διάστημα, η κλασματική επίτευξη της συγκέντρωσης ισορροπίας στη στερεά φάση, $F(t) = q_t/q_e$, ήταν μεγαλύτερη ή ίση από 0.74, δηλαδή τουλάχιστον το 74% της τελικής προσροφημένης συγκέντρωσης (q_e) στις 77 ημέρες διεργασίας, επιτεύχθηκε την πρώτη εβδομάδα. Η διεργασία της προσρόφησης ισορρόπησε

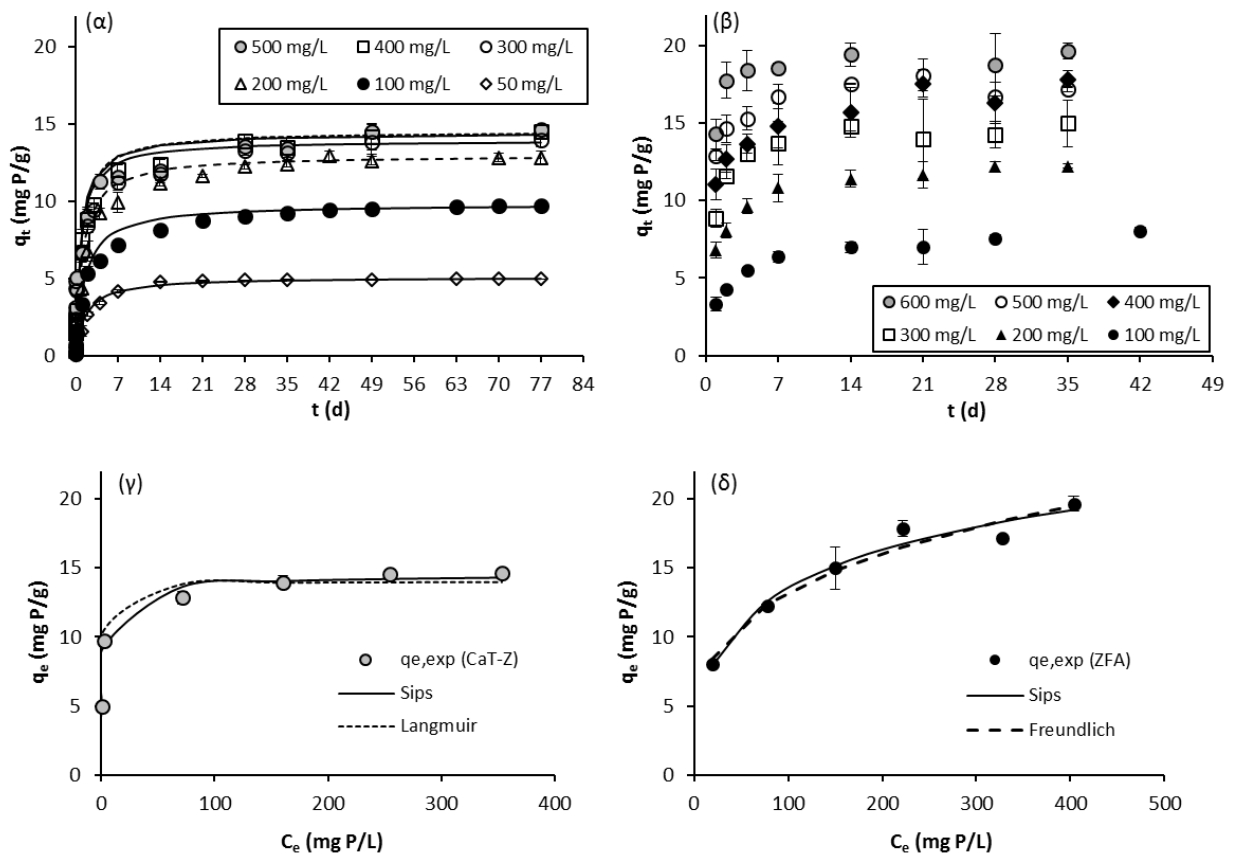
σε 21-42 ημέρες ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του P, ενώ το τελικό pH και των έξι υδατικών διαλυμάτων μετά από 77 ημέρες αυξήθηκε σε εύρος τιμών 7.52-8.34 (**Εικόνα 7-2ε**). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του CaT-Z (μεγέθους 0.5-1.19 mm) παρατηρήθηκε στα διαλύματα των 400 και 500 mg P/L, με 14.52 και 14.65 mg P/g αντίστοιχα, υποδηλώνοντας ότι οι υποδοχείς (binding sites) στην επιφάνεια του CaT-Z έχουν κορεστεί (**Εικόνα 7-2γ**).

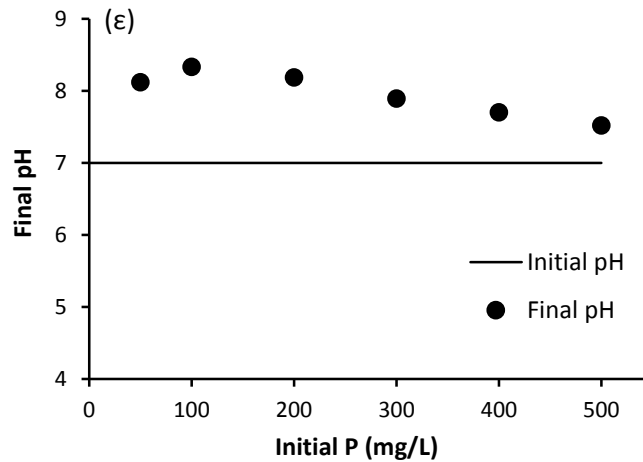
Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι αντίστοιχες τιμές της προσροφητικής ικανότητας του CaT-Z μεγαλύτερου μεγέθους (1.19-2 mm), μετά από 77 ημέρες διεργασίας, ανήλθαν σε 13.28 και 13.39 mg P/g (**Εικόνα 3-9δ**, Κεφάλαιο 3). Αυτή η σημαντική διαφορά στην q_e των δύο κοκκομετρικών μεγεθών του CaT-Z, που παρατηρήθηκε στις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις των 400 και 500 mg P/L, έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής στα διαλύματα των 100 mg P/L (**Εικόνα 3-12**), όπου δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην q_e τριών διαφορετικών μεγεθών του CaT-Z (0.5-1.19, 1.19-2 και 2-4 mm). Η μικρότερη q_e του μεγέθους 1.19-2 mm, στις συγκεντρώσεις των 400 και 500 mg P/L, μπορεί να οφείλεται σε απόφραξη των πόρων (pore blocking) της εξωτερικής επιφάνειας του CaT-Z, λόγω της πολυστρωματικής (multilayer) προσρόφησης του P και του σχηματισμού φάσεων Ca-P με τη μορφή συμπαγούς, λεπτού στρώματος ή ινωδών κρυστάλλων. Οι σχηματισμοί αυτοί επιβεβαιώθηκαν από τις αναλύσεις SEM-EDS για το μέγεθος 1.19-2 mm στο Κεφάλαιο 3 (**Εικόνα 3-5γ και δ**) και σε πρόσφατη μελέτη για το μέγεθος 0.5-1.19 mm (Mitrogiannis et al., 2023b).

Η προσρόφηση του P από υδατικά διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις 100-600 mg P/L στη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα προσέγγισε την ισορροπία σε 14-28 ημέρες (**Εικόνα 7-2β**). Η ικανότητα προσρόφησης στις 35-42 ημέρες διεργασίας, κυμάνθηκε μεταξύ 8.07 mg P/g στα 100 mg P/L και 19.65 mg P/g στα 600 mg P/L. Σε όλες τις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις, η κλασματική επίτευξη της συγκέντρωσης ισορροπίας στη στερεά φάση, $F(t)$, μετά από 7 ημέρες προσρόφησης, ήταν ίση ή μεγαλύτερη από 0.79. Σε αντίθεση με τον CaT-Z, η ZFA δεν φαίνεται να παρουσίασε κορεσμό της επιφάνειας σε υψηλές συγκεντρώσεις P, καθώς στα 400 και 500 mg P/L, η προσροφητική ικανότητα της ZFA ανήλθε σε 17.20 και 17.84 mg/g, αντίστοιχα, ενώ στα 600 mg P/L σε 19.65 mg P/g (**Εικόνα 7-2δ**). Αυτή η διαφορά στην προσροφητική ικανότητα του CaT-Z και της ZFA πρέπει να οφείλεται: α) στη χημική σύσταση της ζεολιθικής τέφρας (μικρότερη περιεκτικότητα σε ασβεστούχες ορυκτές φάσεις συγκριτικά με την ακατέργαστη FA, αλλά μεγαλύτερη από τον CaT-Z) και β) στη σημαντική

συμβολή της επιφανειακής κατακρήμνισης συμπλόκων Ca-P, λόγω διαλυτοποίησης ιόντων Ca^{2+} από τη ζεολιθική τέφρα προς την υγρή φάση.

Στην περίπτωση της ακατέργαστης τέφρας (FA), παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνση του P (99.9% και 100% ή 5.00 και 19.99 mg P/g) από τα διαλύματα των 50 και 200 mg P/L (**Εικόνα 6-2δ**), μετά από 24 και 48 ώρες διεργασίας, αντίστοιχα, όπως παρατηρήθηκε στην προηγούμενη ενότητα για το διάλυμα των 100 mg P/L (**Εικόνα 7-1α**). Στα 400 και 500 mg P/L, η πλήρης απομάκρυνση του P διαπιστώθηκε μετά από 7 ημέρες, με $q_{ads} = 39.99$ και 50 mg P/g (**Εικόνα 6-2δ**), αντίστοιχα, ενώ μετά από 24 ώρες είχε αφαιρεθεί το 84.8% και 93.5% του P.





Εικόνα 7-2. Κινητική της προσρόφησης του P (α) στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z ($C_0 = 50-500$ mg P/L, χρόνος επαφής = 77 ημέρες), και (β) στη ζεολιθική τέφρα ZFA ($C_0 = 100-600$ mg P/L, χρόνος επαφής = 35-42 ημέρες). Οι καμπύλες στην εικόνα (α) απεικονίζουν τις προβλεπόμενες τιμές του μοντέλου PSO. Πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας (C_e, q_e) για την προσρόφηση του P (γ) στον τροποποιημένο ζεόλιθο και (δ) στη ζεολιθική τέφρα. Οι καμπύλες στην Εικόνα (γ) και (δ) απεικονίζουν την προσαρμογή των μη-γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων σύμφωνα με τις παραμέτρους του Πίνακα 7.2. (ε) Τελικές τιμές pH μετά από 77 ημέρες για τα πειράματα κινητικής με τον CaT-Z στην Εικόνα 7-2α (αρχικό pH = 7.0).

7.2.2.1. Ισόθερμες προσρόφησης του P

Οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Sips εφαρμόστηκαν στις πειραματικές συγκεντρώσεις του P στην ισορροπία (C_e, q_e) (Πίνακας 7-3). Σύμφωνα με τη χαμηλότερη τιμή της συνάρτησης σφάλματος RSS , οι μη-γραμμικές εξισώσεις των ισόθερμων Sips ($RSS = 1.06$) και Langmuir ($RSS = 2.87$) περιγράφουν πολύ καλύτερα την προσρόφηση του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) συγκριτικά με την Freundlich ($RSS = 4.96$), γεγονός που απεικονίζεται στην πολύ καλή προσαρμογή των δύο εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα (Εικόνα 7-2γ). Επίσης, οι θεωρητικές τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας του CaT-Z, που προέκυψαν από τις ισόθερμες Sips (q_s) και Langmuir (q_m), φαίνεται να προσεγγίζουν τη μέγιστη πειραματική τιμή ($q_{e,exp}$) των 14.65 mg P/g για αρχική συγκέντρωση 500 mg P/L (Πίνακας 7-3).

Στην περίπτωση της ζεολιθικής τέφρας (ZFA), τα πειραματικά δεδομένα στην ισορροπία περιγράφονται καλύτερα από τις ισόθερμες Sips ($RSS = 2.92$) και Freundlich ($RSS = 3.41$) (Πίνακας 7-3), των οποίων οι προσαρμοσμένες καμπύλες παρουσιάζονται στην Εικόνα 7-2δ. Ωστόσο, η θεωρητική τιμή της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ($q_s = 36.21$ mg P/g) της ισόθερμης Sips απέχει πολύ από τη μέγιστη πειραματική τιμή ($q_{e,exp} = 19.65$ mg P/g) για αρχική συγκέντρωση 600 mg P/L, ενώ αντίθετα η τιμή της μέγιστης προσροφητικής

ικανότητας q_m (20.08 mg P/g) της ισόθερμης Langmuir, παρά τη χειρότερη προσαρμογή της στα δεδομένα, πλησιάζει πολύ την πειραματική προσοφοητική ικανότητα της ζεολιθικής τέφρας (**Πίνακας 7-3**). Επίσης, οι τιμές της αδιάστατης σταθεράς n της ισόθερμης Freundlich, που εκφράζει την ετερογένεια της προσοφοητικής επιφάνειας, υποδεικνύουν ευνοϊκή προσρόφηση ($n > 1$) και στα δύο γεωυλικά (**Πίνακας 7-3**).

Πίνακας 7-3. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και στη ζεολιθική υπτάμενη τέφρα (ZFA) για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 και 100-600 mg P/L, αντίστοιχα (αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).

Ισόθερμη	Παράμετρος	CaT-Z (non-linear)	CaT-Z (linear)	ZFA (non-linear)	ZFA (linear)
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	14.65 ^α	14.65 ^α	19.65 ^β	19.65 ^β
Langmuir	q_m (mg/g)	14.00	14.74	20.08	20.93
	K_L (L/mg)	1.07	0.22	0.03	0.02
	RSS	2.87	-	7.12	-
	R^2	-	0.999	-	0.986
Freundlich	K_f ((mg/g)/(L/mg) ^{1/n})	7.27	6.68	3.69	3.48
	n	7.95	6.90	3.60	3.47
	RSS	4.96	-	3.41	-
	R^2	-	0.904	-	0.978
Sips	q_s (mg/g)	14.74		36.21	
	K_s (J/mol)	0.93		0.07	
	n	0.61		0.46	
	RSS	1.06	-	2.92	-
	R^2				

^αΜέγιστη πειραματική τιμή για $C_0 = 500$ mg P/L. ^βΜέγιστη πειραματική τιμή για $C_0 = 600$ mg P/L.

7.2.2.2. Μοντέλα κινητικής προσρόφησης του P

Οι παράμετροι των μοντέλων κινητικής PFO, PSO και Elovich για τα πειράματα με τον τροποποιημένο ζεόλιθο σε αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L, όπως προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης και τις ευθείες των ελαχίστων τετραγώνων (**Εικόνα 7-3**), παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7-4**. Σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις P, η γραμμική εξίσωση του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) (**Εικόνα 7-3γ-δ**) περιγράφει πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής της προσρόφησης σε σύγκριση με τα μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης (PFO) (**Εικόνα 7-3α-β**) και Elovich (**Εικόνα 7-3ε-στ**), παρουσιάζοντας

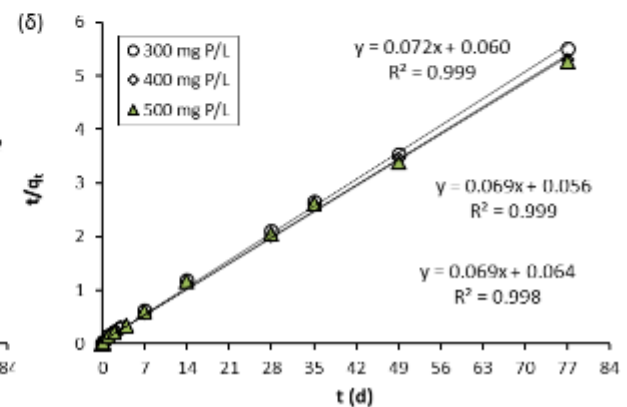
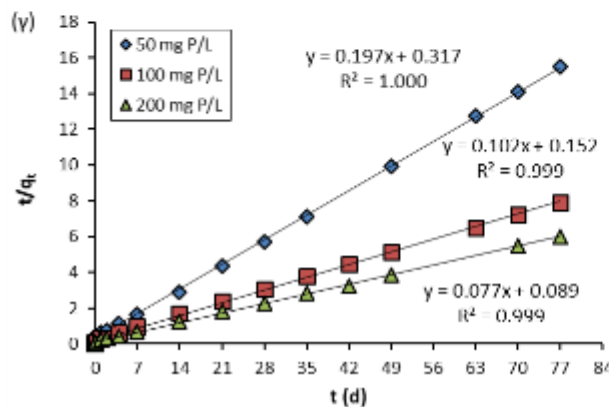
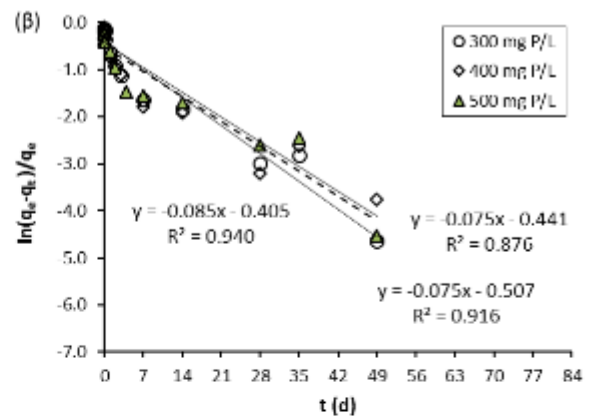
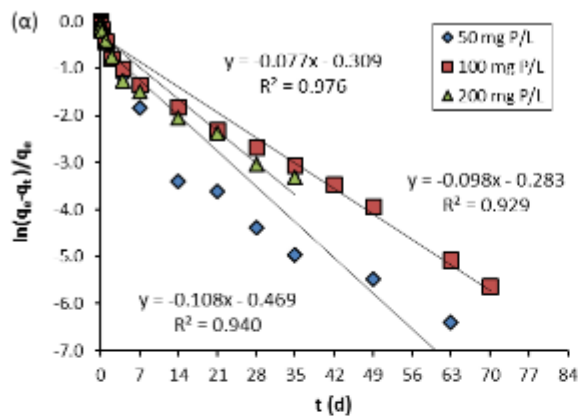
πολύ υψηλό συντελεστή προσδιορισμού (R^2) με τιμές 0.998-1.00 (**Πίνακας 7-4**). Επίσης, η πολύ καλή προσαρμογή αφορά το σύνολο του χρόνου επαφής (77 d), όπως παρατηρήθηκε και στο Κεφάλαιο 3, χρησιμοποιώντας τροποποιημένο ζεόλιθο μεγέθους 1.19-2 mm (**Πίνακας 3-5**). Στις περισσότερες περιπτώσεις (με εξαίρεση τα 100 mg P/L), το μοντέλο Elovich παρουσίασε καλύτερη προσαρμογή στα δεδομένα συγκριτικά με τον μοντέλο PFO. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε πολλές μελέτες, το μοντέλο PFO περιγράφει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα μόνο στο αρχικό στάδιο της κινητικής της προσρόφησης (Tan & Hameed, 2017).

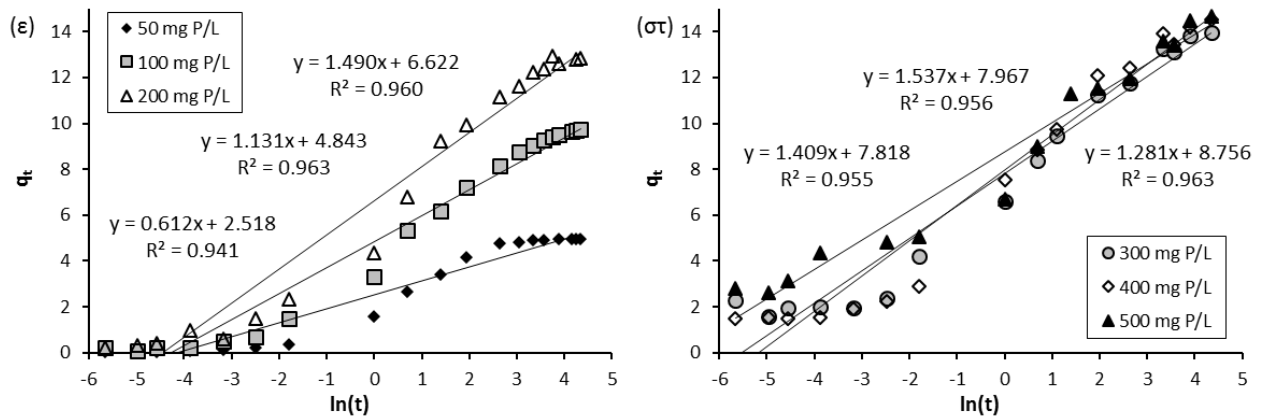
Οι προβλεπόμενες τιμές της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου CaT-Z στην ισορροπία ($q_{e,calc}$), που προέκυψαν από το μοντέλο PSO, είναι πολύ κοντά με τις αντίστοιχες πειραματικές ($q_{e,exp}$) (**Πίνακας 7-4**). Παρατηρήθηκε, επίσης, μείωση της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης k_2 από τα 50 στα 200 mg P/L, και στη συνέχεια αύξηση για αρχικές συγκεντρώσεις 300 και 400 mg P/L.

Όσον αφορά το μοντέλο PSO, η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης (k_2) του P στον ζεόλιθο (CaT-Z) μεγέθους 0.5-1.19 mm, για συγκεκριμένη συγκέντρωση P (**Πίνακας 7-4**), είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή που υπολογίστηκε για το μέγεθος 1.19-2 mm στο Κεφάλαιο 3 (**Πίνακας 3-5**), υποδεικνύοντας ταχύτερη προσρόφηση του P σε μικρότερου μεγέθους προσροφητή. Αντίθετα, στην περίπτωση του μοντέλου PFO, οι τιμές της σταθεράς k_1 για το μέγεθος 0.5-1.19 mm είναι μεγαλύτερες από αυτές του μεγέθους 1.19-2 mm, μόνο για συγκεντρώσεις 50-200 mg P/L. Η σταθερά a (mg/g/d) του μοντέλου Elovich, που εκφράζει τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο, αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του P (με εξαίρεση τα 400 mg P/L) στο υδατικό διάλυμα (**Πίνακας 7-4**), κάτι το οποίο παρατηρήθηκε για τις συγκεντρώσεις 50-300 mg P/L και στο Κεφάλαιο 3, δηλαδή στα πειράματα κινητικής με τον ζεόλιθο μεγέθους 1.19-2 mm (**Πίνακας 3-5**).

Πίνακας 7-4. Παράμετροι των μοντέλων κινητικής ψευδοπρώτης τάξης (PFO), ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) και Elovich, για την προσρόφηση του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο CaT-Z (μέγεθος CaT-Z = 0.5-1.19 mm, αρχικό pH = 7.0, T = 25 °C).

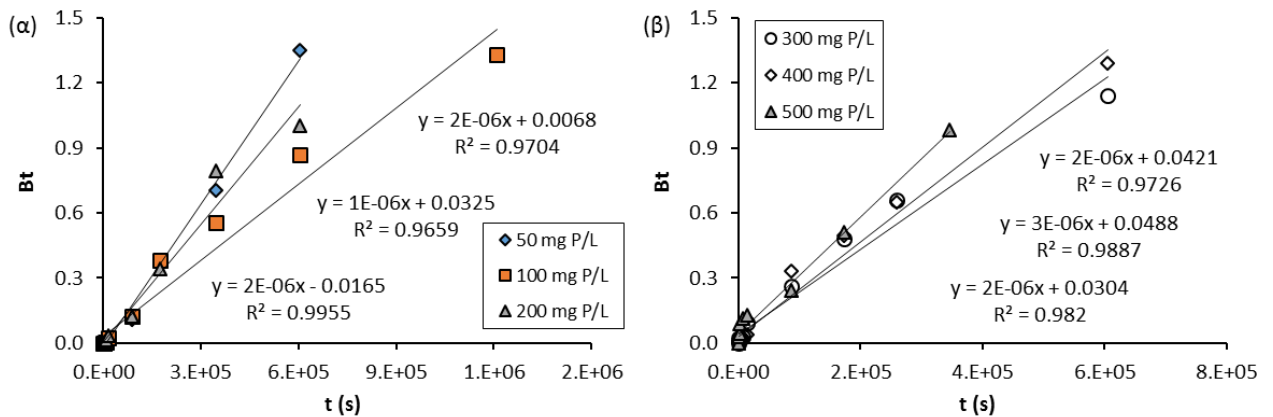
		C ₀ (mg P/L)					
Μοντέλο	Παράμετρος	50	100	200	300	400	500
PFO	k_1 (1/d)	0.108	0.077	0.098	0.085	0.075	0.075
	R^2	0.940	0.976	0.929	0.940	0.876	0.916
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	4.96	9.72	12.83	13.98	14.52	14.65
PSO	$q_{e,calc}$ (mg/g)	5.09	9.82	12.97	13.95	14.44	14.56
	k_2 (g/mg/d)	0.122	0.068	0.067	0.086	0.085	0.074
	R^2	1.00	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
Elovich	a (mg/g/d)	37.54	81.76	126.79	361.45	273.85	1188.61
	b	1.63	0.88	0.67	0.71	0.65	0.78
	R^2	0.941	0.963	0.960	0.955	0.956	0.963
Reichenberg	D_{eff} ($\times 10^{-10}$ cm ² /s)	3.99	2.12	3.27	3.55	3.97	4.84
	R^2	0.996	0.966	0.970	0.973	0.982	0.989
	$F(t)$	0.84	0.84	0.77	0.80	0.83	0.77





Εικόνα 7-3. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για το μοντέλο κινητικής PFO (α, β), PSO (γ, δ) και Elovich (ϵ, σ), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις P ($C_0 = 50-500$ mg P/L, μέγεθος Ca-Z = 0.5-1.19 mm).

Η εξίσωση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης που έχει προταθεί για κλασματική επίτευξη της ισορροπίας $F(t) = q_t/q_e \leq 0.85$ (Reichenberg, 1953), παρουσίασε πολύ καλή προσαρμογή στα δεδομένα των πειραμάτων κινητικής με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (Ca-Z) μεγέθους 0.5-1.19 mm, για αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L (Εικόνα 7-4α και β). Η γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ των τιμών του κλάσματος Bt και του χρόνου (t) έδωσε υψηλό συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 \geq 0.966$) σε όλα τα πειράματα (Πίνακας 7-4, Εικόνα 7-4), όπως παρατηρήθηκε και στις κινητικές του Κεφαλαίου 3 (Εικόνα 3-11), με τον ζεόλιθο (Ca-Z) μεγέθους 1.19-2 mm. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές του συντελεστή διάχυσης (D_{eff}) ήταν τάξης μεγέθους 10^{-10} cm^2/s (Πίνακας 7-4), παρουσιάζοντας αύξηση από τα 100 στα 500 mg P/L. Εδώ, αξίζει να σημειωθεί, ότι οι παραπάνω κινητικές πραγματοποιήθηκαν χωρίς ανακίνηση των δειγμάτων, όπως και στο Κεφάλαιο 3, με τη διαφορά ότι η πρώτη μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης του P (C_t) στην υγρή φάση, με σκοπό τον υπολογισμό της τιμής της q_t , πραγματοποιήθηκε στα πρώτα 5 λεπτά (min) της διεργασίας (Εικόνα 7-2α), ενώ στο Κεφάλαιο 3, η πρώτη μέτρηση της C_t έγινε μετά από 24 ώρες (h) (Εικόνα 3-9δ).



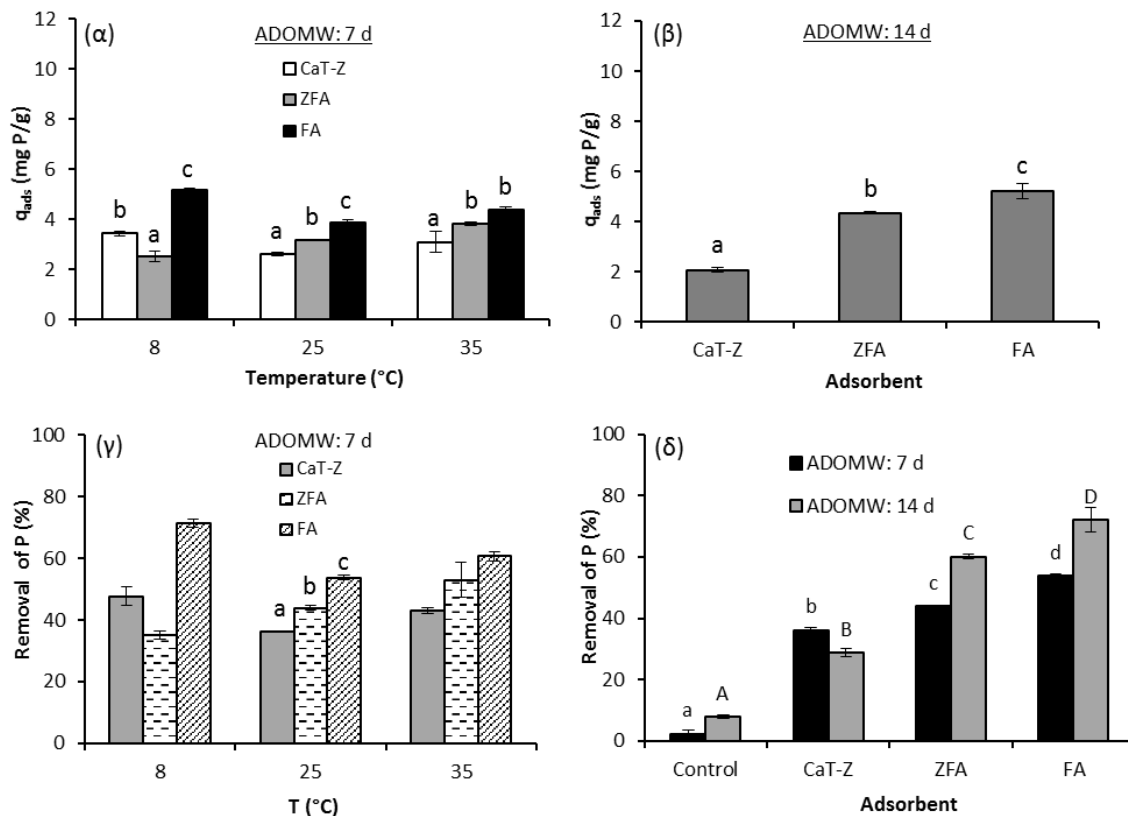
Εικόνα 7-4. Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για την προσαρμογή της εξίσωσης εσωτερικής διάχυσης του Reichenberg στα πειράματα κινητικής με τον ζεόλιθο CaT-Z (0.5-1.19 mm) για συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L.

7.2.3. Συγκριτική μελέτη προσρόφησης P από το απόβλητο ελαιοτριβείου

Η προσρόφηση του P από το χωνεμένο απόβλητο ADOMW μετά από 7 ημέρες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7-5α**. Σε όλες τις θερμοκρασίες, η FA προσρόφησε περισσότερο P από τον CaT-Z και την ZFA: συγκεκριμένα προσροφήθηκαν 5.17, 3.89 και 4.39 mg P/g FA στους 8, 25 and 35 °C, αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης ανήλθαν σε 71.5, 53.7 και 60.7% των αρχικών 72.38 mg P/L (**Εικόνα 7-5γ**). Εκτός από το πείραμα στους 8 °C, όπου ο CaT-Z προσρόφησε 3.45 mg P/g και η ZFA 2.53 mg P/g, στους 25 και 35 °C η ZFA προσρόφησε περισσότερο P (3.18 and 3.83 mg/g) συγκριτικά με τον CaT-Z (2.62 and 3.10 mg/g), αντίστοιχα (**Εικόνα 7-5α**). Το ποσοστό απομάκρυνσης ($R\%$) του P από τον μάρτυρα (Control), μετά από 7 ημέρες, ήταν σημαντικά χαμηλότερο (2.4%) από τα ποσοστά των τριών υλικών (**Εικόνα 7-5δ**), δείχνοντας τη θετική επίδρασή τους στην αυξημένη απομάκρυνση του P.

Η αυξημένη q_{ads} της FA και του CaT-Z στους 8 °C δεν μπορεί να εξηγηθεί εύκολα (**Εικόνα 7-5α**). Το εν λόγω αποτέλεσμα χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση πραγματοποιώντας δοκιμές προσρόφησης και με δείγματα άλλων αποβλήτων. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η χαμηλή θερμοκρασία επηρεάζει (α) τη διαλυτότητα των ασβεστούχων ορυκτών φάσεων των προσροφητικών υλικών ή της ετερογενούς οργανικής ουσίας του αποβλήτου, και (β) τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων ασβεστίου της προσροφητικής επιφάνειας, των διαλυτών φωσφορικών ανιόντων και της οργανικής ουσίας, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση ή προαγωγή της συγκαθίζησης (co-precipitation) της οργανικής ουσίας με σύμπλοκα Ca-P ή της προσρόφησης της οργανικής ύλης στην επιφάνεια των υλικών (Lei et

al., 2018; Sindelar et al., 2015). Προγενέστερες μελέτες αναφέρουν μείωση της διαλυτότητας του ανυδρίτη (CaSO_4) με την αύξηση της θερμοκρασίας από 0 στους 30 °C (Klimchouk, 1996), καθώς και σημαντική απομάκρυνση λιπιδίων, πολυφαινολών και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) από απόβλητο ελαιοτριβείου, μετά την προσθήκη CaO ή Ca(OH)_2 ως αντιδραστήρια συσσωμάτωσης (Aktas et al., 2001; Beccari et al., 1999). Ωστόσο, οι δύο τελευταίες μελέτες δεν εξέτασαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση των παράπανω οργανικών ενώσεων.



Εικόνα 7-5. (α) Επίδραση της θερμοκρασίας και του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση του P από το χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW) για χρόνο επαφής 7 ημερών, και (β) προσρόφηση του P από το απόβλητο ADOMW μετά από 14 ημέρες στους 25 °C ($C_i = 72.38$ mg P/L, αρχικό pH = 8.16). Ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το απόβλητο ADOMW (γ) μετά από 7 ημέρες διεργασίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και (δ) μετά από 7 ή 14 ημέρες στους 25 °C, παρουσία των CaT-Z, ZFA και FA ($C_i = 72.38$ mg P/L).

Διαφορετικά γράμματα στην **Εικόνα 7-5** υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{ads} κάθε προσροφητή για P στην ίδια θερμοκρασία στο διάγραμμα (α), και μεταξύ των τιμών της $R\%$ του P παρουσία των τριών προσροφητών στους 25 °C στο (γ) και για τον ίδιο χρόνο επαφής (7 ή 14 d) στο (δ).

Στο πείραμα των 14 ημερών (**Εικόνα 7-5β**), η προσρόφηση του P από το απόβλητο ADOMW στον CaT-Z, την ZFA και την FA ανήλθε σε 2.08, 4.35 και 5.21 mg P/g αντίστοιχα, προκαλώντας απομάκρυνση του P κατά 28.7%, 60.1% και 72.0% (**Εικόνα 7-5δ**). Το ποσοστό απομάκρυνσης του P από τον μάρτυρα (Control) ήταν σημαντικά χαμηλότερο (7.9%), καθώς η συγκέντρωσή του μειώθηκε από 72.38 σε 66.64 mg P/L (**Εικόνα 7-5δ**). Σε σύγκριση με το πείραμα των 7 ημερών (**Εικόνα 7-5α**), η q_{ads} της ZFA και της FA αυξήθηκε κατά 36.8% και 33.9%, αντίστοιχα, μετά από 14 ημέρες, ενώ εκείνη του CaT-Z μειώθηκε κατά 20.6% (από 2.62 σε 2.08 mg P/g). Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να οφείλεται σε ασθενή (weak) και αντιστρέψιμη (reversible) προσρόφηση του P στον CaT-Z, π.χ. με τη μορφή του υδατοδιαλυτού P, προκαλώντας μερική εκρόφηση κατά τη διάρκεια της διεργασίας (Loganathan et al., 2014).

Η υπόθεση αυτή θα μπορούσε να σχετίζεται με τα αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης στην επόμενη υποενότητα (**7.2.5**), καθώς παρατηρήθηκε ότι η εκρόφηση του υδατοδιαλυτού P (H_2O-P) ανήλθε σε 0.88 mg P/g CaT-Z. Αυτό σημαίνει ότι ο ασταθής και υδατοδιαλυτός P (labile P) (Lemming et al., 2017) αποτελεί σημαντικό κλάσμα του P (2.08 mg/g) που προσροφήθηκε συνολικά στον CaT-Z, μετά από 14 ημέρες επαφής με το απόβλητο. Παρόλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για να μελετηθεί κατά πόσο ο χρόνος επαφής επηρεάζει (α) τη συγκέντρωση του P στο απόβλητο ADOMW παρουσία του ζεόλιθου CaT-Z, (β) την κλασμάτωση του προσροφημένου P, και (γ) τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του CaT-Z και της οργανικής ουσίας του αποβλήτου.

Συνοψίζοντας, η ποσοστιαία απομάκρυνση του P από το απόβλητο ADOMW παρουσία των τριών γεωροφητών (**Εικόνα 7-5γ**) ήταν μικρότερη από αυτήν που παρατηρήθηκε στο διάλυμα των 100 mg P/L, εξαιτίας της ανταγωνιστικής επίδρασης της αλκαλικότητας και της οργανικής ουσίας του αποβλήτου (**Πίνακας 7-1**). Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία ανθρακικών ή όξινων ανθρακικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα και αναεροβίως χωνεμένα απόβλητα δρα ανταγωνιστικά, μειώνοντας την προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων σε διάφορα υλικά, λόγω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (π.χ. $CaCO_3$) στους υποδοχείς (binding sites) της προσροφητικής επιφάνειας, αντί του σχηματισμού διαφόρων συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου (Guaya et al., 2015; Lin et al., 2014; Yin et al., 2013).

Η σχετική αύξηση της έντασης των κορυφών των ανθρακικών ανιόντων, που σχετίζονται με τον ασβεστίτη, στο φάσμα IR-ATR της FA μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADOMW, υποδηλώνει τον μηχανισμό σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου (Εικόνα 7-14). Όσον αφορά την επίδραση της οργανικής ουσίας του αποβλήτου στην προσρόφηση του P, οι αναλύσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) που έγιναν στα τρία γεωυλικά μετά την προσρόφηση, έδειξαν συγκεντρώσεις 56.93 ± 4.44 και 43.04 ± 2.28 mg TOC/g FA και ZFA, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τα ευρήματα του Κεφαλαίου 5 για τον CaT-Z (πειράματα προσρόφησης σε αραιωμένα απόβλητα ελαιοτριβείου), στην παρούσα εργασία δεν ανιχνεύθηκε TOC στο δείγμα του CaT-Z μετά την επαφή με το απόβλητο. Επίσης, όπως ήταν αναμενόμενο, δεν ανιχνεύθηκε TOC στα τρία υλικά πριν από την προσρόφηση. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία ανθρακικών ιόντων και οργανικής ουσίας σε υγρά απόβλητα μπορεί να προάγει την κατακρήμνιση άμορφου φωσφορικού ασβεστίου, που αποτελεί μία σχετικά διαλυτή μορφή P στα εδάφη (Kappel et al., 2013).

Στην παρούσα μελέτη, η απουσία μηχανικής ανάδευσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και η παρουσία κολλοειδούς οργανικής ουσίας στο απόβλητο ADOMW (η οποία αυξάνει το ιξώδες) μπορεί να δημιουργήσει ισχυρότερη αντίσταση στη μεταφορά μάζας (διάχυση) από την υγρή φάση στην επιφάνεια των στερεών υλικών (Cardevielle et al., 2016). Για να μειωθεί αποτελεσματικά η διάρκεια της διεργασίας της προσρόφησης, σε λιγότερο από 7 ή 14 ημέρες που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, προτείνεται η μηχανική ανάδευση των μιγμάτων αποβλήτου-προσροφητή με τη βοήθεια ελικοειδούς αναδευτήρα (Oliveira et al., 2020; Pantziaros et al., 2018). Άλλες τροποποιήσεις για τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας των τριών υλικών και του ρυθμού μεταφοράς μάζας θα μπορούσαν να είναι η μείωση της συγκέντρωσης της κολλοειδούς οργανικής ουσίας στο απόβλητο μέσω υπερδιήθησης (ultrafiltration) (Cardevielle et al., 2016; Hermassi et al., 2017a) και η οξίνιση του αποβλήτου για να ξεπεραστεί η αρνητική επίδραση της αλκαλικότητας (Oliveira et al., 2020).

Παρά τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) των λεπτόκοκκων ZFA και FA, ο μεγαλύτερος σε μέγεθος τροποποιημένος φυσικός ζεόλιθος (CaT-Z) πλεονεκτεί από την άποψη του διαχωρισμού του από την υγρή φάση. Ένας ευκολότερος διαχωρισμός της ZFA και της FA θα μπορούσε να επιτευχθεί με την ακινητοποίηση και κοκκοποίησή (granulation) τους σε οργανικά συνδετικά υλικά (π.χ. κυτταρίνη, χιτοζάνη, αλγινικά άλατα), τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον και επιτρέπουν την μεταφορά μάζας (διάχυση) στο εσωτερικό

τους (Bacelo et al., 2020; Yang et al., 2014). Ωστόσο, η κοκκοποίηση θα αύξανε το κόστος παραγωγής του προσροφητικού υλικού.

7.2.4. Σύγκριση με άλλα προσροφητικά υλικά

Ο Πίνακας 7-5 συγκρίνει την q_{ads} των τριών υλικών για φώσφορο (P) και κάλιο (K) με τις αντίστοιχες άλλων υλικών. Στην παρούσα μελέτη, ο CaT-Z προσρόφησε λιγότερο P από το αλκαλικό απόβλητο ADOMW σε σύγκριση με τα ελαφρώς όξινα, νωπά ούρα FU-1 και FU-2 (βλέπε Κεφάλαιο 4) (Mitrogiannis et al., 2018). Αυτό υποδηλώνει την αρνητική επίδραση της αλκαλικότητας του χωνεμένου αποβλήτου ADOMW. Από την άλλη, η q_{ads} του CaT-Z για P και K ήταν λίγο μεγαλύτερη από αυτήν του τροποποιημένου με NaCl κλινοπιτλόλιθου στο υγρό κλάσμα αναερόβιας χώνευσης (Kocatürk-Schumacher et al., 2017), αλλά παρόμοια με την q_{ads} διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων (biochars) για P (Kocatürk-Schumacher et al., 2017; Wang et al., 2020) και αρκετά μικρότερη από εκείνη του τροποποιημένου με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μπεντονίτη (Markou et al., 2018).

Η q_{ads} του συνθετικού ζεόλιθου Na-P1, που προέκυψε από υδροθερμική επεξεργασία υπτάμενης τέφρας, για P σε χωνεμένα απόβλητα χοιροστασίου (Chen et al., 2012) ήταν παρόμοια με αυτήν των CaT-Z, ZFA και FA στην παρούσα εργασία, ενώ σε άλλη μελέτη η προσρόφηση K από ακατέργαστα απόβλητα χοιροστασίου στον ζεόλιθο Na-P1 (Cardoso et al., 2015) ήταν υψηλότερη κατά 20% από αυτή των ZFA και CaT-Z. Τέλος, μείγματα συνθετικών ζεόλιθων (NaP1, CaP1) και στερεού αποβλήτου που περιείχε καυστική μαγνησία (MgO) απομάκρυναν περισσότερο P από το υγρό κλάσμα αναεροβίως χωνεμένης λυματολάσπης (Hermassi et al., 2017a) συγκριτικά με την απόδοση των τριών υλικών στην παρούσα μελέτη. Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι το απόβλητο της εργασίας των Hermassi κ.α. (2017a) περιείχε λιγότερη οργανική ουσία συγκριτικά με το απόβλητο ADOMW.

Μία πιο λεπτομερής σύγκριση θα πρέπει να λάβει υπόψη τις πειραματικές συνθήκες κάθε μελέτης, όπως ο χρόνος επαφής, η συγκέντρωση του προσροφητή, η χημική σύσταση κάθε αποβλήτου, η αρχική συγκέντρωση του P και του K, καθώς και την κατακρήμνιση του P στην υγρή φάση (μηχανισμός που εξετάζεται σπάνια). Σε κάθε περίπτωση, η σχετικά, μεγάλη διάρκεια (7 ή 14 ημέρες) της διεργασίας της προσρόφησης που εφαρμόστηκε στην παρούσα

μελέτη, είναι μεν συγκρίσιμη με ορισμένες αργές ηλεκτροχημικές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων (Lei et al., 2018; Oliveira et al., 2020), αλλά αποτελεί ένα μειονέκτημα.

Πίνακας 7-5. Προσοροφητική ικανότητα (q_{ads}) διαφόρων υλικών για P ή K, σε πειράματα με πραγματικά υγρά απόβλητα.

Προσοροφητής	Απόβλητο	q_{ads} (mg/g) ^α	Χρόνος επαφής	Μηχανισμός ρόφησης/απομάκρυνσης	Αναφορά
CaT-Z	ADOMW	2.08 (P) 19.2 (K)	14 d	Ion exchange (K), complexation (P), precipitation (P)	(Mitrogiannis et al., 2022)
ZFA	ADOMW	4.35 (P) 20.5 (K)	14 d	Ion exchange (K), complexation (P), precipitation (P)	(Mitrogiannis et al., 2022)
FA	ADOMW	5.21 (P) 4.3 (K)	14 d	Ion exchange (K), complexation (P), precipitation (P)	(Mitrogiannis et al., 2022)
NaCl treated clinoptilolite	Liquid fraction of biogas digestate	0.95 (P) 12.57 (K)	24 h	Ion exchange, precipitation	(Kocatürk-Schumacher et al., 2017)
Oak wood biochar	Liquid fraction of biogas digestate	1.95 (P)	72 h	Adsorption, anion exchange, precipitation	(Kocatürk-Schumacher et al., 2017)
Biochar for Fe-rich dewatered sludge	Liquid fraction of anaerobic digestate	1.84 (P)	24 h	Chemical reaction with Fe	(Wang et al., 2020)
Ca(OH) ₂ treated zeolite (CaT-Z)	Diluted ADOMW	2.14 (P) 15.8 (K)	4 d	Ion exchange (K), complexation (P)	(Mitrogiannis et al., 2020)
Ca(OH) ₂ treated zeolite (CaT-Z)	Fresh urine	11.11 (P)	6 d	Complexation, surface, liquid phase precipitation	(Mitrogiannis et al., 2018)
Ca(OH) ₂ treated bentonite	Anaerobically digested cattle wastewater	5.5 (P)	3 d	Complexation, surface, liquid phase precipitation	(Markou et al., 2018)
Zeolite Na-P1 ^β	Swine wastewater	25.05 (K)	30 min	Ion exchange	(Cardoso et al., 2015)
Nano-zeolite Na-P1 ^β	Anaerobically digested swine wastewater	2.78-5.12 (P)	24 h	-	(Chen et al., 2012)
Binary mixture of NaP1/CaP1 zeolites	Synthetic side-stream of anaerobically digested sewage sludge	35 (P) 8 (K)	3 h	Ion exchange, complexation, precipitation	(Hermassi et al., 2017a)
Tertiary mixture of NaP1/CaP1/MgO	Real side-stream of anaerobically digested sewage sludge	35 (P) 18 (K)	3 h	Ion exchange, complexation, precipitation	(Hermassi et al., 2017a)

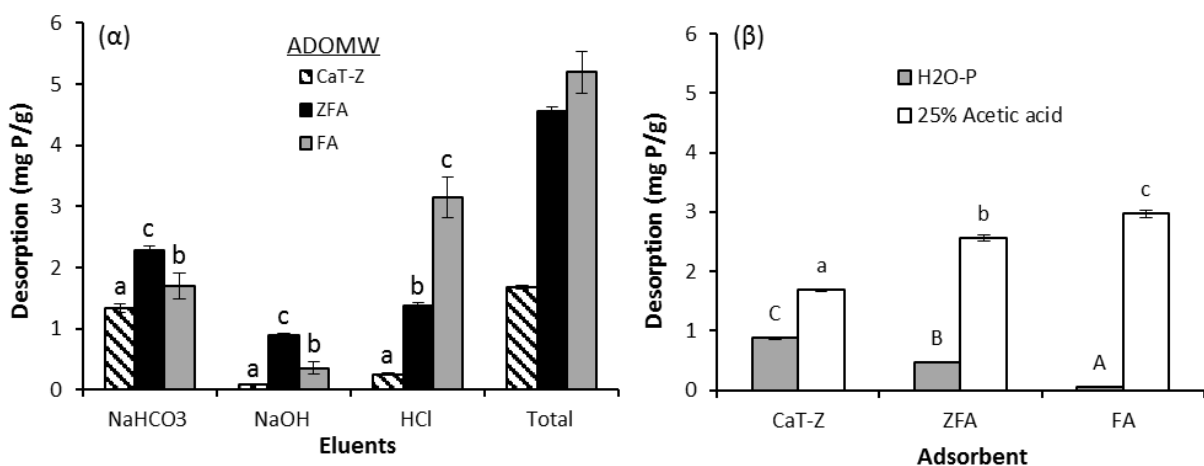
^αΠροσοροφητική ικανότητα για P ή K, όπως αναγράφεται στην παρένθεση.

^βΣυνθετικός ζεόλιθος που παρασκευάστηκε από ιπτάμενη τέφρα.

7.2.5. Εκρόφηση και κλασμάτωση του P που ανακτήθηκε από το απόβλητο

Η συνολική ποσότητα του P (total q_{des}) που εκροφήθηκε στα τρία στάδια εκχύλισης, ανήλθε σε 1.68, 4.55 και 5.20 mg P/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα (**Εικόνα 7-6α**). Η ολική q_{des} (5.20 mg P/g) της ιπτάμενης τέφρας (FA) συμφωνεί με την εκτιμώμενη προσροφητική

της ικανότητας ($q_{ads} = 5.21 \text{ mg P/g}$) μετά από 14 ημέρες επαφής με το απόβλητο ADOMW (Εικόνα 7-5β), ενώ αυτή της ZFA (4.55 mg P/g) είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την εκτιμώμενη προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) των 4.35 mg P/g (Εικόνα 7-5β). Η διαφορά μεταξύ της q_{ads} και της q_{des} της ZFA ($q_{ads} < q_{des}$) μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα δειγματοληψίας ή αραίωσης του δείγματος πριν τη μέτρηση του P, με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης (C_f) του P στο απόβλητο ADOMW μετά την προσρόφηση [Εξίσωση 2.4: $q_{ads} = (C_0 - C_f) \cdot V/m$] ή την υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης (C_{des}) του P σε κάποιο από τα τρία διαλύματα εκρόφησης (Εξίσωση 2.18: $q_{des} = C_{des} \cdot V/m$). Από την άλλη πλευρά, η ολική q_{des} (1.68 mg P/g) του CaT-Z είναι μικρότερη από την q_{ads} των 2.08 mg P/g (Εικόνα 7-5β), όπως εκτιμήθηκε με βάση την υπολειμματική συγκέντρωση του P στο απόβλητο ADOMW μετά από 14 ημέρες προσρόφησης. Η διαφορά μεταξύ της q_{des} και της q_{ads} του CaT-Z μπορεί να σημαίνει ότι ένα ποσοστό του P απομακρύνθηκε από το απόβλητο μέσω κατακρήμνισης στην υγρή φάση. Ένας πιθανός μηχανισμός μπορεί να είναι η μεταφορά ιόντων Ca^{2+} από την επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z προς την υγρή φάση λόγω ανταλλαγής με ιόντα K^+ , και στη συνέχεια η κατακρήμνιση συμπλόκων φωσφορικού ασβεστίου. Ένας παρόμοιος μηχανισμός ανταλλαγής κατιόντων μεταξύ Ca^{2+} και NH_4^+ έχει αναφερθεί σε μελέτες που χρησιμοποίησαν κλινοπτιλόλιθο και αναεροβίως χωνεμένα απόβλητα που περιείχαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4\text{-N}$ (Lin et al., 2014; Wan et al., 2017).



Εικόνα 7-6. (α) Μερική και συνολική εκρόφηση P από τον CaT-Z, την ZFA και την FA σε τρία διαδοχικά στάδια εκχύλισης και (β) εκρόφηση του P με απιονισμένο νερό και αραιωμένο οξικό οξύ (25% v/v) (αναλογία προσροφητικού υλικού/διάλυμα εκρόφησης = 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες). Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο

Tukey, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} κάθε γεωροφητή στο ίδιο στάδιο εκρόφησης στην (α) και μεταξύ της q_{des} των τριών γεωροφητών ανά εκχυλιστικό διάλυμα στην (β).

Η εκροφημένη ποσότητα του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (P κατά Olsen) ανήλθε σε 1.34, 2.29 και 1.69 mg P/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα (**Εικόνα 7-6α**). Οι ποσότητες αυτές αποτελούν το 79.9%, 50.3% και 32.6% της ολικής q_{des} των CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα, και καθιστούν τον $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ κυρίαρχο κλάσμα στον CaT-Z και την ZFA, και το δεύτερο σημαντικότερο στην FA. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις του κλάσματος $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ στα τρία προσροφητικά υλικά είναι συγκρίσιμες με τις συγκεντρώσεις του $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (0.96-2.82 mg P/g) σε ζωικές κοπριές (Li et al., 2020), αλλά μεγαλύτερες από τις πολύ μικρές συγκεντρώσεις που απαντώνται σε γεωργικά εδάφη της ελληνικής επικράτειας (Bastounopoulou et al., 2011; Iatrou et al., 2014) ή τις ποσότητες P που εκχυλίστηκαν μέσω οξέων από κομπόστ αστικών απορριμμάτων (Fernández-Delgado et al., 2022). Ο φυτοδιαθέσιμος P θεωρείται ανταλλάξιμος (readily exchangeable) επειδή σε $\text{pH} > 7.2$ τα κυρίαρχα δισθενή φωσφορικά ανιόντα (HPO_4^{2-}) προσροφώνται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων έλξης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας (μη ειδική προσρόφηση) (Guaya et al., 2015; Loganathan et al., 2014).

Η εκρόφηση του κλάσματος Al+Fe-P σε αλκαλικές συνθήκες (NaOH-P) ανήλθε σε 0.89 mg P/g ZFA και 0.35 mg P/g FA (**Εικόνα 7-6α**), αποτελώντας το 19.5% και 6.8% της ολικής q_{des} , αντίστοιχα. Η ποσότητα του Al+Fe-P που εκροφήθηκε από τον CaT-Z ήταν πολύ χαμηλή (0.08 mg P/g), συνεισφέροντας ελάχιστα (4.8%) στην ολική q_{des} του CaT-Z (1.68 mg P/g) (**Εικόνα 7-6α**).

Η εκρόφηση σε όξινες συνθήκες (HCl-P) κατά το τρίτο στάδιο της διαδοχικής εκρόφησης έδειξε ότι το κλάσμα Ca-P ήταν κυρίαρχο στην FA με 3.15 mg P/g (60.6% της ολικής q_{des}) και το δεύτερο μεγαλύτερο στην ZFA με 1.38 mg P/g (30.2% της ολικής q_{des}) (**Εικόνα 7-6α**). Στην περίπτωση του CaT-Z, το κλάσμα Ca-P ήταν σημαντικά μικρότερο με 0.26 mg P/g (15.2% της ολικής q_{des}), συμφωνώντας με την μελέτη προσρόφησης του Κεφαλαίου 5 σε αραιωμένο και χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (Mitrogiannis et al., 2020). Τόσο το κλάσμα του NaOH-P όσο και αυτό του HCl-P θεωρούνται ως σταθερές μορφές P (non-labile P) σε γεωργικά εδάφη, επειδή σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας μέσω του μηχανισμού της ανταλλαγής προσδετών με τις χημικές ομάδες Al-OH , Fe-OH και Ca-OH των εδαφικών ορυκτών (Guaya et al., 2015)

Επιπλέον, στην παρούσα εργασία, το κλάσμα HCl-P μπορεί να περιλαμβάνει και P που διαλυτοποιήθηκε από επικαθήσεις Ca-P στην υγρή φάση ή στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (βλέπε **Εικόνα 7-9δ** για τον CaT-Z και **Εικόνα 7-10δ** για την ZFA). Οι επικαθήσεις Ca-P στην υγρή φάση είναι πιθανότερο να αναμείχθηκαν με τα σωματίδια της λεπτόκοκκης (≤ 0.2 mm) ζεολιθικής (ZFA) ή ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας (FA), παρά με τα σωματίδια του αδρόκοκκου (0.5-1 mm) τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), μετά τον διαχωρισμό των γεωροφητών από την υγρή φάση στο τέλος των πειραμάτων.

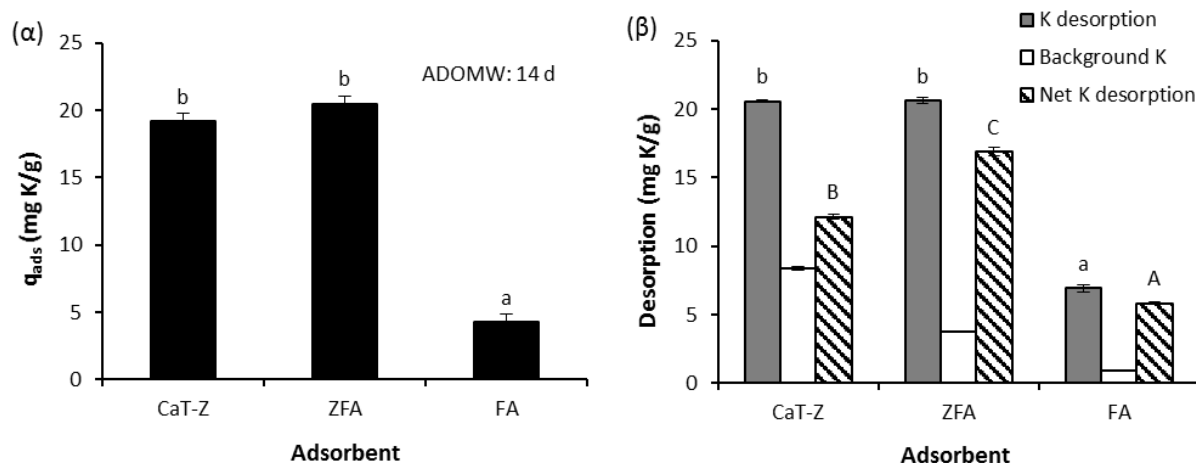
Η εκρόφηση του P με απιονισμένο νερό ανήλθε σε 0.88, 0.46 και 0.05 mg P/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα (**Εικόνα 7-6β**), συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στο 65.4%, 20.3% και 3.2% του φυτοδιαθέσιμου $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (**Εικόνα 7-6β**). Αυτό σημαίνει ότι ο υδατοδιαλυτός P ($\text{H}_2\text{O-P}$) αποτελεί σημαντικό ποσοστό του $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ στην περίπτωση του CaT-Z. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να υποδηλώνει εκρόφηση μια ποσότητας του υδατοδιαλυτού P κατά την έκπλυση του CaT-Z με απιονισμένο νερό, η οποία ακολούθησε τον διαχωρισμό του από το απόβλητο ADOMW και προηγήθηκε της διαδοχικής εκρόφησης των τριών σταδίων. Ο υδατοδιαλυτός P ($\text{H}_2\text{O-P}$) θεωρείται φυτοδιαθέσιμος αλλά είναι το πιο ασταθές κλάσμα P που απαντάται σε διάφορα βιοστερεά (biosolids) υλικά όπως η λυματολάσπη και οι κοπριές ζώων, ενώ ενδέχεται να περιέχει και μικρομόρια οργανικού P (Lemming et al., 2017; Li et al., 2020). Και τα δύο κλάσματα ($\text{H}_2\text{O-P}$ και $\text{NaHCO}_3\text{-P}$) που χαρακτηρίζονται ως ασταθής P (labile P), είναι μεν ωφέλιμα για τη λίπανση γεωργικών εδαφών αλλά και υπεύθυνα για το φαινόμενο του ευτροφισμού λόγω επιφανειακής απορροής και έκπλυσης του P από τα γεωργικά εδάφη (Li et al., 2020).

Τέλος, το αραιωμένο οξικό οξύ (CH_3COOH) προκάλεσε εκρόφηση 1.69, 2.56 και 2.97 mg P/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα (**Εικόνα 7-6β**), ακολουθώντας την τάση του συνολικά εκροφημένου P (CaT-Z < ZFA < FA) στα τρία στάδια διαδοχικής εκρόφησης. Μετά την εκρόφηση, το εμπλουτισμένο με φωσφορικά διάλυμα οξικού οξέος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα στη μιξότροφη καλλιέργεια μικροφυκών (Zhu et al., 2016).

7.2.6. Προσρόφηση K από το απόβλητο ADOMW και εκρόφηση από τους προσροφητές

Η ποσότητα του καλίου (K) που προσροφήθηκε από το απόβλητο ADOMW στον τροποποιημένο ζεόλιθο (19.2 mg/g CaT-Z) και στη ζεολιθική τέφρα (20.5 mg/g ZFA), μετά από 14 ημέρες διεργασίας, ήταν μεγαλύτερη από αυτήν στην ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα

(4.3 mg/g FA) (**Εικόνα 7-7α**). Αυτές οι τιμές υπολογίστηκαν με βάση τις υπολειμματικές συγκεντρώσεις του K στο απόβλητο, οι οποίες ήταν 1776.9, 1763.6 και 1925.7 mg/L παρουσία των CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα. Οι διαφορές στην q_{ads} για ιόντα καλίου αποδίδονται στη μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) του CaT-Z και της ZFA, σε σύγκριση με αυτήν της FA. Αρκετές μελέτες αναφέρουν ότι η ΙΑΚ συνθετικών ζεόλιθων που προέκυψαν από υδροθερμική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας με NaOH ή KOH, αυξήθηκε σε σύγκριση με την ΙΑΚ του αρχικού υλικού (FA), λόγω αύξησης της περιεκτικότητας σε ανταλλάξιμα ιόντα Na^+ ή K^+ , αντίστοιχα (Chen et al., 2012; Koukouzas et al., 2010; Xie et al., 2014b; Zhang et al., 2011).



Εικόνα 7-7. (α) Προσρόφηση καλίου (K) από το απόβλητο ADOMW στον CaT-Z, την ZFA και την FA, μετά από 14 ημέρες επαφής στους 25 °C ($C_i = 1968,7$ mg K/L, αρχικό pH = 8.16), και (β) εκρόφηση K από τα τρία προσροφητικά υλικά (CaT-Z, ZFA και FA) πριν και μετά την επαφή τους με το απόβλητο (αναλογία προσροφητή/διάλυμα 1 M NaCl = 10 g/L, διάρκεια εκρόφησης = 24 ώρες). Διαφορετικά πεζά ή κεφαλαία γράμματα στην Εικόνα (β) υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$), σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey, μεταξύ των μέσων τιμών της q_{des} για κάθε εκροφημένο κλάσμα του K ($K_{desorption}$ ή $Net K_{desorption} = K_{desorption} - Background K$).

Στην παρούσα εργασία, διαπιστώθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις ανταλλάξιμου Na^+ και K^+ στον τροποποιημένο ζεόλιθο και στη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με την ακατέργαστη τέφρα (**Πίνακας 7-6**). Το εύρημα αυτό συμφωνεί με τις βιβλιογραφικές αναφορές, ότι η ΙΑΚ ή το άθροισμα των τεσσάρων ανταλλάξιμων κατιόντων κάθε ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) είναι μεγαλύτερη από αυτήν της ακατέργαστης FA. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου Ca^{2+} και Mg^{2+} στην παρούσα ζεολιθική τέφρα δεν μετρήθηκαν. Η αναμενόμενη, με βάση τη βιβλιογραφία, αυξημένη ΙΑΚ της ZFA, υποδεικνύεται επίσης εν μέρει από τα αξιοσημείωτα ποσοστά του Na_2O (8.18-10.5% κ.β.) και

του CaO (5.25-7.90% κ.β.) στις νεοσχηματισμένες φάσεις ζεολιθικής σύστασης στην επιφάνεια της ZFA, πριν την προσρόφηση (**Εικόνα 7-10α, β και δ**), όπως δείχνουν οι σημειακές αναλύσεις EDS #2-5 και #9 στον **Πίνακα 7-8**.

Η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Ca²⁺ στον τροποποιημένο ζεόλιθο (122 meq/100 g, **Πίνακας 7-6**), μετά από εκχύλιση 24 ωρών, ήταν 3.3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για εκχύλιση 30 λεπτών (37.3 meq/100 g, μέγεθος 0.5-1.19 mm, **Πίνακας 3-1**). Η διαφορά αυτή δείχνει την σημαντική επίδραση του χρόνου εκχύλισης (με οξικό αμμώνιο) στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ανταλλάξιμων κατιόντων σε πορώδη υλικά, όπως ο ζεόλιθος (Kitsopoulos, 1999). Επίσης, το άθροισμα των τεσσάρων ανταλλάξιμων κατιόντων για την εκχύλιση των 24 ωρών (154 meq/100 g) ήταν μεγαλύτερο από αυτό της εκχύλισης των 30 λεπτών (69.3 meq/100 g).

Πίνακας 7-6. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK) και συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων κατιόντων σε meq/100 g προσροφητικού υλικού (διάρκεια εκχύλισης ανταλλάξιμων κατιόντων = 24 ώρες).

Προσροφητής	IAK	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Σύνολο κατιόντων
CaT-Z	53.0 ± 0.8	122.0 ± 8.5	4.3 ± 2.1	1.9 ± 0.1	25.8 ± 1.3	154.0
ZFA	-	-	-	47.6 ±	13.7 ±	61.2 ^α
FA	11.2 ± 0.5	-	-	0.9 ± 0.2	0.4 ± 0.0	1.3 ^β

^αΗ IAK και οι συγκεντρώσεις του Ca²⁺ και του Mg²⁺ στη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) δεν μετρήθηκαν.

^βΔεν περιλαμβάνεται η υπερεκτιμημένη συγκέντρωση του Ca²⁺ στην ιπτάμενη τέφρα (FA).

Η εκρόφηση του K, χρησιμοποιώντας διάλυμα NaCl 1 mol/L, επαλήθευσε τα προαναφερθέντα ευρήματα σχετικά με τις διαφορές στην προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) των τριών υλικών, αφού η εκροφητική ικανότητα (q_{des}) ανήλθε σε 20.6, 20.6 και 6.9 mg K/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα (βλέπε K desorption στην **Εικόνα 7-7β**). Για την FA παρατηρήθηκε μεγαλύτερη q_{des} (6.9 mg K/g) συγκριτικά με την προσροφητική ικανότητα (q_{ads} = 4.3 mg/g), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην εκρόφηση ανταλλάξιμων ιόντων καλίου από τη συγκέντρωση υποβάθρου (Background K) της FA, δηλαδή από καλιούχες ορυκτές φάσεις όπως ο ιλλίτης (βλέπε αναλύσεις XRD στην **Εικόνα 7-8β**). Ας σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις υποβάθρου ανήλθαν σε 8.4, 3.8 και 0.9 mg K/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα (**Εικόνα 7-7β**). Αφαιρώντας τη συγκέντρωση υποβάθρου από την αντίστοιχη που εκροφήθηκε από κάθε προσροφητικό υλικό, μετά την επαφή του με το απόβλητο ADOMW (K desorption – Background K), φαίνεται ότι η ZFA παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη

καθαρή εκροφητική ικανότητα (Net K desorption = 16.9 mg K/g) από αυτήν του CaT-Z (12.1 mg K/g) (**Εικόνα 7-7β**).

Σε κάθε περίπτωση, η αυξημένη συγκέντρωση ανταλλάξιμου και φυτοδιαθέσιμου καλίου στον CaT-Z και την ZFA αποτελεί θετικό αποτέλεσμα. Ζεόλιθοι που έχουν προσροφήσει K μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικό υλικό για την παροχή ανταλλάξιμου καλίου στα φυτά, ενώ παράλληλα μπορούν να μειώσουν την έκπλυση του K σε εδάφη ή φυτοδοχεία σε σύγκριση με συμβατικά, υδατοδιαλυτά λιπάσματα (Moraetis et al., 2016; Nakhli et al., 2017).

Τέλος, στις παραπάνω δοκιμές εκρόφησης με το διάλυμα NaCl, παρατηρήθηκε πολύ χαμηλή εκρόφηση NH₄-N από τα τρία υλικά και συγκεκριμένα 0.01, 0.06 και 0.22 mg N/g CaT-Z, ZFA και FA, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές, που ήταν αναμενόμενες λόγω της χαμηλής, αρχικής συγκέντρωσης του NH₄-N στο απόβλητο ADOMW (**Πίνακας 7-1**), δείχνουν αντίθετη τάση από την εκροφημένη ποσότητα K (**Εικόνα 7-7β**), καθώς λιγότερο NH₄-N εκροφήθηκε από τον CaT-Z και την ZFA συγκριτικά με την FA.

7.2.7. Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών και μηχανισμοί προσρόφησης

7.2.7.1. Αναλύσεις XRD

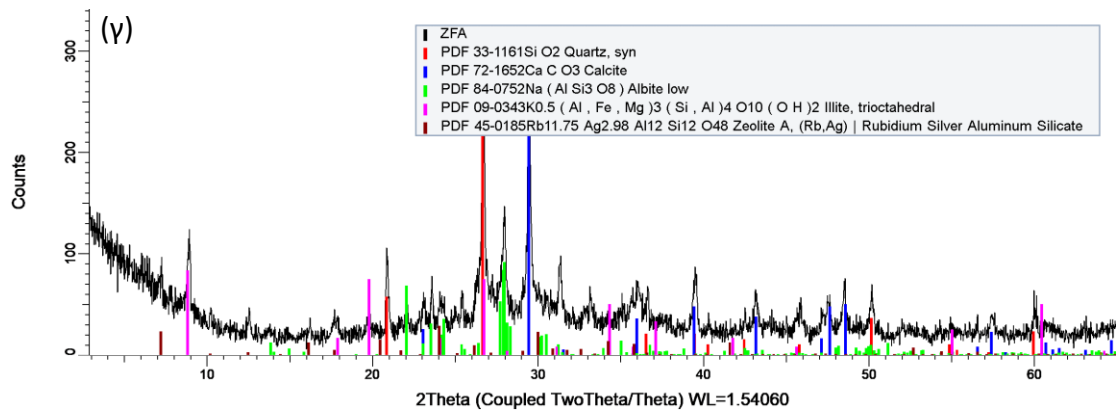
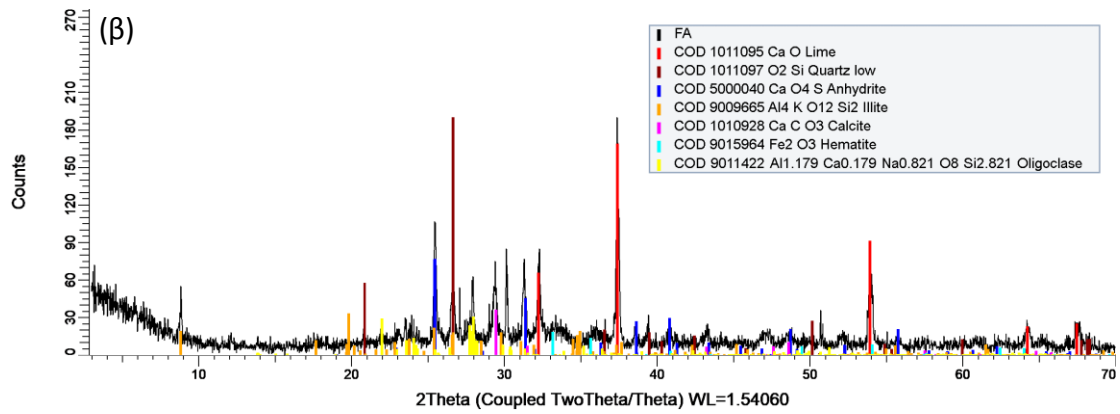
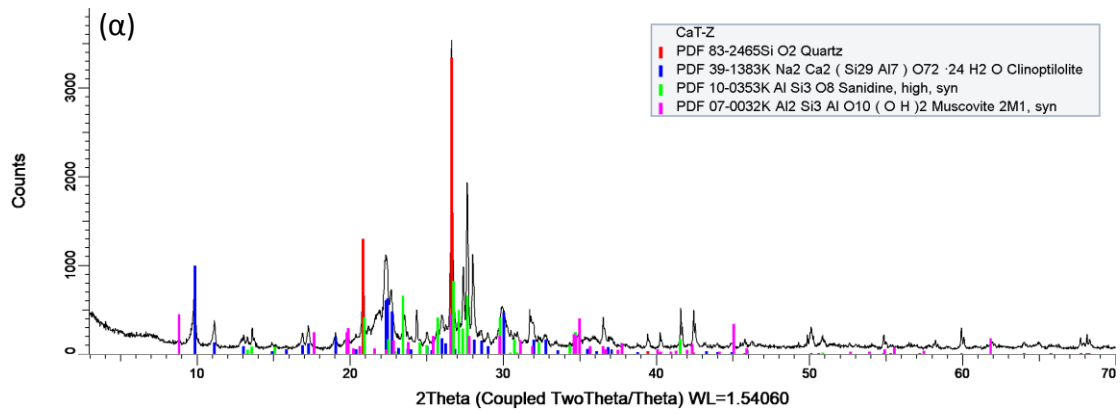
Η ορυκτολογική ανάλυση των τριών υλικών πριν την προσρόφηση παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7-8α-γ**. Στο ακτινοδιάγραμμα του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) ανιχνεύθηκαν χαλαζίας, κλινοπτιλόλιθος, καλιούχος άστριος και μοσχοβίτης (**Εικόνα 7-8α**). Στην ιπτάμενη τέφρα (FA) ταυτοποιήθηκαν οι φάσεις της ασβέστου, του χαλαζία, του ανυδρίτη, του ιλλίτη, του ασβεσίτη, του αιματίτη και του ολιγόκλαστου (**Εικόνα 7-8β**). Στο ακτινοδιάγραμμα της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) (**Εικόνα 7-8γ**) ανιχνεύθηκαν ορυκτές φάσεις που παρατηρήθηκαν στην ακατέργαστη τέφρα (χαλαζίας, ασβεσίτης και ιλλίτης) μαζί με τον αλβίτη και τον νεοσχηματισμένο ζεόλιθο τύπου A (zeolite-A) (Koukouzas et al., 2010; Moutsatsou et al., 2006; Vanouraki et al., 2020a). Παρόλα αυτά, στη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα δεν ανιχνεύθηκαν οι ασβεστούχες φάσεις της ασβέστου και του ανυδρίτη, οι οποίες είχαν παρατηρηθεί σε προγενέστερη μελέτη μετά την υδροθερμική επεξεργασία τέφρας από το λιγνιτικό σταθμό του Αγίου Δημητρίου στην Πτολεμαΐδα με 0.5 mol/L NaOH (Mouhtaridis et al., 2003). Άρα, σύμφωνα με την ανάλυση XRD (**Εικόνα 7-8γ**), η ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) είναι ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από ζεολιθικές και μη ζεολιθικές ορυκτές

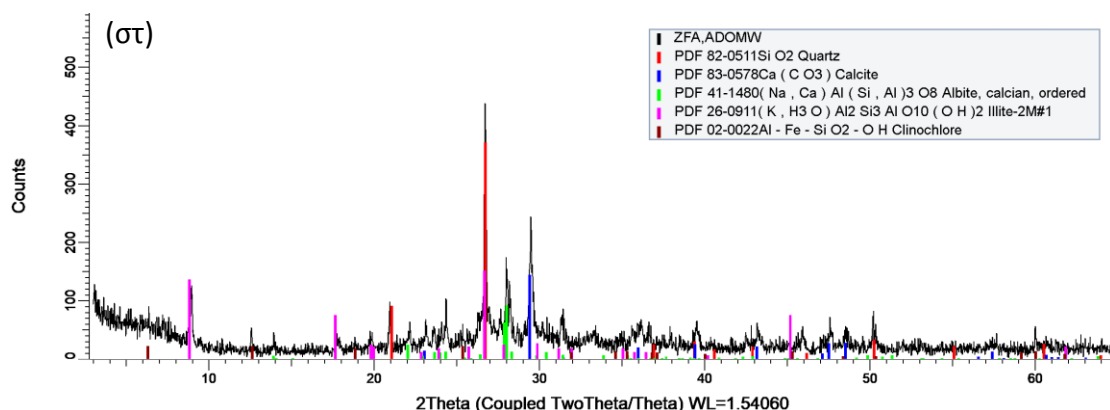
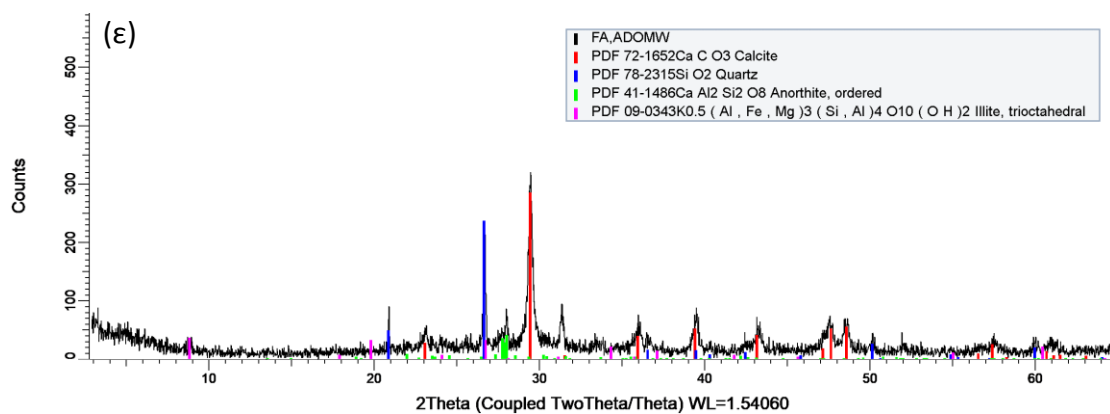
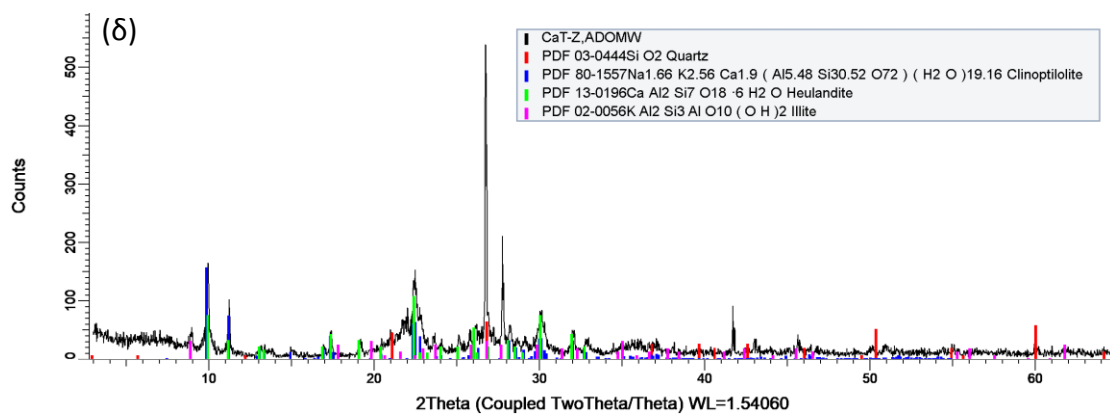
φάσεις. Οι μη ζεολιθικές φάσεις περιέχουν οξείδια Ca, Mg, Al και Fe, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με φωσφορικά ανιόντα της υγρής φάσης (Xie et al., 2014b).

Οι αναλύσεις XRD των τριών υλικών, μετά την επαφή με το χωνεμένο απόβλητο (ADOMW), δεν έδειξαν κάποια νέα ορυκτά φάση που να περιέχει φώσφορο (**Εικόνα 7-8δ-στ**). Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο ζεόλιθος τύπου A δεν ανιχνεύθηκε στο ακτινοδιάγραμμα της ζεολιθικής τέφρας μετά την προσρόφηση (**Εικόνα 7-8στ**). Παρόλα αυτά, οι φωτογραφίες SEM στην **Εικόνα 7-10** (υποενότητα 7.6.3.2) και οι σημειακές αναλύσεις EDS στον **Πίνακα 7-8** (#10, 12-15) μετά τη διεργασία της προσρόφησης, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη φάσεων ζεολιθικής σύστασης με σημαντικά ποσοστά Na_2O (2.11-4.54% κ.β.), SiO_2 (33.1-37.8% κ.β.) και Al_2O_3 (23.9-27.6% κ.β.) στην επιφάνεια της ζεολιθικής τέφρας. Πρόσφατη μελέτη αναφέρει ότι η κρυσταλλική φάση σιδηρούχου ζεόλιθου A (Fe-zeolite-A), που προέκυψε από την επεξεργασία συνθετικού ζεόλιθου A με διάλυμα κιτρικού σιδήρου του αμμωνίου (ammonium ferric citrate) ως πηγή ιόντων Fe^{3+} , μετατράπηκε σε μια άμορφη φάση, όπως έδειξαν οι αναλύσεις XRD, μετά την προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με αρχικό pH 5.0 (Saifuddin et al., 2019). Ως αιτία, αναφέρθηκε η κατάρρευση (collapse) του κρυσταλλικού πλέγματος του ζεόλιθου λόγω διαλυτοποίησης ιόντων Al^{3+} και Na^+ , σύμφωνα με τις χημικές αναλύσεις των κρυστάλλων μέσω των τεχνικών EDS και XPS (Saifuddin et al., 2019). Η χημική αλληλεπίδραση φυσικών ζεόλιθων με αλατούχα διαλύματα, που μπορεί να οδηγήσει σε αντιδράσεις υδρόλυσης, διαλυτοποίηση (dissolution) κατιόντων, αποδόμηση (degradation) του αργιλοπυριτικού κρυσταλλικού πλέγματος, επιφανειακή διάβρωση κρυστάλλων ή ακόμα και μετασχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων, εξαρτάται από το pH του διαλύματος, όπως και από τα δομικά χαρακτηριστικά και τη χημική σύσταση των ζεόλιθων (Filippidis et al., 1996). Συγκεκριμένα, φυσικοί ζεόλιθοι με μικρή περιεκτικότητα σε Si και επομένως μικρή αναλογία Si/Al, όπως ο νατρόλιθος (natrolite) και ο τομσονίτης (thomsonite), παρουσίασαν μεγαλύτερη αλληλεπίδραση συγκριτικά με τον χοϊλανδίτη και τον σιλβίτη (ζεόλιθοι με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Si) σε διάλυμα 1 M NaCl με διαφορετικές τιμές pH (1.13-11.30) (Filippidis et al., 1996). Μάλιστα, οι αναλύσεις XRD των παραπάνω ζεόλιθων μετά την επαφή τους με διαλύματα NaCl, σε αρχικό pH 10.12 και 11.30, έδειξαν την φάση του ανάλκιμου (analcime) μαζί με τον νατρόλιθο και τον τομσονίτη.

Στην παρούσα μελέτη, η απουσία των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του ζεόλιθου A στο ακτινοδιάγραμμα XRD της ZFA μετά από την επαφή της με το αλκαλικό απόβλητο ADOMW (**Εικόνα 7-8στ**), μπορεί να οφείλεται ομοίως σε διαλυτοποίηση ή ανταλλαγή κατιόντων από

τους ζεολιθικούς κρυστάλλους. Κάτι τέτοιο υποδεικνύεται από τα μειωμένα ποσοστά του Na_2O (2.11-4.54% κ.β.) και του SiO_2 (33.1-37.8% κ.β.) σε συγκεκριμένες φάσεις ζεολιθικής σύστασης μετά την προσρόφηση (βλέπε αναλύσεις SEM-EDS #10, 12-17 στον **Πίνακα 7-8**). Σε αντίθεση με την παραπάνω μελέτη προσρόφησης που έγινε σε όξινο pH (Saifuddin et al., 2019), η διαλυτοποίηση ιόντων Al^{3+} (dealumination) από την ζεολιθική τέφρα στις αλκαλικές συνθήκες του αποβλήτου ADOMW μάλλον δεν ευνοείται (Rožić et al., 2005). Συνοψίζοντας, η απελευθέρωση κατιόντων (Na^+ , Si^{4+}) από τις ζεολιθικές φάσεις της υδροθερμικά επεξεργασμένης τέφρας μπορεί να προκάλεσε τη μείωση της περιεκτικότητάς της σε ζεόλιθο A, και μάλιστα κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής XRD (Saifuddin et al., 2019; Vordonis et al., 1988)..





Εικόνα 7-8. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (α) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), (β) της ιπτάμενης τέφρας (FA), και (γ) της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA) πριν την προσρόφηση, καθώς και (δ) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z, ADOMW), (ε) της ιπτάμενης τέφρας (FA, ADOMW), και (στ) της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA, ADOMW) μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου.

7.2.7.2. Αναλύσεις SEM-EDS

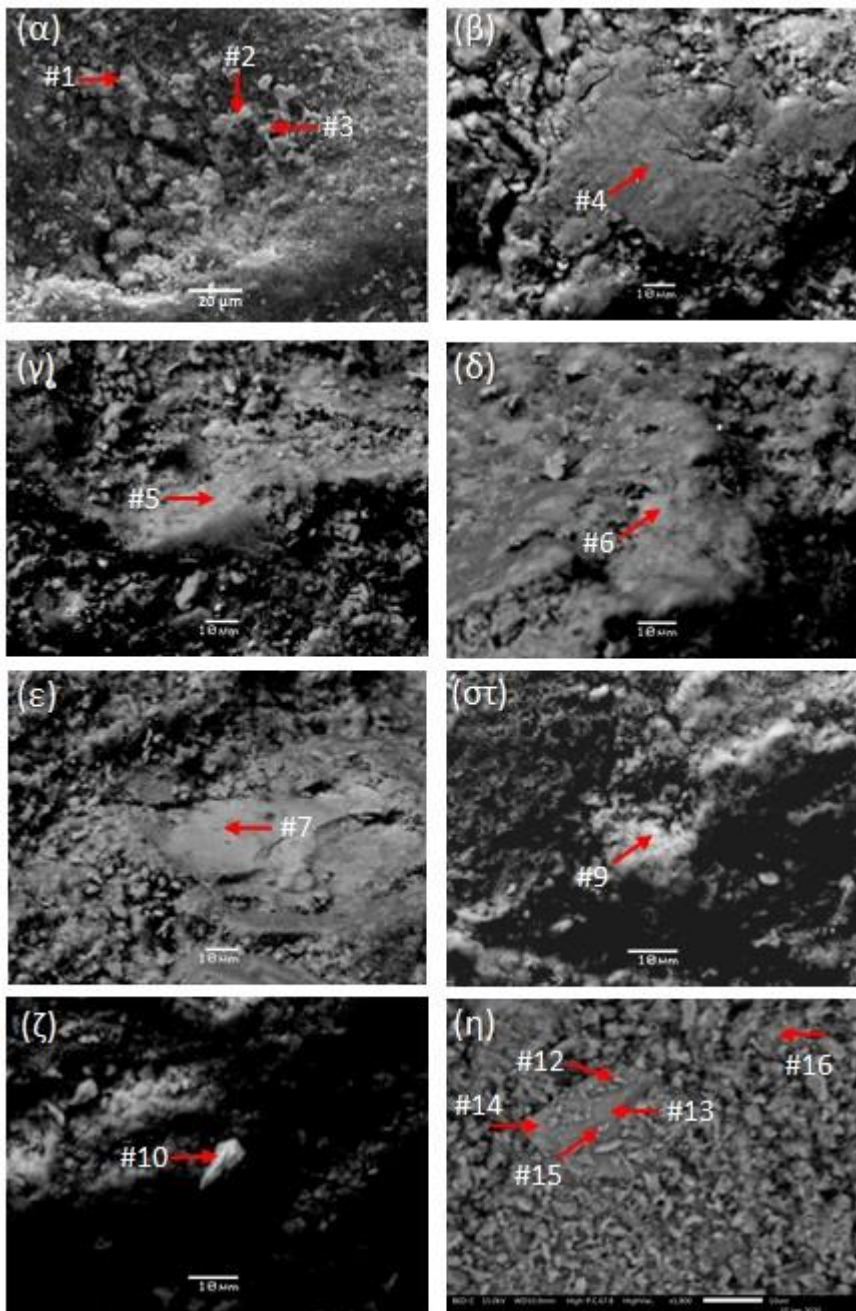
Οι εικόνες SEM δείχνουν την τραχιά και ετερογενή επιφάνεια των τριών προσροφητικών υλικών πριν και μετά τη διεργασία της προσρόφησης (**Εικόνες 7-9, 7-10 και 7-11**). Αρκετές σημειακές αναλύσεις EDS, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADOMW, επιβεβαιώνουν την παρουσία P (ως P_2O_5) στα τρία υλικά κυρίως ως φάσεις Ca-P, ενώ το P_2O_5 δεν ανιχνεύθηκε στις αναλύσεις πριν την προσρόφηση (**Πίνακες 7-7, 7-8 και 7-9**). Επιλεγμένες

θέσεις αναλύσεων EDS, στις οποίες ανιχνεύθηκε P, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7-9β-η (Πίνακας 7-7)** για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z), στην **Εικόνα 7-10ζ-ι (Πίνακας 7-8)** για την ζεολιθική τέφρα (ZFA), και στην **Εικόνα 7-11γ-δ (Πίνακας 7-9)** για την ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα (FA). Οι στοιχειακές αναλύσεις EDS, που αναγράφονται στους **Πίνακες 7-7, 7-8 και 7-9**, περιγράφονται και ερμηνεύονται λεπτομερώς στη συνέχεια.

Τροποποιημένος ζεόλιθος

Οι σημειακές αναλύσεις EDS #1-3 (**Πίνακας 7-7, Εικόνα 7-9α**) της επιφάνειας του CaT-Z, πριν από την προσρόφηση, δείχνουν θέσεις που περιέχουν υψηλά ποσοστά CaO (44.8-64% κ.β.), ως συνέπεια της επεξεργασίας του αρχικού υλικού με διάλυμα Ca(OH)₂ (Mitrogiannis et al., 2017). Η παρουσία του P₂O₅ στον CaT-Z, μετά την προσρόφηση, ανιχνεύθηκε σε κρυστάλλους που περιείχαν 15-23.1% κ.β. CaO (αναλύσεις #4, 9, 10, και 12-16 στην **Εικόνα 7-9β, στ, ζ και η**). Οι φάσεις φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) εμφανίζονται είτε ως συμπαγές, λεπτό στρώμα (ανάλυση #5 στη **Εικόνα 7-9γ** και #6 στην **Εικόνα 7-9δ**) είτε ως κρύσταλλοι (αναλύσεις #12 και #15 στην **Εικόνα 7-9η**).

Τα αυξημένα ποσοστά του K₂O (5.0-10.5% κ.β.) στον CaT-Z μετά την προσρόφηση, αποδεικνύονται από τις αναλύσεις #5-9 και #13-15 (**Πίνακας 7-7**). Οι αναλύσεις #5 (**Εικόνα 7-9γ**) και #7 (**Εικόνα 7-9ε**) μπορεί να σχετίζονται με κρυστάλλους καλιούχου άστριου και ιλλίτη, αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του K₂O στη ζεολιθική περιοχή του CaT-Z μετά από πειράματα προσρόφησης σε αραιωμένο, χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου, παρατηρήθηκε επίσης στη μελέτη του Κεφαλαίου 5 (**Πίνακας 5-6**), σύμφωνα με τις στοιχειακές αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (Mitrogiannis et al., 2020). Η αύξηση αυτή υποδηλώνει τον μηχανισμό της ανταλλαγής κατιόντων μεταξύ των κατιόντων του κλινοπτιλόλιθου και των διαλυτών ιόντων K⁺ του αποβλήτου. Στην παρούσα εργασία, τα ποσοστά του K₂O έναντι του CaO στις σημειακές αναλύσεις EDS μετά την προσρόφηση (**Πίνακας 7-7**), παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική, αρνητική γραμμική συσχέτιση με $R^2 = 0.760$ και εξίσωση $y = -0.211x + 8.757$ ($n = 13, p = 0.000$). Αυτή η συσχέτιση υποδεικνύει την ανταλλαγή μεταξύ Ca²⁺ και K⁺ ως εξής: $\text{CaT-Z} \equiv \text{Ca}^{2+} + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{CaT-Z} \equiv 2\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+}$ (όπου \equiv συμβολίζεται η επιφάνεια του προσροφητή).



Εικόνα 7-9. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν (α) και μετά (β-η) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Η γραμμή της κλίμακας μεγέθυνσης στην Εικόνα (η) είναι 10 μm . Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τα σημεία των αναλύσεων EDS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.7.

Ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα

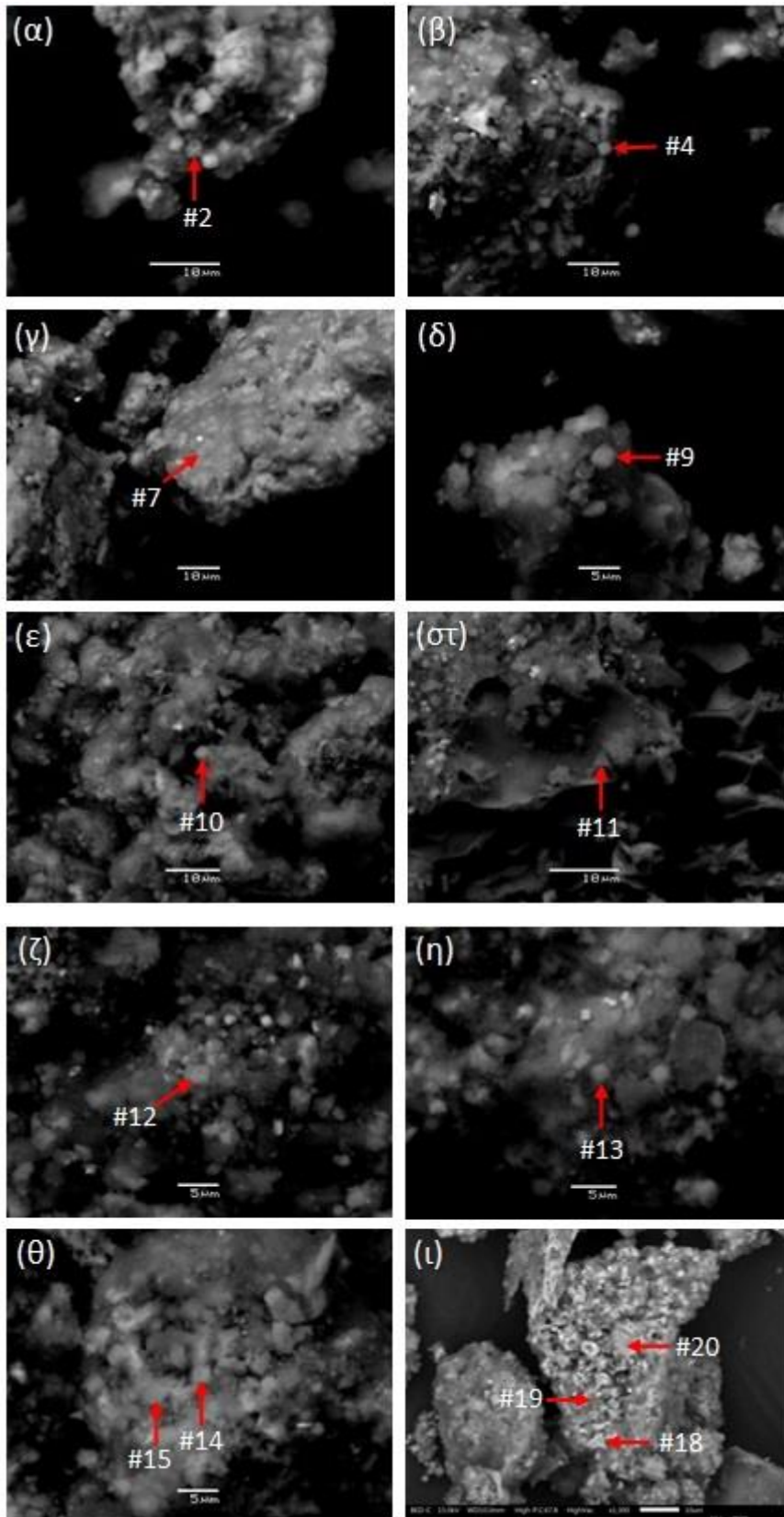
Η περιεκτικότητα των νεοσχηματισμένων φάσεων ζεολιθικής σύστασης στην επιφάνεια της ZFA σε Na_2O και K_2O πριν την προσρόφηση, ανήλθε σε 8.18-10.5% και 0.22-0.62% κ.β., αντίστοιχα, σύμφωνα με τις αναλύσεις #2-5 και #9 (Πίνακας 7-8). Οι θέσεις κάποιων σημειακών αναλύσεων EDS πριν την προσρόφηση αποτυπώνονται στις **Εικόνες 7-10α, β** και

δ. Προγενέστερες μελέτες που χρησιμοποίησαν διάλυμα NaOH για την υδροθερμική επεξεργασία ιπτάμενων τεφρών, αναφέρουν παρόμοια ποσοστά Na₂O και K₂O στους νεοσχηματισμένους ζεολιθικούς κρυστάλλους (Itskos et al., 2015; Koukouzas et al., 2010). Στην παρούσα εργασία, η αναλογία Si₂O (38.5-50.4% κ.β.) προς Al₂O₃ (23.6-28.1% κ.β.) στις νέες φάσεις κυμάνθηκε μεταξύ 1.42 και 2.14, σύμφωνα με τις αναλύσεις #2-5 και #9 (**Πίνακας 7-8**). Επιπλέον, οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι περιέχουν CaO και Fe₂O₃ που προϋπήρχαν στην ακατέργαστη τέφρα (αναλύσεις #2-5 και #9, **Πίνακας 7-8**). Μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου, παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας των ζεολιθικών κρυστάλλων σε Na₂O (2.11-4.54% κ.β.) και SiO₂ (33.1-37.8% κ.β.), σχετικά αμετάβλητη περιεκτικότητα σε Al₂O₃ (23.9-27.6% κ.β.), και αύξηση της περιεκτικότητας σε K₂O (5.09-9.97% κ.β.), η οποία υποδεικνύει την προσρόφηση ιόντων K⁺ (βλέπε αναλύσεις #10 και #12-17 στον **Πίνακα 7-8** και στην **Εικόνα 7-10ε** και **ζ-θ**).

Ωστόσο, η αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ποσοστών του K₂O και του Na₂O στις αναλύσεις #10-17 είναι στατιστικά μη σημαντική με $R^2 = 0.432$ ($n = 8$, $p = 0.076$). Αυτά τα δεδομένα δεν υποδεικνύουν ξεκάθαρα την ανταλλαγή ιόντων Na⁺ με ιόντα K⁺ στους ζεολιθικούς κρυστάλλους ($ZFA \equiv Na^+ + K^+ \rightarrow ZFA \equiv K^+ + Na^+$). Αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι η αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ποσοστών του CaO και του K₂O στις αναλύσεις #10-17 (**Πίνακας 7-8**) είναι στατιστικά σημαντική με $R^2 = 0.876$ και εξίσωση $y = -0.624x + 11.618$ ($n = 8$, $p = 0.000$), υποδεικνύοντας την ανταλλαγή μεταξύ Ca²⁺ και K⁺.

Το ποσοστό του P₂O₅ (0.44-2.23 % κ.β.) στις αναλύσεις #12-15 και #17 (**Πίνακας 7-8**) υποδεικνύει την προσρόφηση του P στους ζεολιθικούς κρυστάλλους της ZFA. Η υψηλή περιεκτικότητα σε CaO (51.3% κ.β.) και P₂O₅ (42.9% κ.β.) στην ανάλυση #18 (**Εικόνα 7-10ι**) επιβεβαιώνει το σχηματισμό κάποιας φάσης φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA). Η συγκεκριμένη φάση δεν ανιχνεύθηκε στο ακτινοδιάγραμμα XRD της ZFA προφανώς λόγω χαμηλής συγκέντρωσης (**Εικόνα 7-8στ**). Επίσης, η ύπαρξη απατίτη ή άλλης φάσης Ca-P σε ακατέργαστη FA από τον ΑΗΣ της Καρδιάς δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Kostakis, 2011). Επομένως, δεν αποκλείεται ότι ο σχηματισμός και η κατακρήμνιση του Ca-P έλαβαν χώρα στην υγρή στιβάδα (liquid film) που περιβάλλει την επιφάνεια της ZFA. Σύμφωνα με αυτό το σενάριο, ιόντα Ca²⁺ απελευθερώθηκαν από τις ασβεστούχες κρυσταλλικές φάσεις της ZFA και αντέδρασαν με τα

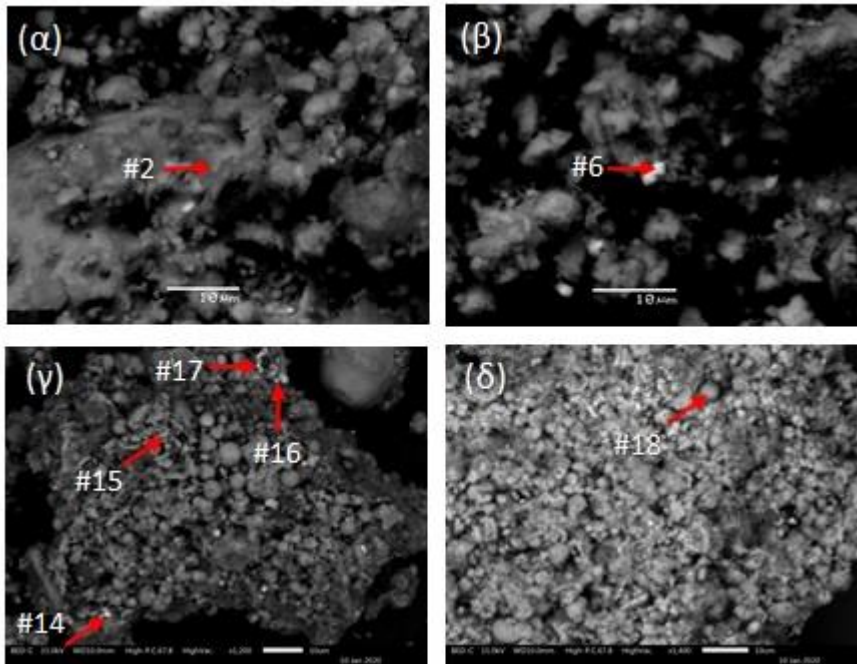
διαλυμένα φωσφορικά ανιόντα του αποβλήτου ADOMW, διεργασία που ευνοείται υπό αλκαλικές συνθήκες (Hermassi et al., 2017b; Vordonis et al., 1988).



Εικόνα 7-10. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για τη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) πριν (α-δ) και μετά (ε-ι) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Η γραμμή της κλίμακας μεγέθυνσης στην Εικόνα (δ) είναι 10 μm. Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τα σημεία των αναλύσεων EDS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8.

Ιπτάμενη τέφρα

Οι σημειακές αναλύσεις EDS #1-3 και #7-8 στην επιφάνεια της ιπτάμενης τέφρας (FA) πριν την προσρόφηση (**Πίνακας 7-9**), δείχνουν την υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Η ανίχνευση οξειδίων του σιδήρου (FeO) σε κάποιες θέσεις (αναλύσεις #4 και #6 στον **Πίνακα 7-9** και στην **Εικόνα 7-11β**) μπορεί να σχετίζεται με την ορυκτή φάση του αιματίτη (Fe₂O₃) (βλέπε ανάλυση XRD στην **Εικόνα 7-8β**), ο οποίος έχει ανιχνευθεί και παλαιότερα σε τέφρα του ΑΗΣ της Καρδιάς (Kostakis, 2011). Άλλες θέσεις περιέχουν οξείδια Si και Al (ανάλυση #5 στον **Πίνακα 7-9**), τα οποία αποτελούν πρόδρομα συστατικά για τον σχηματισμό του ζεόλιθου A, που ανιχνεύθηκε στο ακτινοδιάγραμμα XRD της υδροθερμικά επεξεργασμένης τέφρας (ZFA). Η περιεκτικότητα της FA σε P₂O₅ μετά την προσρόφηση κυμαίνεται από 0.87 έως 3.83% κ.β. (αναλύσεις #9-18 στον **Πίνακα 7-9** και στην **Εικόνα 7-11βγ-δ**). Ωστόσο, στην επιφάνεια της ακατέργαστης FA δεν ανιχνεύθηκαν υψηλότερα ποσοστά CaO και P₂O₅, όπως παρατηρήθηκε στην ανάλυση #18 της ζεολιθικής τέφρας (**Εικόνα 7-10δ**), μολονότι η FA παρουσίασε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) για P στο απόβλητο ADOMW και μεγαλύτερη εκροφημένη ποσότητα (q_{des}) του κλάσματος Ca-P (HCl-P) συγκριτικά με την ZFA. Για να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη θέσεων με ανάλογα, υψηλά ποσοστά κ.β. CaO και P₂O₅ στην επιφάνεια της FA, απαιτούνται αναλύσεις σε περισσότερους κόκκους της FA. Όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), τα ποσοστά του K₂O και του CaO στις αναλύσεις EDS της ιπτάμενης τέφρας (βλέπε **Πίνακα 7-9**, εξαιρουμένων των αναλύσεων #13 και 17) παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική, αρνητική συσχέτιση με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0.982$ και εξίσωση $y = -0.245x + 9.462$ ($n = 8$, $p = 0.000$), γεγονός που υποδηλώνει τη συμμετοχή των ασβεστούχων ορυκτών φάσεων (π.χ. ασβεστίτης) της τέφρας στην προσρόφηση K⁺ μέσω της ανταλλαγής κατιόντων. Παρόλα αυτά, κάτι τέτοιο έρχεται σε αντίθεση με τη φασματική υπογραφή των ανθρακικών ανιόντων στο δείγμα της τέφρας μετά την προσρόφηση (σταθεροποίηση του K₂CO₃ ως μία παραλλαγή του ασβεστίτη), όπως συζητείται στην επόμενη ενότητα (7.2.7.3) για τις αναλύσεις IR-ATR.



Εικόνα 7-11. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για την υπτάμενη τέφρα (FA) πριν (α-β) και μετά (γ-δ) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιτριβείου (ADOMW). Η γραμμή της κλίμακας μεγέθυνσης στις Εικόνες (γ) και (δ) είναι 10 μm. Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τα σημεία των αναλύσεων EDS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.9.

Πίνακας 7-7. Σημειακές αναλύσεις EDS (% οξειδίων κ.β.) για τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) πριν και μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW).

Ανάλυση	Πριν την προσρόφηση			Μετά την προσρόφηση												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Οξείδιο																
SiO ₂	31.0	28.7	46.5	60.0	65.8	63.2	55.3	39.3	49.6	2.63	50.2	35.1	35.2	40.7	39.2	41.6
TiO ₂	n.d. ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.36	3.13	n.d.	n.d.	n.d.	1.53	2.05	1.85	1.32	n.d.
Al ₂ O ₃	4.94	4.57	4.97	7.36	14.1	13.4	19.2	14.7	11.8	0.29	3.54	5.78	12.2	13.8	10.1	7.37
Fe ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	1.39	n.d.	n.d.	8.93	20.8	1.11	n.d.	0.71	3.27	11.0	10.9	7.82	1.16
MgO	n.d.	n.d.	n.d.	1.45	0.63	0.67	4.91	3.55	1.76	n.d.	0.87	2.77	5.33	4.90	4.26	0.97
CaO	60.4	64.0	44.8	21.0	4.16	6.07	1.57	2.17	15.9	48.5	20.0	17.8	12.8	6.43	15.0	23.1
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	3.66	2.76	3.69	3.66	8.56	10.5	7.72	8.78	6.62	0.19	1.97	2.98	6.25	7.23	5.00	3.36
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	4.96	3.09	5.41	n.d.	n.d.	6.61	1.08	5.33	11.2	4.00	4.01	5.88	3.39
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.27	n.d.	n.d.	0.63	n.d.
Total	100.0	100.0	100.0	100.3	97.0	99.3	99.0	92.5	93.4	52.7	82.6	80.4	88.9	89.8	89.1	80.9

^an.d. (not detected): κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Πίνακας 7-8. Σημειακές αναλύσεις EDS (% οξειδίων κ.β.) για τη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) πριν και μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Οι τιμές με έντονους χαρακτήρες μέσα σε πλαίσια αφορούν κρυστάλλους ζεολιθικής σύστασης όπως διακρίνονται στις φωτογραφίες SEM.

	Πριν την προσρόφηση									Μετά την προσρόφηση										
Ανάλυση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Οξείδιο																				
SiO ₂	31.0	38.5	39.8	46.7	41.9	43.4	25.4	31.6	50.4	35.8	45.0	33.1	37.8	35.7	36.9	37.5	37.3	2.62	32.3	45.6
TiO ₂	0.46	0.72	0.56	n.d. ^a	n.d.	2.00	n.d.	0.52	0.35	n.d.	0.33	0.37	0.29	0.31	0.46	0.40	0.72	n.d.	1.12	1.14
Al ₂ O ₃	14.6	23.9	28.1	25.4	26.9	22.5	15.3	19.5	23.6	27.3	24.8	23.9	27.6	24.6	26.2	26.5	25.9	1.76	20.2	24.9
Fe ₂ O ₃	2.14	1.73	1.36	0.90	1.13	3.97	4.48	4.21	1.47	1.01	6.32	2.97	1.57	5.14	6.92	2.22	1.76	n.d.	7.55	4.73
MgO	2.51	2.09	1.79	0.77	1.78	6.86	4.20	4.85	2.07	2.18	2.56	4.12	3.33	3.13	2.83	1.46	3.25	n.d.	6.23	3.81
CaO	27.6	7.90	7.30	5.25	6.85	3.26	28.3	16.2	4.93	8.23	1.00	9.51	6.33	7.23	7.23	3.74	10.08	51.3	8.41	3.98
Na ₂ O	4.36	8.18	9.99	10.5	10.5	7.46	4.45	6.23	9.90	4.53	0.34	3.29	4.54	3.60	3.61	2.11	3.70	n.d.	0.72	0.75
K ₂ O	2.08	0.62	0.49	n.d.	0.37	0.74	0.28	0.47	0.22	6.83	10.5	5.93	8.70	5.99	6.62	9.97	5.09	0.61	4.05	7.08
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.23	1.36	0.89	0.44	n.d.	0.80	42.9	1.48	0.59
SO ₃	1.19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.96	0.84	1.31	n.d.	0.53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	85.9	83.7	89.5	89.6	89.5	91.0	83.2	84.9	92.9	86.5	90.8	85.5	91.5	86.6	91.2	83.9	88.6	99.1	82.1	92.6

^an.d. (not detected): κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Πίνακας 7-9. Σημειακές αναλύσεις EDS (% οξειδίων κ.β.) για την ιπτάμενη τέφρα (FA) πριν και μετά την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW).

Ανάλυση	Πριν την προσρόφηση								Μετά την προσρόφηση									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Οξείδιο																		
SiO ₂	1.82	6.00	3.18	6.21	43.3	6.10	14.8	2.53	15.6	20.8	25.8	22.3	26.2	35.9	27.5	27.2	32.2	0.53
TiO ₂	n.d. ^a	0.47	n.d.	n.d.	0.43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	0.88	3.74	1.39	4.52	20.4	4.60	7.19	1.83	20.8	18.0	16.8	19.5	17.2	12.0	16.9	17.8	17.6	0.49
Fe ₂ O ₃	1.30	8.02	0.70	52.3	4.76	49.6	2.12	0.52	18.0	13.7	9.52	13.5	9.18	29.3	4.52	3.81	7.61	n.d.
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	0.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	0.44	1.48	1.21	2.12	5.06	2.09	2.56	0.58	3.40	3.59	4.00	3.49	3.79	1.26	3.25	2.23	3.29	0.64
CaO	45.2	34.5	48.7	17.0	7.68	27.3	44.4	53.2	33.9	24.9	17.9	22.6	16.3	5.19	34.2	32.2	10.7	42.5
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.71	0.90	1.11	1.13	5.67	n.d.	0.95	1.17	n.d.
K ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.44	n.d.	0.23	n.d.	1.65	3.49	5.07	3.90	5.14	1.57	0.67	1.52	7.06	n.d.
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.93	2.72	3.83	2.98	3.34	1.42	0.87	1.75	2.31	1.00
SO ₃	2.72	2.75	3.17	4.34	2.31	5.13	13.3	3.03	n.d.	0.80	1.05	0.58	3.18	n.d.	n.d.	n.d.	0.55	0.56
Total	52.4	57.0	58.4	86.9	85.4	94.7	84.6	61.8	95.4	88.8	84.9	90.0	85.4	92.4	87.9	87.5	82.5	45.7

^an.d. (not detected): κάτω από το όριο ανίχνευσης.

7.2.7.3. Αναλύσεις IR-ATR

Στα φάσματα του ζεόλιθου (CaT-Z) και της ζεολιθικής τέφρας (ZFA), μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADOMW (Εικόνα 7-12), εντοπίζονται ορισμένες χαρακτηριστικές διαφορές που περιλαμβάνουν: (α) την ανοδική μετατόπιση (upshift) της ισχυρής ζώνης του πυριτικού δεσμού από τους 1013 στους περίπου 1022 cm^{-1} στον CaT-Z και από τους 974 στους 991 cm^{-1} στην ZFA, και (β) μεταβολές της σχετικής έντασης των δύο ζωνών των ανθρακικών ανιόντων (CO_3^{2-}) στους 860-875 cm^{-1} και 1415-1475 cm^{-1} , που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου (ν_2) και ασύμμετρης έκτασης (ν_3) των CO_3^{2-} , αντίστοιχα. Ειδικότερα, η φάση του αραγωνίτη στον CaT-Z πριν την προσρόφηση εκδηλώνεται με τους τρόπους δόνησης ν_2 και ν_3 στους 858 και 1473 cm^{-1} , ενώ η φάση του ασβεστίτη στους 875 και 1415-1430 cm^{-1} , αντίστοιχα, με τον αραγωνίτη να εμφανίζεται ως η κύρια ανθρακική φάση (Εικόνα 7-12). Παρόλα αυτά, η φάση του αραγωνίτη μειώνεται σημαντικά στον ζεόλιθο CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADOMW, κρίνοντας κυρίως από τη ζώνη δονήσεων ν_2 στους 858 cm^{-1} , η οποία σχεδόν εξαφανίζεται.

Οι φασματικές αλλαγές της ιπτάμενης τέφρας (FA) είναι πιο έντονες. Πρώτον, η ευρεία φασματική ζώνη στους 900-1200 cm^{-1} γίνεται πιο συμμετρική με κέντρο τους 1022 cm^{-1} περίπου. Δεύτερον, οι στενές ζώνες στους 595, 613 και 679 cm^{-1} (ασύμμετρες καμπτικές δονήσεις ν_4 των τετραέδρων SO_4^{2-}), και η ισχυρή ζώνη με κορυφή στους 1113 cm^{-1} και ώμους στους 1148 και 1200 cm^{-1} (ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις ν_3 των τετραέδρων SO_4^{2-}), οι οποίες σχετίζονται με την παρουσία του ανυδρίτη (CaSO_4) (Lafuente et al., 2015; Möncke et al., 2014), εξαφανίζονται μετά την επαφή με το απόβλητο ADOMW. Η αλλαγή στις θεϊκές ομάδες της FA συμφωνεί με την ισχυρή μείωση των ποσοστών του SO_3 στις αναλύσεις EDS μετά την προσρόφηση (Πίνακας 7-9).

Αντίθετα, οι ασύμμετρες καμπτικές δονήσεις ν_4 του ασβεστίτη στους περίπου 713 cm^{-1} (κάμψη εντός επιπέδου, η οποία φαίνεται καθαρά στην ιπτάμενη τέφρα και πολύ ασθενώς στον τροποποιημένο ζεόλιθο και την ζεολιθική τέφρα), και οι αντίστοιχοι τρόποι δόνησης ν_2 και ν_3 στους 875 και 1415-1430 cm^{-1} , αποκτούν σχετική ένταση μετά την προσρόφηση. Μια πιθανή εξήγηση για τις παραπάνω αλλαγές είναι η διαλυτοποίηση των θεϊκών ομάδων της FA και η αντικατάστασή τους από ανθρακικά ιόντα του αποβλήτου, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή αλκαλικότητα (Πίνακας 7-1).

Οι φασματικές αλλαγές που προκαλούνται στις χημικές ομάδες των τριών υλικών αναλύονται λεπτομερώς στη συνέχεια.

α) Η φασματική υπογραφή του φωσφόρου

Η φασματική υπογραφή για την προσρόφηση των ορθοφωσφορικών ανιόντων είναι οι δύο ζώνες που αντιστοιχούν στις ασύμμετρες εκτατικές (ν_3) και καμπτικές δονήσεις (ν_4) των τετραέδρων των φωσφορικών ανιόντων, που αναμένονται στους περίπου 960-1020 και 550-570 cm^{-1} , αντίστοιχα (Mitrogiannis et al., 2018; Palles et al., 2016), ανάλογα με το κατιόν που εξισορροπεί το αρνητικό φορτίο τους. Δεδομένου ότι στις αναλύσεις SEM-EDS των τριών υλικών μετά την προσρόφηση ανιχνεύθηκαν φάσεις Ca-P, το κατιόν εξισορρόπησης του φορτίου των φωσφορικών είναι κυρίως το Ca^{2+} . Έτσι, το φάσμα ATR του γνήσιου ή ανθρακικού υδροξυαπατίτη (βλέπε π.χ. RRUFF ID: R50512) (Lafuente et al., 2015) είναι μία από τις πιο σχετικές ορθοφωσφορικές ενώσεις που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά: η ισχυρότερη ζώνη των εκτατικών δονήσεων (ν_3) φαίνεται στους περίπου 1020 cm^{-1} , ενώ η διπλή ζώνη των εντός επιπέδου καμπτικών δονήσεων (ν_4) στους 560 και 600 cm^{-1} είναι ασθενέστερη. Επειδή στις περισσότερες περιπτώσεις αυτές οι δύο ζώνες αλληλοεπικαλύπτονται με ζώνες άλλων φάσεων, απαιτείται προσεκτική αξιολόγηση για το εάν η αύξηση της έντασης σε αυτές τις δύο φασματικές περιοχές μπορεί να ερμηνευθεί με σιγουριά ως ένδειξη προσρόφησης του $\text{PO}_4\text{-P}$.

Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών στα τρία υλικά, η οποία κυμάνθηκε από 5.21 έως 2.08 mg P/g με φθίνουσα σειρά FA > ZFA > CaT-Z (**Εικόνα 7-5β**), ενδέχεται να μην παράγει ορατά αποτελέσματα στα υπέρυθρα φάσματα μετά την προσρόφηση. Επομένως, η φαινομενική ανοδική μετατόπιση του κέντρου της ζώνης των 900-1200 cm^{-1} της ζεολιθικής φάσης από τους 1013 στους περίπου 1022 cm^{-1} στον CaT-Z και από τους 974 στους περίπου 991 cm^{-1} στην ZFA, δεν μπορεί να αποδοθεί με ασφάλεια στη συμβολή των εκτατικών δονήσεων $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$. Στην περίπτωση της FA, το κέντρο της ζώνης των 900-1200 cm^{-1} πριν την προσρόφηση είναι δύσκολο να προσδιοριστεί.

Ωστόσο, στην περίπτωση της ZFA που παρουσίασε μία ενδιάμεση προσροφητική ικανότητα με 4.35 mg P/g, η ανοδική μετατόπιση του κέντρου της ζώνης της ζεολιθικής φάσης από τους 974 στους 991 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί σε μερική συμβολή του υδροξυαπατίτη ή άλλης φάσης Ca-P, η παρουσία της οποίας υποδεικνύεται από τις αναλύσεις

SEM-EDS. Ακόμη και στην FA, που επέδειξε την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (5.21 mg P/g), η ευρεία ζώνη με κέντρο στους περίπου 1022 cm^{-1} μπορεί να αποτελέσει ένδειξη παρουσίας PO_4^{3-} σε άμορφες φάσεις Ca-P.

β) Ανθρακικές φάσεις και φασματική υπογραφή του καλίου

Η μείωση της έντασης των ζωνών που σχετίζονται με τα ανθρακικά ιόντα στον CaT-Z έχει ερμηνευτεί στα προηγούμενα κεφάλαια της διατριβής, ανάλογα με τις προσροφημένες συγκεντρώσεις του P και του K (q_{ads}) (Mitrogiannis et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2020). Ειδικότερα: (α) η σχετικά σημαντική προσρόφηση P (π.χ. μεγαλύτερης των 5 mg P/g) και η σχετικά μικρή προσρόφηση K (π.χ. μικρότερη των 10 mg K/g), έχει αποδοθεί στην ανταλλαγή προσδετών μεταξύ των διαλυτών φωσφορικών και των ανθρακικών ανιόντων της επιφάνειας του CaT-Z (Mitrogiannis et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2018), ενώ (β) η περίπτωση σχετικά χαμηλής προσρόφησης P (π.χ. μικρότερης των 5 mg P/g) και υψηλής προσρόφησης K (π.χ. μεγαλύτερη των 10 mg K/g) έχει ερμηνευθεί ως ένδειξη ανταλλαγής μεταξύ ιόντων Ca^{2+} της επιφάνειας του CaT-Z και διαλυτών ιόντων K^+ του αποβλήτου (Mitrogiannis et al., 2020). Προφανώς, οι δύο μηχανισμοί (ανταλλαγή προσδετών και κατιόντων) λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα ή ξεχωριστά ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αποβλήτων που έρχονται σε επαφή με τα προσροφητικά υλικά.

Σύμφωνα με την **Εικόνα 7-7α**, η ποσότητα του K που προσροφήθηκε από το απόβλητο, μετά από 14 ημέρες, εκτιμήθηκε σε 19.2 mg/g CaT-Z, 20.5 mg/g ZFA και 4.3 mg/g FA. Αυτές οι ποσότητες είναι συγκρίσιμες με τις όχι αμελητέες, μέγιστες συγκεντρώσεις των 12.7 και 15.8 mg K/g CaT-Z που παρατηρήθηκαν στο Κεφάλαιο 5 (**Εικόνα 5-4δ**), μετά από 4 ημέρες προσρόφησης σε δύο δείγματα (OMW-1 και OMW-2) αραιωμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου (Mitrogiannis et al., 2020).

Επομένως, η μείωση αλλά διατήρηση της έντασης των ζωνών που αντιστοιχούν στις ανθρακικές φάσεις του ζεόλιθου CaT-Z, ο οποίος επέδειξε σχετικά χαμηλή προσρόφηση P (2.03 mg P/g), μπορεί και πάλι να ερμηνευτεί από την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ K^+ και Ca^{2+} . Η παρουσία του καλίου ευνοεί τη σταθεροποίηση του K_2CO_3 ως μία παραλλαγή του ασβεστίτη (calcite-type), ενώ ο αραγωνίτης εξαφανίζεται. Η ασθενής ζώνη στους $1350\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, με κέντρο περίπου τους 1465 cm^{-1} , μπορεί να προκύπτει από τη σύγκλιση (convolution) των ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων (ν_3) των ανθρακικών ανιόντων του CaCO_3 και του

K₂CO₃ (**Εικόνα 7-12**). Μία άλλη πιθανότητα είναι η ενσωμάτωση του K⁺ σε αμορφοποιημένες (amorphized) πυριτικές φάσεις αντί των ανθρακικών.

Η συνεισφορά των ανθρακικών ιόντων του αραγωνίτη στο φάσμα της ιπτάμενης τέφρας (FA), πριν την προσρόφηση, είναι ασθενέστερη (εμφανής από τους ώμους στους περίπου 858 cm⁻¹ για τις δονήσεις ν₂ και στους 1450 και 1470 cm⁻¹ για τις δονήσεις ν₃) σε σύγκριση με την παρουσία του ασβεστίτη. Όπως αναφέρθηκε στην τρίτη παράγραφο της παρούσας υποενότητας, μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADOMW, παρατηρήθηκε ενίσχυση της έντασης των κορυφών του ασβεστίτη (στους 713, 875 και 1415-1430 cm⁻¹) με την ελαφρά καθοδική μετατόπιση των καμπτικών δονήσεων ν₂ στους 873 cm⁻¹ (**Εικόνα 7-12**). Ωστόσο, η ενίσχυση αυτή δεν μπορεί να αποδοθεί στη σταθεροποίηση του K₂CO₃ ως μία παραλλαγή του ασβεστίτη, επειδή η προσρόφηση του K στην FA ήταν ελάχιστη (4.3 mg/g) συγκριτικά με τον ζεόλιθο CaT-Z και την ζεολιθική τέφρα ZFA. Αντίθετα, το παραπάνω αποτέλεσμα μπορεί να σχετίζεται με την περίσσεια αλκαλικότητα του αποβλήτου ADOMW (3.1 g CaCO₃/L, **Πίνακας 7-1**) και την υψηλή περιεκτικότητα της FA σε ασβεστούχες ορυκτές φάσεις (CaO, CaSO₄ και CaCO₃), που ευνοούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ Ca²⁺ και διαλυτών ανθρακικών ιόντων, και τον περαιτέρω σχηματισμό CaCO₃ σε μορφή νανο-κρυσταλλικού ασβεστίτη (Kilic et al., 2016). Μια δεύτερη πηγή σχηματισμού CaCO₃ προέρχεται από την ανταλλαγή μεταξύ των θειϊκών ανιόντων του CaSO₄ της FA και των ανθρακικών του απόβλητου.

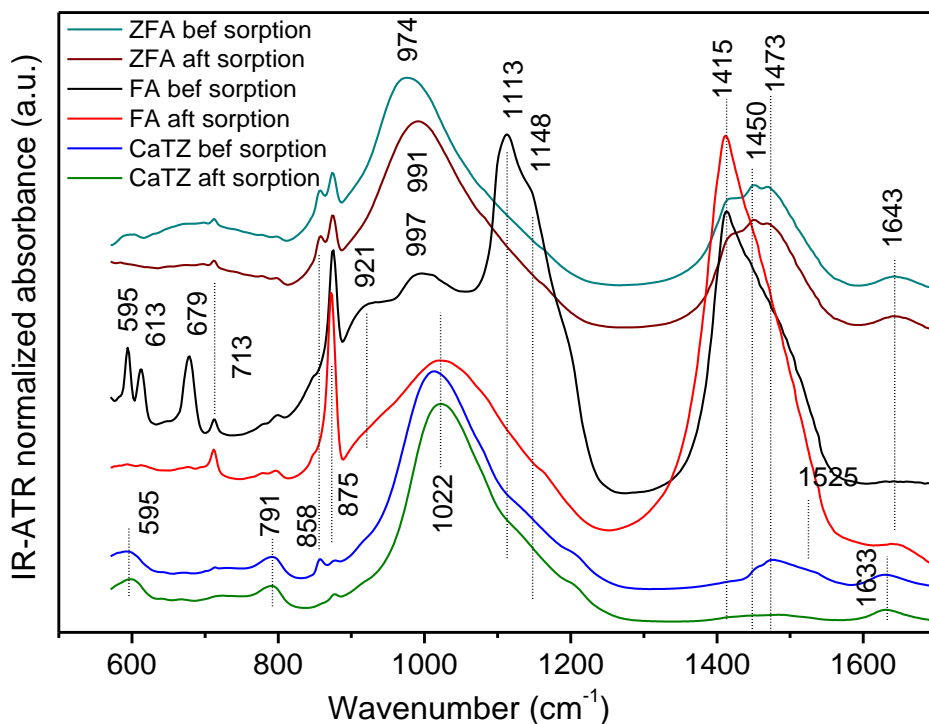
Στην περίπτωση της ζεολιθικής τέφρας ZFA, με ενδιάμεση $q_{ads} = 4.35$ mg P/g συγκριτικά με τα άλλα δύο υλικά, δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη διαφορά στις σχετικές εντάσεις του αραγωνίτη και του ασβεστίτη μετά την προσρόφηση στο απόβλητο ADOMW, παρόλο που η προσρόφηση του K ήταν συγκρίσιμη με αυτήν του CaT-Z. Η σημαντική αρνητική συσχέτιση των ποσοστών του CaO και του K₂O στις αναλύσεις EDS (ενότητα **7.2.7.2**) υποστηρίζει μόνο το μηχανισμό της ιοντο-ανταλλαγής μεταξύ K⁺ και Ca²⁺ (και όχι μεταξύ K⁺ και Na⁺). Ταυτόχρονα, η μη ευαισθησία του σχήματος των ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων ν₃ στο φάσμα της ZFA μετά την προσρόφηση (**Εικόνα 7-12**) είναι δύσκολο να υποστηρίξει την ανταλλαγή μεταξύ K⁺ και Ca²⁺ στις ανθρακικές φάσεις. Το μόνο εύλογο σενάριο είναι η ανταλλαγή του K⁺ με το Ca²⁺ στις αμορφοποιημένες πυριτικές ή ζεολιθικές φάσεις της ZFA.

Η προϋπόθεση της διατήρησης του φορτίου των κατιόντων σημαίνει ότι για κάθε Ca²⁺ που ανταλλάσσεται, ενσωματώνονται δύο K⁺ στην υαλώδη φάση. Υποθέτοντας πλήρη ανταλλαγή των ιόντων Ca²⁺, η διαδικασία αυτή θα προκαλούσε μετασχηματισμό της υαλώδους φάσης

με σύνθεση $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ (π.χ. $x \approx 0,15$) σε μια φάση $\gamma\text{K}_2\text{O}-(1-\gamma)\text{SiO}_2$, όπου $\gamma \approx x/2$, με υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου. Σύμφωνα με τη φασματοσκοπία Raman, το εμφανές κέντρο των ενεργών ασύμμετρων εκτατικών δονήσεων του δεσμού Si-O-Si εξαρτάται από τη συνδεσιμότητα της πυριτικής υάλου, με τη μέγιστη συνδεσιμότητα να εμφανίζεται στους περίπου 1100 cm^{-1} . Η υψηλότερη περιεκτικότητα της παραπάνω υαλώδους φάσης του πυριτικού καλίου [$\gamma\text{K}_2\text{O}-(1-\gamma)\text{SiO}_2$] σε SiO_2 αναμένεται να μετατοπίσει τη ζώνη του δεσμού Si-O-Si σε υψηλότερους κυματαριθμούς σε σχέση με το πυριτικό ασβέστιο [$x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$]. Κατά συνέπεια, όπως εξηγήθηκε στην ενότητα των αναλύσεων IR-ATR του Κεφαλαίου 5 (**Εικόνα 5-11**) (Mitrogiannis et al., 2020), η ανταλλαγή μεταξύ K^+ και Ca^{2+} θα μπορούσε επίσης να συμβάλλει εν μέρει στην ανοδική μετατόπιση της ζώνης του πυριτικού δεσμού από τους 974 στους περίπου 991 cm^{-1} , σε συνδυασμό με τη συμβολή της φάσης του Ca-P, όπως προτάθηκε παραπάνω κατά την ερμηνεία της φασματικής υπογραφής του φωσφόρου στην ζεολιθική τέφρα (ZFA).

γ) Προσρόφηση οργανικής ουσίας

Στα δείγματα των FA και ZFA μετά την προσρόφηση παρατηρήθηκαν ασθενείς και στενές ζώνες στους περίπου 2855 και 2930 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε εκτατικές δονήσεις του δεσμού C-H σε μεθυλικές και μεθυλενικές ομάδες αλειφατικών ενώσεων (η φασματική περιοχή δεν παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7-12**). Οι ζωνές αυτές υποδηλώνουν την προσρόφηση οργανικής ουσίας, αλλά η χαμηλή τους ένταση δεν επιτρέπει μία σαφή σύγκριση με άλλες ζώνες. Το παραπάνω εύρημα συμφωνεί με την ανίχνευση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δύο υλικά, σε συγκεντρώσεις $56.93 \pm 4.44\text{ mg/g}$ FA και $43.04 \pm 2.28\text{ mg/g}$ ZFA, όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 7.2.3.



Εικόνα 7-12. Φάσματα IR-ATR του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z), της ιπτάμενης τέφρας (FA) και της ζεολιθικής ιπτάμενης τέφρας (ZFA), πριν (bef sorption) και μετά (aft sorption) την προσρόφηση στο χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW) (χρόνος επαφής = 14 ημέρες).

7.3. Συμπεράσματα πειράματος

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τρία προσροφητικά υλικά (CaT-Z, ZFA και FA) που περιείχαν ασβέστιο (Ca) με σκοπό την ανάκτηση P και K από αναεροβίως χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW). Η ιπτάμενη τέφρα (FA) παρουσίασε ταχεία και πλήρη προσρόφηση του P από το υδατικό διάλυμα των 100 mg P/L εντός 24 ωρών, ενώ η προσρόφηση στον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και στην ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) εξελίχθηκε με αργό ρυθμό, απαιτώντας 14-21 ημέρες για να ισορροπήσει. Η προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) για P ακολούθησε τη σειρά FA > CaT-Z > ZFA στο υδατικό διάλυμα (στους 8-35 °C) και FA > ZFA > CaT-Z στο απόβλητο ADOMW (στους 25-35 °C). Η αυξημένη απομάκρυνση του P από το απόβλητο ADOMW που παρατηρήθηκε στους 8 °C παρουσία των FA και CaT-Z, απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση για την επίδραση χαμηλών θερμοκρασιών. Η αύξηση της προσρόφησης του P από το απόβλητο ADOMW, που παρατηρήθηκε στην ZFA και την FA μεταξύ των πειραμάτων με χρόνο επαφής 7 και 14 ημέρες, δείχνει μια αργή διεργασία λόγω περιορισμών μεταφοράς μάζας (διάχυσης) και την ανάγκη για μηχανική ανάδευση των μιγμάτων αποβλήτου-προσροφητή.

Η μείωση της συγκέντρωσης του Κ στο απόβλητο ADOMW μετά από 14 ημέρες, παρουσία των τριών γεωροφητών, και οι δοκιμές εκρόφησης του ανταλλάξιμου Κ από αυτούς, έδειξαν ότι η ZFA και ο CaT-Z προσρόφησαν πολύ περισσότερο Κ συγκριτικά με την FA, παρουσιάζοντας την εξής σειρά προσροφητικής ικανότητας: ZFA > CaT-Z > FA. Οι αναλύσεις SEM-EDS επιβεβαίωσαν την προσρόφηση του Ρ και την επιφανειακή κατακρήμιση φάσεων Ca-P, καθώς επίσης την προσρόφηση του Κ μέσω ανταλλαγής κατιόντων. Τα φάσματα υπέρυθρου (IR-ATR) μετά την προσρόφηση υπέδειξαν (α) τον σχηματισμό άμορφου φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) κυρίως στην ZFA και λιγότερο στην FA, (β) την ανταλλαγή ιόντων K^+ και Ca^{2+} στις πυριτικές/ζεολιθικές ορυκτές φάσεις της ZFA, και (γ) τη μετατροπή του αραγωνίτη ($CaCO_3$) στον CaT-Z στην ισόμορφη κρυσταλλική φάση K_2CO_3 (τύπου ασβεστίτη). Συμπερασματικά, η ζεολιθική τέφρα (ZFA) συνδυάζει τις ιδιότητες των νεοσχηματισμένων φάσεων ζεολιθικής σύστασης (ζεόλιθος τύπου Α) και της αρχικής ασβεστούχας ιπτάμενης τέφρας (FA) ευνοώντας την ταυτόχρονη προσρόφηση του Κ (μέσω ιοντοανταλλαγής) και του Ρ (μέσω συμπλοκοποίησης με το ασβέστιο) από το χωνεμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (ADOMW).

ι συγκεντρώσεις του φυτοδιαθέσιμου Ρ κατά Olsen ($NaHCO_3$ -P) και του ανταλλάξιμου Κ στα τρία προσροφητικά υλικά αποτελούν θετικό παράγοντα για την πιθανή χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικά υλικά.

8. Γενικά συμπεράσματα της διατριβής και προτάσεις έρευνας

8.1 Συμπεράσματα πειραμάτων

Η παρούσα διατριβή πρότεινε την τροποποίηση φυσικού ζεόλιθου ακολουθώντας μία απλή, περιβαλλοντικά φιλική και χαμηλού κόστους διεργασία. Η επεξεργασία του ζεόλιθου με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είχε ως αποτέλεσμα: (α) την αύξηση του σημείου μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 9.90-9.98$) της επιφάνειας του τροποποιημένου υλικού (CaT-Z) σε σύγκριση με το αρχικό ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.14-6.54$), (β) την αύξηση του ποσοστού κατά βάρος (κ.β.) του οξειδίου του ασβεστίου ($\text{CaO} = 4.98-5.91\%$) στην ολική στοιχειακή σύσταση του CaT-Z σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF, (γ) την αύξηση της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου Ca^{2+} (29.7-37.3 meq/100 g), και (δ) την αύξηση του ποσοστού του CaO σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του CaT-Z σύμφωνα με τις σημειακές αναλύσεις SEM-EDS. Μία ακόμη ένδειξη της τροποποίησης αποτελεί η εμφάνιση των στενών κορυφών στους περίπου 858 και 875 cm^{-1} και της ευρείας φασματικής ζώνης στους 1400-1580 cm^{-1} στο υπέρυθρο φάσμα IR-ATR του CaT-Z, που σχετίζονται με την παρουσία του αραγωνίτη (858 και 1473 cm^{-1}) και του ασβεστίτη (875 και 1415-1430 cm^{-1}) ως πολύμορφες κρυσταλλικές φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3).

Στις παραπάνω αλλαγές αποδίδεται η σημαντικά αυξημένη προσροφητική ικανότητα του CaT-Z για ορθοφωσφορικά ανιόντα που παρατηρήθηκε σε υδατικά διαλύματα (10 και 100 mg P/L) και πραγματικά απόβλητα (OMW-1 και FU-1) συγκριτικά με την πολύ χαμηλή προσροφητική ικανότητα του ακατέργαστου ζεόλιθου. Επιπλέον, τα δύο κοκκομετρικά κλάσματα (0.5-1.19 και 1.19-2 mm) του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) διατήρησαν μία σημαντική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK) (53.0 και 46.4 meq/100 g), με κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το ασβέστιο και το κάλιο ($\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$). Τόσο η IAK όσο και οι συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου Ca^{2+} και του K^+ , διαφοροποιήθηκαν με το κοκκομετρικό κλάσμα του CaT-Z και τη διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου 9081 της EPA. Αποτέλεσμα της σημαντικής IAK ήταν η ταυτόχρονη προσρόφηση κατιονικών θρεπτικών στοιχείων ($\text{NH}_4\text{-N}$ ή K^+) και φωσφορικών ανιόντων από όξινα (FU-1, FU-2) και αλκαλικά απόβλητα (OMW-1, OMW-2, ADOMW, ADWW-1, ADWW-2, ADWW-3).

Τα πειράματα διαλείποντος έργου (batch) με τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, έδειξαν ότι η προσρόφηση του P από υδατικά διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις 50-500 mg P/L ήταν μια αργή διεργασία που χρειάστηκε μερικές

εβδομάδες (21-42 ημέρες αναλόγως της αρχικής συγκέντρωσης) για να φτάσει στην ισορροπία λόγω του μηχανισμού της ενδοσωματιδιακής διάχυσης στην πορώδη δομή του CaT-Z. Ωστόσο, η μεγαλύτερη ποσότητα του P προσροφήθηκε τις πρώτες επτά ημέρες, αφού η αδιάστατη κλασματική επίτευξη (fractional attainment) της συγκέντρωσης ισορροπίας στη στερεά φάση [$F(t) = q_t/q_e$] ήταν μεγαλύτερη από 0.74 για το μέγεθος 0.5-1.19 mm και μεγαλύτερη από 0.67 για το μέγεθος 1.19-2 mm.

Η παρουσία των όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO_3^-) σε υδατικά διαλύματα φωσφορικών οδήγησε σε σημαντική μείωση της προσρόφησης του P στον CaT-Z μεγέθους 0.5-1.19 και 1.19-2 mm, υποδεικνύοντας ότι η αλκαλικότητα των χωνεμένων αποβλήτων, όπως οι εκροές αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης, αποτελεί ανταγωνιστικό παράγοντα για την προσρόφηση του P παρεμποδίζοντας τον σχηματισμό συμπλόκων Ca-P στην επιφάνεια του προσροφητή. Η μικρότερη προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου CaT-Z από αυτήν της ιπτάμενης τέφρας (FA) λιγνίτη σε αλκαλικά απόβλητα (ADOMW) και υδατικά διαλύματα που περιείχαν όξινα ανθρακικά ιόντα (ως NaHCO_3), δείχνει ότι η αρνητική επίδραση της αλκαλικότητας των αποβλήτων στην προσρόφηση του P μειώνεται όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του γεωροφητή σε οξειδία του ασβεστίου (CaO).

Ο ανταγωνιστικός ρόλος των ανθρακικών ανιόντων σε αλκαλικά απόβλητα (ADWW-1, ADWW-2, ADOMW), λόγω της συμπλοκοποίησή τους με το ασβέστιο (Ca^{2+}) της προσροφητικής επιφάνειας, εκφράστηκε στα υπέρυθρα φάσματα της ιπτάμενης τέφρας (FA) με την εξαφάνιση των κορυφών των δονήσεων ν_3 και $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ή του ανυδρίτη (CaSO_4) και τη σημαντική ενίσχυση των δονήσεων ν_2 και $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ του ασβεστίτη (CaCO_3) (Πίνακας 8-3). Επομένως, σε αυτήν την περίπτωση υποδεικνύεται ότι τα διαλυτά ανθρακικά ανιόντα κατέλαβαν θέσεις προσρόφησης ($\equiv\text{CaO}$) στην επιφάνεια του γεωροφητή έναντι των φωσφορικών.

Στα πειράματα με πραγματικά απόβλητα παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη διαφορά στην υπολειμματική συγκέντρωση του P στην υγρή φάση (C_t , mg/L) είτε μεταξύ των μεταχειρίσεων με τροποποιημένο (CaT-Z) και ακατέργαστο (NZ) ζεόλιθο ($C_{t,\text{CaT-Z}} < C_{t,\text{NZ}}$), είτε μεταξύ του μάρτυρα (απόβλητο χωρίς προσροφητικό υλικό) και της μεταχείρισης με τον CaT-Z ($C_{t,\text{CaT-Z}} < C_{t,\text{Control}}$). Εκτός αυτού, η διαφορά στην ολική εκροφητική ικανότητα (q_{des}) για P που παρατηρήθηκε μεταξύ του τροποποιημένου και του ακατέργαστου ζεόλιθου ($q_{des,\text{CaT-Z}} >$

$q_{des,NZ}$) σε όλες τις αναλογίες αραιώσης των νωπών ούρων (5%, 10%, 50%, 75% FU-1 κ.ο.), επιβεβαίωσε την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του CaT-Z ($q_{ads,CaT-Z} > q_{ads,NZ}$).

Οι δοκιμές διαδοχικής εκρόφησης του P από τα δείγματα των τριών υλικών (CaT-Z, FA και ZFA) που χρησιμοποιήθηκαν σε πραγματικά απόβλητα (FU-1, FU-2, OMW-1, OMW-2, ADWW-1, ADWW-2, ADWW-3 ή ADOMW), έδειξαν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, η ολική ικανότητα εκρόφησης του P ήταν μικρότερη από τη φαινομενική ικανότητα προσρόφησης ($q_{des} < q_{ads}$) που εκτιμήθηκε βάσει της υπολειμματικής συγκέντρωσης του P στην υγρή φάση (C_t , mg/L). Η φαινομενική προσροφητική ικανότητα (q_{ads}) σε πραγματικά απόβλητα ενδέχεται να περιλαμβάνει ένα ποσοστό του διαλυμένου P που απομακρύνθηκε από την υγρή φάση λόγω κατακρήμνισης ή αλληλεπιδράσεων με την οργανική ουσία κάθε αποβλήτου. Επομένως, η ικανότητα εκρόφησης (q_{des}) ή αλλιώς η εκροφημένη ποσότητα P ανά γραμμάριο προσροφητή (mg P/g), αποτελεί πιο αξιόπιστο κριτήριο για την εκτίμηση της πραγματικής συγκέντρωσης του P στη στερεά φάση και τη σύγκριση μεταξύ γεωροφητών που χρησιμοποιήθηκαν στο ίδιο απόβλητο.

Συγκρίνοντας επίσης τις ποσότητες του P που εκροφήθηκαν από τον CaT-Z μετά την επαφή του με τα ελαφρώς όξινα (FU-1 και FU-2) και αλκαλικά χωνεμένα απόβλητα (OMW-1, OMW-2, ADOMW, ADWW-1, ADWW-2, ADWW-3), διαπιστώνεται ότι η αλκαλικότητα των αποβλήτων (δηλαδή η παρουσία HCO_3^-) μειώνει την προσρόφηση του P και επηρεάζει τη χημική μορφή του. Συγκεκριμένα, η κυρίαρχη μορφή του P που προσροφήθηκε στον CaT-Z από όλα τα αλκαλικά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν, όπως και από τα περισσότερο αραιωμένα, όξινα νωπά ούρα (5% FU-1, 5% FU-2), ήταν ο ασθενώς προσροφημένος και φυτοδιαθέσιμος P κατά Olsen ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$), ενώ στα λιγότερο αραιωμένα νωπά ούρα (50% και 75% FU-1, 25% FU-2) κυριάρχησε το ισχυρώς προσροφημένο κλάσμα Ca-P (**Πίνακας 8-1**). Στην περίπτωση της FA, το κλάσμα Ca-P αποδείχθηκε κυρίαρχο σε όλα τα πειράματα με αλκαλικά απόβλητα (**Πίνακας 8-1**), υποδεικνύοντας τον σημαντικό ρόλο της χημικής σύστασής της, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας (31.9% κ.β.) σε CaO (**Πίνακας 6-1**). Επίσης, το πείραμα με τα όξινα, νωπά ούρα έδειξε ότι η αραιώση με απιονισμένο νερό (5-75% κ.ο.) επηρεάζει την κλασμάτωση του προσροφημένου P στον τροποποιημένο ζέολιθο (CaT-Z), κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε με τα αλκαλικά απόβλητα 25% OMW-1 και 50% OMW-2, όπου κυριάρχησε το κλάσμα $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ (**Πίνακας 8-1**).

Πίνακας 8-1. Μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (q_{ads}) και εκρόφησης (q_{des}) των τριών προσροφητικών υλικών (CaT-Z, ZFA, FA) στα εξεταζόμενα απόβλητα και υδατικά διαλύματα.

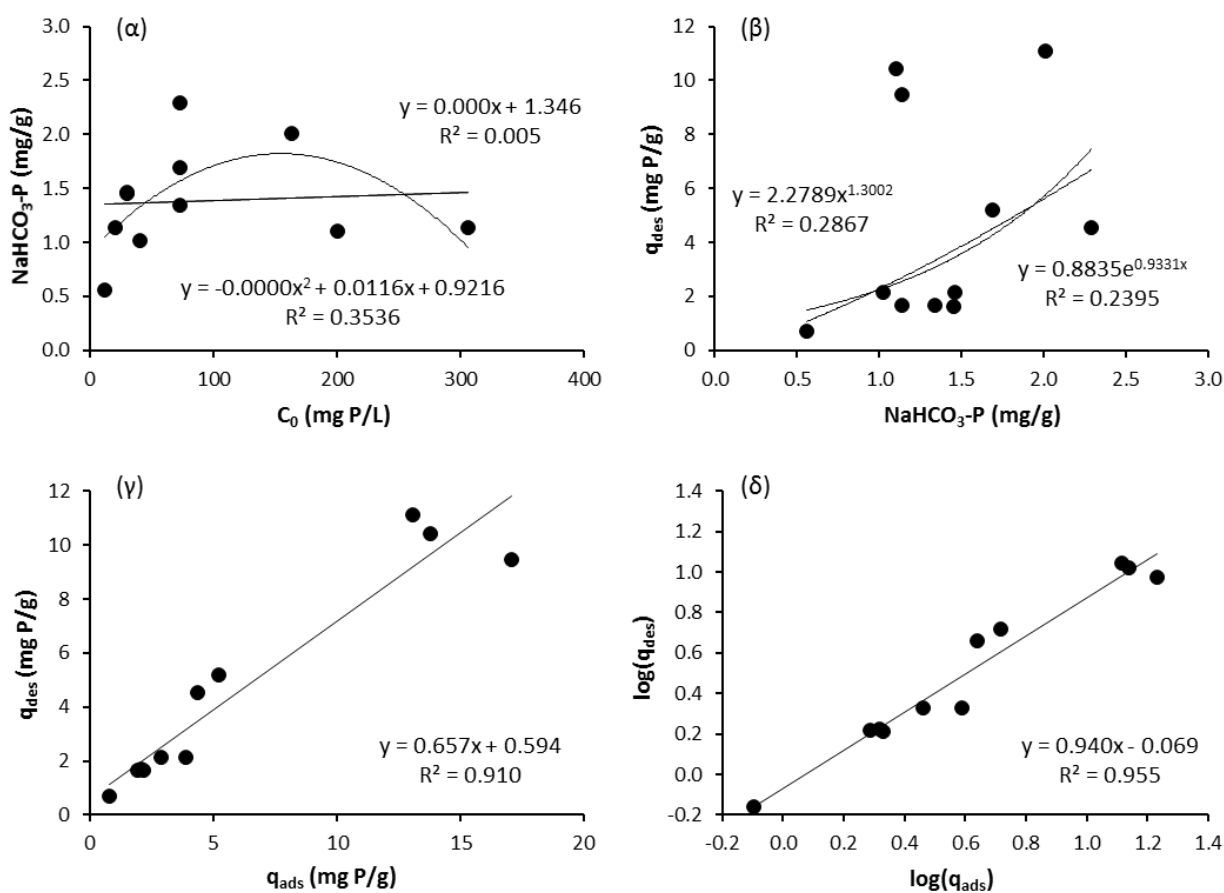
Προσροφητής	Μέγεθος (mm)	Απόβλητο	C_0 (mg P/L)	q_{ads} (mg P/g) ^α	q_{des} (mg P/g) ^β	NaHCO ₃ -P (mg P/g)	Χρόνος επαφής (d)
CaT-Z	0.5-1.19	Υδατικό	400	14.52	-	-	77
CaT-Z	0.5-1.19	Υδατικό	500	14.65	-	-	77
CaT-Z	1.19-2	Υδατικό	10	0.97	0.84	0.09	5
CaT-Z	1.19-2	Υδατικό	100	5.91	5.70	0.57	5
CaT-Z	1.19-2	Υδατικό	400	13.28	-	-	77
CaT-Z	1.19-2	Υδατικό	500	13.39	-	-	77
CaT-Z	0.5-1.19	75% FU-1	306.4	17.06	9.47	1.14	6
CaT-Z	0.5-1.19	50% FU-1	200.0	13.80	10.43	1.10	6
CaT-Z	0.5-1.19	10% FU-1	39.9	3.87	2.13	1.02	6
CaT-Z	0.5-1.19	5% FU-1	20.0	1.94	1.65	1.14	6
CaT-Z	0.5-1.19	25% FU-2	163.3	13.08	11.11	2.01	6
CaT-Z	0.5-1.19	5% FU-2	29.4	2.88	2.13	1.46	6
CaT-Z	0.5-1.19	25% OMW-1	11.42	0.80	0.69	0.56	4
CaT-Z	0.5-1.19	50% OMW-2	30.12	2.14	1.64	1.45	4
CaT-Z	0.5-1.19	ADOMW	72.38	2.08	1.68	1.34	14
ZFA	< 0.2	ADOMW	72.38	4.35 ^γ	4.55 ^γ	2.29	14
FA	< 0.2	ADOMW	72.38	5.21	5.20	1.69	14

^αΕκτίμηση με βάση την υπολειμματική συγκέντρωση του P στην υγρή φάση (C_e ή C_f).

^βΆθροισμα της q_{des} των τριών σταδίων εκρόφησης (NaHCO₃, NaOH, HCl).

^γΗ ανισότητα $q_{ads} < q_{des}$ στην περίπτωση της ZFA ερμηνεύεται στην ενότητα 7.2.5.

Η συγκέντρωση του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος NaHCO₃-P στα τρία προσροφητικά υλικά (CaT-Z, FA, ZFA), που κυμάνθηκε μεταξύ 0.56 και 2.01 mg P/g (μέσος όρος = 1.25 ± 0.39 mg P/g) (**Πίνακας 8-1**), δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική συσχέτιση (γραμμική, πολυωνυμική ή εκθετική) με την αρχική συγκέντρωση (C_0) του P σε κάθε απόβλητο (**Εικόνα 8-1α**) ή με την ολική εκροφητική ικανότητα (q_{des}) κάθε υλικού (**Εικόνα 8-1β**). Οι παραπάνω συσχετίσεις δεν βελτιώνονται ακόμα και αν αφαιρούν οι αντίστοιχες τιμές της FA και της ZFA που αφορούν το πείραμα στο απόβλητο ADOMW (**Πίνακας 8-1**). Αντίθετα, παρατηρείται σημαντική γραμμική συσχέτιση ($R^2 = 0.910$, $p < 0.05$) μεταξύ των τιμών της φαινομενικής προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) και αυτών της ολικής εκροφητικής ικανότητας (q_{des}) των τριών υλικών (**Εικόνα 8-1γ**). Μάλιστα, η συσχέτιση γίνεται ακόμα καλύτερη ($R^2 = 0.955$, $p < 0.05$) εάν τα δύο μεγέθη λογαριθμηθούν (**Εικόνα 8-1δ**), ενώ και οι δύο γραμμικές συσχετίσεις βελτιώνονται εάν εφαρμοστούν μόνο στις τιμές του τροποποιημένου ζεόλιθου CaT-Z ($R^2 = 0.930$ και 0.976 , αντίστοιχα). Αυτό σημαίνει ότι θα μπορούσε να εκτιμηθεί η ποσότητα του P που δύναται να εκροφηθεί (q_{des}) μέσω της φαινομενικής προσροφητικής ικανότητας (q_{ads}) κάθε υλικού. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα με περισσότερες πειραματικές τιμές από διαφορετικά απόβλητα, ώστε να επιβεβαιωθεί η παραπάνω συσχέτιση.



Εικόνα 8-1. Συσχέτιση μεταξύ τιμών των παραμέτρων του Πίνακα 8.1 για τα τρία προσροφητικά υλικά (CaT-Z, FA, ZFA).

Όσον αφορά τις ενόργανες αναλύσεις, η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) επιβεβαίωσε την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης του κλινοπτιλόλιθου ως μία από τις κύριες ορυκτές φάσεις σε όλα τα δείγματα του ακατέργαστου και τροποποιημένου ζεολιθικού πετρώματος, πριν και μετά από τα πειράματα προσρόφησης. Ωστόσο, μόνο σε δύο δείγματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση ανιχνεύθηκαν κρυσταλλικές φάσεις που περιείχαν P (μπερλινίτης και φωσφορικό κάλιο). Η τεχνική XRD, ως μέθοδος ολικής ανάλυσης (bulk analysis) λειοτριβημένων δειγμάτων, παρουσιάζει ένα κατώτερο όριο ανίχνευσης κρυσταλλικών φάσεων και επίσης δεν μπορεί να ανιχνεύσει άμορφες φάσεις φωσφορικού ασβεστίου. Από την άλλη, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS) (Πίνακας 8-2) και η φασματοσκοπία υπερύθρου αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (IR-ATR) (Πίνακας 8-3) παρείχαν αρκετές ενδείξεις για τους μηχανισμούς προσρόφησης του P (SEM-EDS, IR-ATR), του $\text{NH}_4\text{-N}$ (IR-ATR) ή του K (SEM-EDS, IR-ATR) στους γεωροφητές όπως και για τις

διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γεωροφητών και αποβλήτων (π.χ. ανταλλαγή κατιόντων, προσρόφηση οργανικής ουσίας ή ανθρακικών ανιόντων).

Συγκεκριμένα, οι σημειακές αναλύσεις της φασματοσκοπίας ενέργειας διασποράς ακτίνων Χ (EDS) επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό ποικίλων φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (Ca-P) στον τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο (CaT-Z), στην ιπτάμενη τέφρα (FA) και στη ζεολιθική ιπτάμενη τέφρα (ZFA) μετά τα πειράματα σε υδατικά διαλύματα (μόνο για τον CaT-Z) και απόβλητα (CaT-Z, FA, ZFA) (**Πίνακας 8-2**). Σε κάποιες αναλύσεις EDS του CaT-Z (**Εικόνα 3-5δ**) και της ZFA (**Εικόνα 7-10δ**), τα υψηλά ποσοστά των CaO (> 51% κ.β.) και P₂O₅ (> 41% κ.β.) όπως και η αναλογία Ca/P > 1 (**Πίνακας 8-2**), υποδεικνύουν το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων με σύσταση παρόμοια του υδροξυαπατίτη (Ca/P = 1.67). Σε άλλες περιπτώσεις, οι φωτογραφίες SEM σε συνδυασμό με τις σημειακές αναλύσεις EDS έδειξαν τον σχηματισμό ενός συμπαγούς, λεπτού στρώματος (**Εικόνα 3-5γ**) ή ινωδών κρυστάλλων Ca-P (**Εικόνα 3-5δ, Εικόνα 4-2γ**) στην επιφάνεια του ζεόλιθου CaT-Z ή την παρουσία μεμονωμένων κρυστάλλων Ca-P και στους τρεις γεωροφητές (**Εικόνα 5-8α και 7-9δ** για CaT-Z, **Εικόνα 7-11γ** για FA, **Εικόνα 7-10δ** για ZFA).

Οι λεπτομερείς αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (EPMA) επιβεβαίωσαν αρχικά την κατά βάρος χημική σύσταση του κλινοπτιλόλιθου, σύμφωνα με την αναλογία Si⁴⁺/(Al³⁺ + Fe²⁺) > 4, τόσο στο αρχικό (NZ) όσο και στο τροποποιημένο (CaT-Z) υλικό. Επίσης, οι σημειακές αναλύσεις EPMA έδειξαν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσρόφησε περισσότερο P (0.80-1.06% κ.β.) από το αραιωμένο απόβλητο 50% FU-1 συγκριτικά με τον ακατέργαστο (0.32% κ.β.) (**Πίνακας 8-2**). Οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων σε επιλεγμένες περιοχές του CaT-Z αποκάλυψαν την συνεμφάνιση του Ca και του P μετά την προσρόφηση σε όξινο (50% FU-1) και αλκαλικό απόβλητο (50% OMW-2) (**Πίνακας 8-2**). Τέλος, η αυξημένη συγκέντρωση του K₂O (6.97-9.37% κ.β) και η παράλληλη μείωση της συγκέντρωσης των CaO και MgO στον CaT-Z μετά την προσρόφηση στο απόβλητο 50% OMW-2 υποδηλώνουν την πρόσροφηση του καλίου μέσω ιοντο-ανταλλαγής (**Πίνακας 8-2**).

Πίνακας 8-2. Σύνοψη των αναλύσεων SEM-EDS και EPMA που υποδεικνύουν μηχανισμούς προσρόφησης PO₄-P και K⁺.

Προσροφητής	Απόβλητο	Αναλυτική τεχνική	Ανίχνευση ή αλλαγή (% κ.β.)	Μηχανισμός/ένδειξη
CaT-Z	100 mg P/L	SEM-EDS	55.4% CaO, 41.2% P ₂ O ₅	Προσρόφηση Ca-P
NZ	50% FU-1	SEM-EDS	CaO, P ₂ O ₅	Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	50% FU-1	SEM-EDS	CaO, P ₂ O ₅	Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	75% FU-2	SEM-EDS	CaO, P ₂ O ₅	Προσρόφηση Ca-P
ΐζημα (NZ)	50% FU-1	SEM-EDS	Ανίχνευση Ca, P, Mg, Na, Cl, S	Κατακρήμνιση κρυστάλλων
ΐζημα (CaT-Z)	50% FU-1	SEM-EDS	Ανίχνευση Ca, P, Mg	Κατακρήμνιση κρυστάλλων
NZ	50% FU-1	EPMA	0.71% CaO, 0.32% P ₂ O ₅	Κατακρήμνιση Ca-P
CaT-Z	50% FU-1	EPMA	0.36-2.57% CaO, 0.80-1.06% P ₂ O ₅	Προσρόφηση Ca-P
NZ	50% FU-1	EPMA (X-ray mapping)	-	Συνεμφάνιση Ca και P
CaT-Z	50% FU-1	EPMA (X-ray mapping)	-	Συνεμφάνιση Ca και P
CaT-Z	25% OMW-1	SEM-EDS		Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	50% OMW-1	SEM-EDS		Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	50% OMW-1	SEM-EDS		Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	50% OMW-2	EPMA	0.01-0.05% P ₂ O ₅	Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	50% OMW-2	EPMA (X-ray mapping)	-	Συνεμφάνιση Ca και P
CaT-Z	50% OMW-2	EPMA	Αύξηση K ₂ O: 6.97-9.37%	Προσρόφηση K ⁺
CaT-Z	50% OMW-2	EPMA	Μείωση CaO: 0.78-1.20%	Ανταλλαγή K ⁺ και Ca ²⁺
CaT-Z	50% OMW-2	EPMA	Μείωση MgO: 0.54-0.88%	Ανταλλαγή K ⁺ και Mg ²⁺
CaT-Z	ADOMW	SEM-EDS		Προσρόφηση Ca-P
CaT-Z	ADOMW	SEM-EDS	5.0-10.5% K ₂ O	Προσρόφηση K
CaT-Z	ADOMW	SEM-EDS	Αύξηση K ₂ O και μείωση CaO	Ανταλλαγή K ⁺ και Ca ²⁺
ZFA	ADOMW	SEM-EDS	0.44-2.23% P ₂ O ₅	Προσρόφηση P
ZFA	ADOMW	SEM-EDS	51.3% CaO, 42.9% P ₂ O ₅ ,	Προσρόφηση Ca-P
ZFA	ADOMW	SEM-EDS	Αύξηση K ₂ O, μείωση CaO	Ανταλλαγή K ⁺ και Ca ²⁺
FA	ADOMW	SEM-EDS	0.87-3.83% P ₂ O ₅ 5.19-42.5% CaO	Προσρόφηση Ca-P
FA	ADOMW	SEM-EDS	Αύξηση K ₂ O, μείωση CaO	Ανταλλαγή K ⁺ και Ca ²⁺

Σύμφωνα με τις ολικές (bulk) αναλύσεις IR-ATR, ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης του P από υδατικά διαλύματα (10 και 100 mg P/L) και πραγματικά απόβλητα στον CaT-Z ήταν η ανταλλαγή προσδετών (ligand exchange) μεταξύ των ανθρακικών ανιόντων της επιφάνειας του γεωροφητή και των φωσφορικών ανιόντων της υγρής φάσης. Η φασματική ένδειξη αυτού του μηχανισμού εκφράστηκε με την πλήρη εξαφάνιση ή μείωση της σχετικής έντασης των δύο ζωνών των ανθρακικών ανιόντων (CO₃²⁻) στους 858-875 cm⁻¹ και 1415-1475 cm⁻¹

που σχετίζονται με τις φάσεις του αραγωνίτη και του ασβεστίτη (**Πίνακας 8-3**). Εκτός αυτού, σε κάποια πειράματα, οι αναλύσεις IR-ATR επιβεβαίωσαν την προσρόφηση του αμμωνιακού ιόντος (NH_4^+) στον τροποποιημένο (CaT-Z) και ακατέργαστο (NZ) ζεόλιθο (1440, 1445, 2855, 3060 ή 3070 cm^{-1}), όπως και του φωσφορικού ανιόντος (PO_4^{3-}) στον τροποποιημένο ζεόλιθο (560 ή 570 cm^{-1}) και στην ιπτάμενη τέφρα (580 cm^{-1}) (**Πίνακας 8-3**).

Στα υπέρυθρα φάσματα του CaT-Z μετά την προσρόφηση στα χωνεμένα απόβλητα ελαιοτριβείου (50% OMW-1, 50% OMW-2, ADOMW) που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων καλίου, παρατηρήθηκε μείωση αλλά διατήρηση της σχετικής έντασης των ζωνών των ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) που σχετίζονται με τις πολύμορφες φάσεις του αραγωνίτη και του ασβεστίτη (**Πίνακας 8-3**). Συγκεκριμένα, οι φασματικές αλλαγές εκφράστηκαν ανάλογα με τη σύσταση κάθε αποβλήτου, με την μείωση ή πλήρη εξαφάνιση της σχετικής έντασης των ζωνών του αραγωνίτη (858, 1473 ή 1475 cm^{-1}) και την παράλληλη διατήρηση, μετατόπιση ή ενίσχυση της σχετικής έντασης των ζωνών του ασβεστίτη (713, 875, 1415-1430, 1350-1500 cm^{-1}) (**Πίνακας 8-3**). Η μεταβολή αυτή ερμηνεύτηκε ως αποτέλεσμα της ανταλλαγής ιόντων μεταξύ K^+ και Ca^{2+} , που οδήγησε στη σταθεροποίηση του K_2CO_3 ως μία ισόμορφη κρυσταλλική φάση του ασβεστίτη (CaCO_3). Επομένως, οι φάσεις CaCO_3 και K_2CO_3 συνυπάρχουν στον CaT-Z μετά την προσρόφηση στα απόβλητα ελαιοτριβείου. Σε κάθε περίπτωση, η προσρόφηση του K από τα απόβλητα 50% OMW-2 και ADOMW στον ζεόλιθο CaT-Z επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις EPMA (**Πίνακας 8-2**) και την εκρόφηση του ανταλλάξιμου K^+ (**Εικόνα 7-7β**), αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων IR-ATR, οι μηχανισμοί της ανταλλαγής προσδετών και κατιόντων λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα ή ξεχωριστά ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αποβλήτων και τα προσροφητικά υλικά.

Πίνακας 8-3. Σύνοψη των σημαντικότερων ενδείξεων που προέκυψαν από τις αναλύσεις IR-ATR σχετικά με τους μηχανισμούς προσρόφησης PO₄-P, NH₄-N και K⁺.

Προσροφητής	Απόβλητο	Συχνότητα (cm ⁻¹)	Τρόπος δόνησης ^α	Μεταβολή κορυφής ή ζώνης
CaT-Z	10 mg P/L	858	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Μείωση (αραγωνίτης)
CaT-Z	10 mg P/L	875	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Μείωση (ασβεσίτης)
CaT-Z	10 mg P/L	1475	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Μείωση (αραγωνίτης)
CaT-Z	100 mg/L	858, 875, 1475	ν_2 ή $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Εξαφάνιση
CaT-Z	100 mg P/L	Από 1019 σε 1012	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	Μετατόπιση
CaT-Z	100 mg P/L	560	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	Εμφάνιση
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	858	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Εξαφάνιση (αραγωνίτης)
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	875	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Εξαφάνιση (ασβεσίτης)
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	1400-1580	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Εξαφάνιση (ασβεσίτης/αραγωνίτης)
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	Από 1019 σε 1012	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	Μετατόπιση
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	570	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	Εμφάνιση
NZ	50% FU-1	1445	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	Εμφάνιση
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	1445	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	Εμφάνιση
NZ	50% FU-1	2855, 3070	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$	Εμφάνιση
CaT-Z	50% FU-1, 50% FU-2	2855, 3070	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$	Εμφάνιση
CaT-Z	50% OMW-1	858	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Μείωση (αραγωνίτης)
CaT-Z	50% OMW-1	1475	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Μείωση (αραγωνίτης)
CaT-Z	50% OMW-2	858	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Εξαφάνιση (αραγωνίτης)
CaT-Z	50% OMW-2	Από 1475 σε 1438	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Μετατόπιση (CaCO ₃ /K ₂ CO ₃)
CaT-Z	ADWW-2	1440	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	Ενίσχυση
CaT-Z	ADWW-2	2855, 3060	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$	Ασθενής εμφάνιση
FA	ADWW-1, ADWW-2	875	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Σημαντική ενίσχυση
FA	ADWW-1	1415	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Σημαντική ενίσχυση
FA	ADWW-1, ADWW-2	595, 613, 679	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	Εξαφάνιση (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
FA	ADWW-1, ADWW-2	1113, 1148, 1200	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	Εξαφάνιση (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
FA	ADWW-2	700	$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$	Εμφάνιση (CaCO ₃ /K ₂ CO ₃)
FA	ADWW-2	1067	$\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$	Εμφάνιση (CaCO ₃ /K ₂ CO ₃)
FA	ADWW-2	1406, 1478	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Εμφάνιση (CaCO ₃ /K ₂ CO ₃)
FA	ADWW-2	1766, 1792	$\nu_{1+4}(\text{CO}_3^{2-})$	Εμφάνιση (CaCO ₃ /K ₂ CO ₃)
FA	ADWW-2	580	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	Εμφάνιση
CaT-Z	ADOMW	858	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Εξαφάνιση (αραγωνίτης)
CaT-Z	ADOMW	1473	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Μείωση (αραγωνίτης)
CaT-Z	ADOMW	1350-1500 (κέντρο 1465)	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Διατήρηση (CaCO ₃ /K ₂ CO ₃)
ZFA	ADOMW	Από 974 σε 971	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	Μετατόπιση
ZFA	ADOMW	2855, 2930	$\nu_3(\text{C-H})$	Ασθενής εμφάνιση (οργανική ουσία)
FA	ADOMW	595, 613, 679	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	Εξαφάνιση (CaSO ₄)
FA	ADOMW	1113, 1148, 1200	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	Εξαφάνιση (CaSO ₄)
FA	ADOMW	713	$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$	Ενίσχυση (ασβεσίτης)
FA	ADOMW	875	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	Ενίσχυση (ασβεσίτης)

FA	ADOMW	1415-1430	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	Ενίσχυση (ασβεστίτης)
FA	ADOMW	2855, 2930	$\nu_3(\text{C-H})$	Ασθενής εμφάνιση (οργανική ουσία)

^a ν_1 : δόνηση τυπικά ενεργή μόνο κατά Raman, ν_2 : δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου (out-of-plane), ν_3 : ασύμμετρη δόνηση τάσης, ν_4 : ασύμμετρη δόνηση κάμψης εντός επιπέδου (in-plane).

Τα αποτελέσματα των πέντε πειραματικών μελετών της διατριβής δείχνουν ότι ο χαμηλού κόστους τροποποιημένος ζεόλιθος (CaT-Z) μπορεί να αξιοποιηθεί στην ταυτόχρονη προσρόφηση ανιονικών και κατιονικών θρεπτικών στοιχείων από πραγματικά απόβλητα. Επίσης, οι προσροφημένες συγκεντρώσεις του φυτοδιαθέσιμου P κατά Olsen ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) και του ανταλλάξιμου K^+ ή $\text{NH}_4\text{-N}$, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πολλών γεωργικών εδαφών ή συγκρίσιμες με αυτές άλλων βιοστερεών (κομπόστ, ζωικά απόβλητα), αποτελούν θετικό χαρακτηριστικό για την αξιοποίηση του CaT-Z ως εδαφοβελτιωτικό υλικό. Τέλος, τα δύο μεγέθη του CaT-Z (0.5-1.19 και 1.19-2 mm) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή διευκολύνουν τον διαχωρισμό του από την υγρή φάση.

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Δοκιμή του τροποποιημένου ζεόλιθου (CaT-Z) σε στήλες προσρόφησης για την ακινητοποίηση P από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.

Εργαστηριακές δοκιμές έκπλυσης (leaching) του εμπλουτισμένου με θρεπτικά στοιχεία CaT-Z σε εδαφικές στήλες (soil columns) προκειμένου να μελετηθούν ο βαθμός εκρόφησης των θρεπτικών στοιχείων, οι μηχανισμοί μεταφοράς τους σε διαταραγμένα (disturbed) εδαφικά δείγματα και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα εδαφικά ορυκτά (OECD & OCDE, 2004).

Μελέτη της επίδρασης της οργανικής ουσίας αποβλήτων στην προσρόφηση του P στον τροποποιημένο ζεόλιθο συγκρίνοντας δείγματα αποβλήτων πριν και μετά από διήθηση σε διάφορους ηθμούς.

Επάωση (incubation) του εμπλουτισμένου με θρεπτικά στοιχεία CaT-Z σε δείγματα όξινων και αλκαλικών εδαφών επί αρκετές εβδομάδες για να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου και του εδάφους στη φυτοδιαθεσιμότητα και κλασμάτωση του P (υδατοδιαλυτός P, $\text{NaHCO}_3\text{-P}$, NaOH-P , HCl-P).

Πειράματα σε φυτοδοχεία μετά από ενσωμάτωση του εμπλουτισμένου με θρεπτικά στοιχεία CaT-Z στο εδαφικό υπόστρωμα, με σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασης του CaT-Z στην ανάπτυξη των φυτών σε σύγκριση με συμβατικά λιπάσματα.

Διερεύνηση της πιθανής ακινητοποίησης παθογόνων μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες) ή οργανικών ρύπων (π.χ. φαρμακευτικές ουσίες, αντιβιοτικά) στην επιφάνεια του CaT-Z, μετά από πειράματα προσρόφησης θρεπτικών στοιχείων σε απόβλητα.

Τεχνικο-οικονομική αξιολόγηση της ανάκτησης θρεπτικών στοιχείων από απόβλητα χρησιμοποιώντας τον τροποποιημένο ζεόλιθο (CaT-Z) και της εφαρμογής του σε γεωργικά εδάφη, θερμοκηπιακές ή υδροπονικές καλλιέργειες.

9. Βιβλιογραφία

- Abdi, H., Williams, L.J. 2010. Tukey's honestly significant difference (HSD) test. In Neil J. Salkind (Ed.), *Encyclopedia of research design*, SAGE Publications, Inc. , **3**(1), 1-5.
- Acelas, N.Y., Martin, B.D., López, D., Jefferson, B. 2015. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. *Chemosphere*, **119**, 1353-1360.
- Achak, M., Mandi, L., Ouazzani, N. 2009. Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter. *Journal of environmental management*, **90**(8), 2771-2779.
- Aharonov-Nadborny, R., Tsechansky, L., Raviv, M., Graber, E. 2018. Mechanisms governing the leaching of soil metals as a result of disposal of olive mill wastewater on agricultural soils. *Science of the total environment*, **630**, 1115-1123.
- Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in energy and combustion science*, **36**(3), 327-363.
- Akhiar, A., Battimelli, A., Torrijos, M., Carrere, H. 2017. Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion. *Waste management*, **59**, 118-128.
- Aktas, E.S., Imre, S., Ersoy, L. 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water research*, **35**(9), 2336-2340.
- Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., Biesuz, R. 2012. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, **256**(1-2), 28-45.
- Ali, A., Chiang, Y.W., Santos, R.M. 2022. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, **12**(2), 205.
- Alshameri, A., Yan, C., Lei, X. 2014. Enhancement of phosphate removal from water by TiO₂/Yemeni natural zeolite: Preparation, characterization and thermodynamic. *Microporous and Mesoporous Materials*, **196**, 145-157.
- Aly, A.A., Alashgar, K.N., Al-Farraj, A.S., Ibrahim, H.M. 2018. Contaminants and salinity removal of olive mill wastewater using zeolite nanoparticles. *Separation Science and Technology*, **53**(11), 1638-1653.
- Aly, A.A., Hasan, Y.N., Al-Farraj, A.S. 2014. Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-cost method. *Journal of environmental management*, **145**, 341-348.
- Amma, S.-i., Luo, J., Pantano, C.G., Kim, S.H. 2015. Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **428**, 189-196.
- An, W., Zhou, X., Liu, X., Chai, P., Kuznicki, T., Kuznicki, S. 2014. Natural zeolite clinoptilolite-phosphate composite membranes for water desalination by pervaporation. *Journal of membrane science*, **470**, 431-438.
- Angel, R. 1999. Removal of phosphate from sewage as amorphous calcium phosphate. *Environmental technology*, **20**(7), 709-720.
- Ansari, A.A., Singh, G.S., Lanza, G.R., Rast, W. 2010. *Eutrophication: causes, consequences and control*. Springer.
- APHA, AWWA, WEF. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edition. *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA*.
- Arienzo, M., Christen, E., Jayawardane, N., Quayle, W.C. 2012. The relative effects of sodium and potassium on soil hydraulic conductivity and implications for winery wastewater management. *Geoderma*, **173**, 303-310.
- Arslanoğlu, H., Tümen, F. 2021. Potassium struvite (slow release fertilizer) and activated carbon production: Resource recovery from vinasse and grape marc organic waste using thermal processing. *Process Safety and Environmental Protection*, **147**, 1077-1087.

- Atkins, P., de Paula, J. 2014. *Atkins' Physical Chemistry, Ninth edition*. Oxford University Press, in Greek: Crete University Press.
- Azam, H.M., Alam, S.T., Hasan, M., Yameogo, D.D.S., Kannan, A.D., Rahman, A., Kwon, M.J. 2019. Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-25.
- Bacelo, H., Pintor, A.M.A., Santos, S.C.R., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S. 2020. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, **381**, 122566.
- Baken, S., Nawara, S., Van Moorleghe, C., Smolders, E. 2014. Iron colloids reduce the bioavailability of phosphorus to the green alga *Raphidocelis subcapitata*. *Water Research*, **59**, 198-206.
- Barbera, A., Maucieri, C., Cavallaro, V., Ioppolo, A., Spagna, G. 2013. Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agricultural Water Management*, **119**, 43-53.
- Barberis, E., Ajmone Marsan, F., Scalenghe, R., Lammers, A., Schwertmann, U., Edwards, A.C., Maguire, R., Wilson, M.J., Delgado, A., Torrent, J. 1995. European soils overfertilized with phosphorus: Part 1. Basic properties. *Fertilizer research*, **45**(3), 199-207.
- Barbosa, S.G., Peixoto, L., Meulman, B., Alves, M.M., Pereira, M.A. 2016. A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal*, **298**, 146-153.
- Barca, C., Gérente, C., Meyer, D., Chazarenc, F., Andrès, Y. 2012. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water research*, **46**(7), 2376-2384.
- Barrer, R., Papadopoulos, R., Rees, L. 1967. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **29**(8), 2047-2063.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, **73**(1), 373-380.
- Başakçıldan-Kabakci, S., İpekoğlu, A.N., Talinli, I. 2007. Recovery of ammonia from human urine by stripping and absorption. *Environmental Engineering Science*, **24**(5), 615-624.
- Bastounopoulou, M., Gasparatos, D., Haidouti, C., Massas, I. 2011. Chemical fractionation and sorption of phosphorus in Greek Inceptisols. *Journal of Agricultural Science and Technology A*, **1**, 33-38.
- Battista, F., Bolzonella, D. 2019. Exploitation of Solar Energy for Ammonium Sulfate Recovery from Anaerobic Digestate of Different Origin. *Waste and Biomass Valorization*, **10**(12), 3701-3709.
- Battista, F., Frison, N., Bolzonella, D. 2019. Energy and Nutrients' Recovery in Anaerobic Digestion of Agricultural Biomass: An Italian Perspective for Future Applications. *Energies*, **12**(17), 3287.
- Bauer, P.J., Szogi, A.A., Vanotti, M.B. 2007. Agronomic effectiveness of calcium phosphate recovered from liquid swine manure. *Agronomy journal*, **99**(5), 1352-1356.
- Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., Torrisi, L. 1999. Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Water Science and Technology*, **40**(1), 347-355.
- Berzina-Cimdina, L., Borodajenko, N. 2012. Research of calcium phosphates using Fourier transform infrared spectroscopy. *Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology*, **12**(7), 251-263.
- Bhadoria, P., Kaselowsky, J., Claassen, N., Jungk, A. 1991. Soil phosphate diffusion coefficients: their dependence on phosphorus concentration and buffer power. *Soil Science Society of America Journal*, **55**(1), 56-60.
- Bhardwaj, D., Sharma, M., Sharma, P., Tomar, R. 2012. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, **227-228**, 292-300.

- Bhardwaj, D., Sharma, P., Sharma, M., Tomar, R. 2014. Removal and slow release studies of phosphate on surfactant loaded hydrothermally synthesized silicate nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**(5), 2649-2658.
- Bhattacharyya, P., Das, S., Adhya, T. 2013. Root exudates of rice cultivars affect rhizospheric phosphorus dynamics in soils with different phosphorus statuses. *Communications in soil science and plant analysis*, **44**(10), 1643-1658.
- Bolan, N.S., Naidu, R., Syers, J., Tillman, R. 1999. Surface charge and solute interactions in soils. *Advances in agronomy*, **67**, 87-140.
- Borgnino, L., Avena, M., De Pauli, C. 2009. Synthesis and characterization of Fe (III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **341**(1-3), 46-52.
- Borgnino, L., Giacomelli, C.E., Avena, M.J., De Pauli, C.P. 2010. Phosphate adsorbed on Fe(III) modified montmorillonite: Surface complexation studied by ATR-FTIR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **353**(2-3), 238-244.
- Bower, C.A., Reitemeier, R., Fireman, M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil science*, **73**(4), 251-262.
- Boyd, G., Adamson, A.W., Myers Jr, L. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹. *Journal of the American Chemical Society*, **69**(11), 2836-2848.
- Braun, J.C., Borba, C.E., Godinho, M., Perondi, D., Schontag, J.M., Wenzel, B.M. 2019. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. *Chemical Engineering Journal*, **361**, 751-763.
- Britvin, S.N., Krzhizhanovskaya, M.G., Zolotarev, A.A., Gorelova, L.A., Obolonskaya, E.V., Vlasenko, N.S., Shilovskikh, V.V., Murashko, M.N. 2021. Crystal chemistry of schreibersite, (Fe, Ni)₃P. *American Mineralogist*, **106**(9), 1520-1529.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, **62**(7), 1723-1732.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, **60**(2), 309-319.
- Burton, E.A., Walter, L.M. 1990. The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation rates in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(3), 797-808.
- Callery, O., Brennan, R.B., Healy, M.G. 2015. Use of amendments in a peat soil to reduce phosphorus losses from forestry operations. *Ecological Engineering*, **85**, 193-200.
- Capdevielle, A., Sýkorová, E., Béline, F., Daumer, M.-L. 2016. Effects of organic matter on crystallization of struvite in biologically treated swine wastewater. *Environmental technology*, **37**(7), 880-892.
- Cardoso, A.M., Horn, M.B., Ferret, L.S., Azevedo, C.M., Pires, M. 2015. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **287**, 69-77.
- Carrillo, V., Fuentes, B., Gómez, G., Vidal, G. 2020. Characterization and recovery of phosphorus from wastewater by combined technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **19**, 389-418.
- Casadellà, A., Kuntke, P., Schaetzle, O., Loos, K. 2016. Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium. *Water Research*, **90**, 62-70.
- Cetin, E., Aleksanyan Magden, K., Zhou, Y., Yilmaz, G. 2021. Effect of hydrodynamic conditions on the formation and structure of aerobic granular sludge performing enhanced biological phosphorus removal. *Water and Environment Journal*.
- Charalampides, G., Vatalis, K.I., Platias, S., Karayannis, V. 2014. The Contribution of Industrial Minerals to Sustainable Recovery of Greek Economy. *Procedia Economics and Finance*, **14**, 128-136.
- Chen, B., Laucks, M.L., Davis, E.J. 2004. Carbon dioxide uptake by hydrated lime aerosol particles. *Aerosol Science and Technology*, **38**(6), 588-597.

- Chen, X., Wendell, K., Zhu, J., Li, J., Yu, X., Zhang, Z. 2012. Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. *Bioresource technology*, **110**, 79-85.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology*, **99**(10), 4044-4064.
- Chester, R., Elderfield, H. 1967. The application of infra-red absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. *Sedimentology*, **9**(1), 5-21.
- Choi, J.-W., Kwon, K.-S., Lee, S., An, B., Hong, S.-W., Lee, S.-H. 2014. Pilot-scale test for a phosphate treatment using sulfate-coated zeolite at a sewage disposal facility. *Water, Air, & Soil Pollution*, **225**(2), 1-13.
- Choy, K.K., Ko, D.C., Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G. 2004. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of colloid and interface science*, **271**(2), 284-295.
- Colston, R., Tait, S., Vaneekhaute, C., Cruz, H., Pikaar, I., Seviour, T., Klok, J., Weijma, J., Dijkman, H., Buisman, C.J. 2022. Nutrient recovery from water and wastewater. in: *Resource recovery from water: principles and application*, IWA, pp. 245-293.
- Cordell, D., White, S. 2011. Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, **3**(10), 2027-2049.
- Correll, D.L. 1998. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of environmental quality*, **27**(2), 261-266.
- Crawford, C.B., Quinn, B. 2017. Chapter 10 - Microplastic identification techniques. in: *Microplastic Pollutants*, (Eds.) C.B. Crawford, B. Quinn, Elsevier, pp. 219-267.
- Cristiano, E., Hu, Y.-J., Sigfried, M., Kaplan, D., Nitsche, H. 2011. A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, **59**(2), 107-115.
- Dareiotti, M.A., Dokianakis, S.N., Stamatelatos, K., Zafiri, C., Kornaros, M. 2009. Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process. *Desalination*, **248**(1-3), 891-906.
- Dareiotti, M.A., Vavouraki, A.I., Kornaros, M. 2014. Effect of pH on the anaerobic acidogenesis of agroindustrial wastewaters for maximization of bio-hydrogen production: A lab-scale evaluation using batch tests. *Bioresource Technology*, **162**, 218-227.
- Diaz, I., Mayoral, A. 2011. TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials. *Micron*, **42**(5), 512-527.
- do Nascimento, F.H., Masini, J.C. 2022. Vermiculite Modified with Fe³⁺ Polyhydroxy Cations Is a Low-Cost and Highly Available Adsorbent for the Removal of Phosphate Ions. *Minerals*, **12**(8), 1033.
- Dorozhkin, S.V. 2009. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials*, **2**(2), 399-498.
- Drechsel, P., Otoo, M., Hanjra, M.A. 2022. Resource recovery from wastewater and the consumer point of view: social, cultural and economic aspects. in: *Resource recovery from water: principles and application*, IWA, pp. 383-414.
- Duan, N., Zhang, Y.F., Wu, K.M. 2013. Adsorption performance of a novel complex adsorbent to phosphorus in aqueous solution. in: *Advanced Materials Research*, Vol. 807-809, pp. 1336-1342.
- Dubey, A., Mailapalli, D.R. 2019. Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies. *Environmental Technology & Innovation*, **16**, 100452.
- Dunne, K., Holden, N., O'Rourke, S., Fenelon, A., Daly, K. 2020. Prediction of phosphorus sorption indices and isotherm parameters in agricultural soils using mid-infrared spectroscopy. *Geoderma*, **358**, 113981.
- Dutta, S., Vinnerås, B. 2016. Fertilizer from dried human urine added to ash and lime—a potential product from eco-sanitation system. *Water Science and Technology*, **74**(6), 1436-1445.

- Edén, M. 2021. Structure and formation of amorphous calcium phosphate and its role as surface layer of nanocrystalline apatite: Implications for bone mineralization. *Materialia*, **17**, 101107.
- El Bouraie, M., Masoud, A.A. 2017. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg(OH)₂. *Applied Clay Science*, **140**, 157-164.
- Erickson, A.J., Gulliver, J.S., Weiss, P.T. 2007. Enhanced sand filtration for storm water phosphorus removal. *Journal of Environmental Engineering*, **133**(5), 485-497.
- European Commission, E.C. 2014. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. *On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative*, **Brussels (COM 2014)(297 final)**.
- European Commission, E.C. 1998. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment (amended by the Commission Directive 98/15/EC of 27 February 1998).
- European Commission, E.C.E. 2014. Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe, In: Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. **COM(2014) 398 final/2**(Brussels, 25.9.2014).
- European Communities, E.C. 1986. Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal L 181*, 04/07/1986 P. 0006 - 0012.
- European Communities, E.C. 2009. Guidance Document No. 23 on Eutrophication Assessment, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- Farajzadeh, R., Guo, H., van Winden, J., Bruining, J. 2017. Cation exchange in the presence of oil in porous media. *ACS Earth and Space Chemistry*, **1**(2), 101-112.
- Feigenbaum, S., Edelstein, R., Shainberg, I. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solutions. *Soil Science Society of America Journal*, **45**(3), 501-506.
- Feng, M., Dionysiou, D.D., Sharma, V.K. 2020. Black phosphorous-based nanostructures in environmental remediation: Current status and future perspectives. *Chemical Engineering Journal*, **389**, 123460.
- Fernández-Delgado, M., del Amo-Mateos, E., García-Cubero, M.T., Coca, M., Lucas, S. 2022. Phosphorus recovery from organic waste for its agronomic valorization: technical and economic evaluation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **97**(1), 167-178.
- Filippelli, G.M. 2011. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective. *Chemosphere*, **84**(6), 759-766.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P., Kassoli-Fournaraki, A. 1996. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, **11**(2-4), 199-209.
- Flores-Mendoza, A.P., Hernández-García, H., Cocotle-Ronzón, Y., Hernandez-Martinez, E. 2020. Methanogenesis of raw cheese whey: pH and substrate–inoculum ratio evaluation at mesophyll temperature range. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.
- Foo, K., Hameed, B. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**(1), 2-10.
- Frasconi, D., Bacca, A.E.M., Zama, F., Bertin, L., Fava, F., Pinelli, D. 2016. Olive mill wastewater valorisation through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. *Chemical Engineering Journal*, **283**, 293-303.
- Freeman, J., Rowell, D. 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *Journal of Soil Science*, **32**(1), 75-84.
- Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, **57**(385471), 1100-1107.

- Fringeli, U.P. 2017. ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications. in: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, (Eds.) J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal, Academic Press. Oxford, pp. 115-129.
- Gahoonia, T.S., Asmar, F., Giese, H., Gissel-Nielsen, G., Nielsen, N.E. 2000. Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. *European Journal of Agronomy*, **12**(3-4), 281-289.
- Gao, Y., Chen, N., Hu, W., Feng, C., Zhang, B., Ning, Q., Xu, B. 2013. Phosphate removal from aqueous solution by an effective clay composite material. *Journal of Solution Chemistry*, **42**(4), 691-704.
- García-Basabe, Y., Rodríguez-Iznaga, I., de Menorval, L.-C., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D.W., Binions, R., Autie, M., Ruiz-Salvador, A.R. 2010. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, **135**(1), 187-196.
- Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N.M., Hultink, E.J. 2017. The Circular Economy—A new sustainability paradigm? *Journal of cleaner production*, **143**, 757-768.
- Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S., Smith, D. 1960. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- Goldberg, S., Sposito, G. 1985. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **16**(8), 801-821.
- Golden, D., Ming, D. 1999. Nutrient-substituted hydroxyapatites: Synthesis and characterization. *Soil Science Society of America Journal*, **63**(3), 657-664.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W., Scott, J.H.J., Joy, D.C. 2017. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Fourth Edition*. Springer.
- Gómez-Hortigüela, L., Pinar, A.B., Pérez-Pariente, J., Sani, T., Chebude, Y., Díaz, I. 2014. Ion-exchange in natural zeolite stilbite and significance in defluoridation ability. *Microporous and Mesoporous Materials*, **193**, 93-102.
- Griffin, R., Jurinak, J. 1973. The interaction of phosphate with calcite. *Soil Science Society of America Journal*, **37**(6), 847-850.
- Guan, T., Kuang, Y., Li, X., Fang, J., Fang, W., Wu, D. 2020. The recovery of phosphorus from source-separated urine by repeatedly usable magnetic Fe₃O₄@ ZrO₂ nanoparticles under acidic conditions. *Environment international*, **134**, 105322.
- Guaya, D., Hermassi, M., Valderrama, C., Farran, A., Cortina, J.L. 2016a. Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(3), 3519-3526.
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., Cortina, J.L. 2015. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **271**, 204-213.
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Cortina, J.L. 2016b. Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **91**(6), 1737-1746.
- Günther, S., Grunert, M., Müller, S. 2018. Overview of recent advances in phosphorus recovery for fertilizer production. *Engineering in life sciences*, **18**(7), 434-439.
- Haghseresht, F., Wang, S., Do, D. 2009. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*, **46**(4), 369-375.
- Hamdi, W., Pelster, D., Seffen, M. 2014. Phosphorus sorption kinetics in different types of alkaline soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, **60**(4), 577-586.
- Han, C., Wang, Z., Yang, W., Wu, Q., Yang, H., Xue, X. 2016. Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxygen furnace slag. *Ecological Engineering*, **89**, 1-6.

- Harold, F.M. 1966. Inorganic polyphosphates in biology: structure, metabolism, and function. *Bacteriological Reviews*, **30**(4), 772-794.
- Haschke, M., Flock, J., Haller, M. 2021. *X-ray fluorescence spectroscopy for laboratory applications*. John Wiley & Sons.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Liu, Q., Wang, L. 2016. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite. *Chemosphere*, **164**, 387-395.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Wang, L. 2017. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: characteristics and mechanism. *Applied Surface Science*, **426**, 995-1004.
- Hedley, M., Stewart, J., Chauhan, B. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society of America Journal*, **46**(5), 970-976.
- Heinonen-Tanski, H., Sjöblom, A., Fabritius, H., Karinen, P. 2007. Pure human urine is a good fertiliser for cucumbers. *Bioresource Technology*, **98**(1), 214-217.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Font, O., Moreno, N., Querol, X., Batis, N.H., Cortina, J.L. 2020. Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. *Science of The Total Environment*, **731**, 139002.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Gibert, O., Moreno, N., Querol, X., Batis, N.H., Cortina, J.L. 2017a. Recovery of nutrients (NPK) from potassium-rich sludge anaerobic digestion side-streams by integration of a hybrid sorption-membrane ultrafiltration process: Use of powder reactive sorbents as nutrient carriers. *Science of the total environment*, **599**, 422-430.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Batis, N., Cortina, J.L. 2016. Powdered Ca-activated zeolite for phosphate removal from treated waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **91**(7), 1962-1971.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Batis, N.H., Cortina, J.L. 2017b. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**(1), 160-169.
- Hinsinger, P. 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and Soil*, **237**(2), 173-195.
- Hopkinson, L., Rutt, K.J., Kristova, P. 2018. The near-infrared spectra of the alkali carbonates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **200**, 143-149.
- House, W.A., Donaldson, L. 1986. Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **112**(2), 309-324.
- Howell, C., Myburgh, P. 2018. Management of winery wastewater by re-using it for crop irrigation-A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, **39**(1), 116-131.
- Huang, H., Xiao, D., Pang, R., Han, C., Ding, L. 2014a. Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Chemical Engineering Journal*, **256**, 431-438.
- Huang, W.-Y., Li, D., Liu, Z.-Q., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J., Zhang, Y.-M. 2014b. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La (OH) 3-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 191-201.
- Huang, W., Chen, J., He, F., Tang, J., Li, D., Zhu, Y., Zhang, Y. 2015. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Applied Clay Science*, **104**, 252-260.
- Hylander, L., Simán, G. 2001. Plant availability of phosphorus sorbed to potential wastewater treatment materials. *Biology and Fertility of Soils*, **34**(1), 42-48.
- Iatrou, M., Papadopoulos, A., Papadopoulos, F., Dichala, O., Psoma, P., Bountla, A. 2014. Determination of soil available phosphorus using the Olsen and Mehlich 3 methods for Greek soils having

- variable amounts of calcium carbonate. *Communications in soil science and plant analysis*, **45**(16), 2207-2214.
- Inglezakis, V., Fyrillas, M., Stylianou, M. 2018a. Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **266**, 164-176.
- Inglezakis, V.J., Fyrillas, M.M. 2019. Experimental study of zeolitic diffusion by use of a concentration-dependent surface diffusion model. *Heliyon*, **5**(7), e02143.
- Inglezakis, V.J., Fyrillas, M.M., Park, J. 2019. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, **367**, 224-245.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.M., Grigoropoulou, H.P. 2004. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**(2), 570-576.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., Kazemian, H. 2018b. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, **272**, 166-176.
- Ingram, M.D., Davidson, J.E., Coats, A.M., Kamitsos, E.I., Kapoutsis, J.A. 2000. Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses. *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte*, **73**(4), 89-104.
- Itskos, G., Itskos, S., Koukouzas, N. 2010a. Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash. *Fuel Processing Technology*, **91**(11), 1558-1563.
- Itskos, G., Koukouzas, N., Vasilatos, C., Megremi, I., Moutsatsou, A. 2010b. Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash. *Journal of hazardous materials*, **183**(1-3), 787-792.
- Itskos, G., Koutsianos, A., Koukouzas, N., Vasilatos, C. 2015. Zeolite development from fly ash and utilization in lignite mine-water treatment. *International journal of mineral processing*, **139**, 43-50.
- Iuliano, M., Ciavatta, L., De Tommaso, G. 2007. On the solubility constant of strengite. *Soil Science Society of America Journal*, **71**(4), 1137-1140.
- Jian, M., Liu, B., Zhang, G., Liu, R., Zhang, X. 2015. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **465**, 67-76.
- Jiang, C., Jia, L., He, Y., Zhang, B., Kirumba, G., Xie, J. 2013. Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **402**, 246-252.
- Jiang, S., Wang, X., Yang, S., Shi, H. 2016. Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**(3), 2628-2639.
- Josefsson, B. 1983. Rapid spectrophotometric determination of total carbohydrates. in: K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling (Eds.), *Methods of seawater analysis*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Germany, 340-342.
- Kalra, Y. 1997. *Handbook of reference methods for plant analysis, Chapter 19: Determination of Potassium and Sodium by Flame Emission Spectrophotometry*, Donald A. Horneck and Dean Hanson, p. 153. CRC Press, Copyright 1998 by Taylor & Francis Group, LLC.
- Kamitsos, E., Karakassides, M., Patsis, A. 1989. Spectroscopic study of carbonate retention in high-basicity borate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, **111**(2-3), 252-262.
- Kamitsos, E.I., Risen Jr, W.M. 1984. Vibrational spectra of single and mixed alkali pentasilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, **65**(2-3), 333-354.
- Kappel, C., Yasadi, K., Temmink, H., Metz, S., Kemperman, A.J., Nijmeijer, K., Zwijnenburg, A., Witkamp, G.-J., Rijnaarts, H. 2013. Electrochemical phosphate recovery from nanofiltration concentrates. *Separation and purification technology*, **120**, 437-444.

- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkyıldız, M. 2006. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. *Journal of hazardous materials*, **128**(2-3), 273-279.
- Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G.N. 2007. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **139**(3), 447-452.
- Karak, T., Bhattacharyya, P. 2011. Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: A flight of fancy or an achievable reality. *Resources, Conservation and Recycling*, **55**(4), 400-408.
- Kasioptas, A., Geisler, T., Perdikouri, C., Trepmann, C., Gussone, N., Putnis, A. 2011. Polycrystalline apatite synthesized by hydrothermal replacement of calcium carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**(12), 3486-3500.
- Katsou, E., Malamis, S., Tzanoudaki, M., Haralambous, K.J., Loizidou, M. 2011. Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *Journal of Hazardous Materials*, **189**(3), 773-786.
- Kavand, M., Fakoor, E., Mahzoon, S., Soleimani, M. 2018. An improved film–pore–surface diffusion model in the fixed-bed column adsorption for heavy metal ions: Single and multi-component systems. *Process Safety and Environmental Protection*, **113**, 330-342.
- Khoufi, S., Louhichi, A., Sayadi, S. 2015. Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. *Bioresource technology*, **182**, 67-74.
- Kilic, S., Toprak, G., Ozdemir, E. 2016. Stability of CaCO₃ in Ca(OH)₂ solution. *International Journal of Mineral Processing*, **147**, 1-9.
- Kitsopoulos, K.P. 1999. Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays and clay minerals*, **47**, 688-696.
- Kizito, S., Luo, H., Wu, S., Ajmal, Z., Lv, T., Dong, R. 2017. Phosphate recovery from liquid fraction of anaerobic digestate using four slow pyrolyzed biochars: Dynamics of adsorption, desorption and regeneration. *Journal of Environmental Management*, **201**, 260-267.
- Klimchouk, A. 1996. The dissolution and conversion of gypsum and anhydrite. *International Journal of Speleology*, **25**(3), 2.
- Kocatürk-Schumacher, N.P., Zwart, K., Bruun, S., Brussaard, L., Jensen, L.S. 2017. Does the combination of biochar and clinoptilolite enhance nutrient recovery from the liquid fraction of biogas digestate? *Environmental technology*, **38**(10), 1313-1323.
- Kocatürk-Schumacher, N.P., Bruun, S., Zwart, K., Jensen, L.S. 2017. Nutrient recovery from the liquid fraction of digestate by clinoptilolite. *CLEAN–Soil, Air, Water*, **45**(6), 1500153.
- Kong, L., Tian, Y., Li, N., Liu, Y., Zhang, J., Zhang, J., Zuo, W. 2018. Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide. *Applied Clay Science*, **162**, 507-517.
- Kono, T., Sakae, T., Nakada, H., Kaneda, T., Okada, H. 2022. Confusion between Carbonate Apatite and Biological Apatite (Carbonated Hydroxyapatite) in Bone and Teeth. *Minerals*, **12**(2), 170.
- Kontos, S., Koutsoukos, P., Paraskeva, C. 2014. Removal and recovery of phenolic compounds from olive mill wastewater by cooling crystallization. *Chemical Engineering Journal*, **251**, 319-328.
- Kostakis, G. 2011. Mineralogical composition of boiler fouling and slagging deposits and their relation to fly ashes: The case of Kardias power plant. *Journal of Hazardous Materials*, **185**(2), 1012-1018.
- Kougiyas, P., Kotsopoulos, T., Martzopoulos, G. 2014. Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill wastewater and swine manure. *Renewable Energy*, **69**, 202-207.
- Koukouzas, N., Vasilatos, C., Itskos, G., Mitsis, I., Moutsatsou, A. 2010. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *Journal of Hazardous Materials*, **173**(1), 581-588.

- Koutsos, T., Chatzistathis, T., Balampekou, E. 2018. A new framework proposal, towards a common EU agricultural policy, with the best sustainable practices for the re-use of olive mill wastewater. *Science of the Total Environment*, **622**, 942-953.
- Kreller, D.I., Gibson, G., Novak, W., Van Loon, G.W., Horton, J.H. 2003. Competitive adsorption of phosphate and carboxylate with natural organic matter on hydrous iron oxides as investigated by chemical force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **212**(2-3), 249-264.
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. 2014. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media—A review. *Advances in colloid and interface science*, **203**, 11-21.
- Kumar, P.S., Korving, L., van Loosdrecht, M.C.M., Witkamp, G.J. 2019. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Research X*, **4**.
- Kumar, P.S., Prot, T., Korving, L., Keesman, K.J., Dugulan, I., van Loosdrecht, M.C., Witkamp, G.-J. 2017. Effect of pore size distribution on iron oxide coated granular activated carbons for phosphate adsorption—Importance of mesopores. *Chemical Engineering Journal*, **326**, 231-239.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N. 2015. 1. The power of databases: The RRUFF project. in: *Highlights in mineralogical crystallography*, De Gruyter (O), pp. 1-30.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, **38**(11), 2221-2295.
- Larkin, P. 2011. Chapter 3, Instrumentation and sampling methods. in: *Infrared and Raman Spectroscopy*, (Ed.) P. Larkin, Elsevier. Oxford, pp. 27-54.
- Larsen, T.A., Gruendl, H., Binz, C. 2021a. The potential contribution of urine source separation to the SDG agenda—a review of the progress so far and future development options. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **7**(7), 1161-1176.
- Larsen, T.A., Riechmann, M.E., Udert, K.M. 2021b. State of the art of urine treatment technologies: A critical review. *Water Research X*, **13**, 100114.
- Latifah, O., Ahmed, O.H., Majid, N.M.A. 2017. Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. *Geoderma*, **306**, 152-159.
- Laurenson, S., Bolan, N., Smith, E., McCarthy, M. 2012. Use of recycled wastewater for irrigating grapevines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **18**(1), 1-10.
- Lazarova, V. 2022. Water reuse: a pillar of the circular water economy. *Resource Recovery from Water: Principles and Application*. IWA Publishing. https://doi.org/10.2166/9781780409566_0061.
- Lee, H.-G., Cho, C.H., Kim, H.K., Yoo, S. 2020. Improved physical and mechanical properties of food packaging films containing calcium hydroxide as a CO₂ adsorbent by stearic acid addition. *Food Packaging and Shelf Life*, **26**, 100558.
- Lee, Y.-R., Soe, J.T., Zhang, S., Ahn, J.-W., Park, M.B., Ahn, W.-S. 2017. Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. *Chemical engineering journal*, **317**, 821-843.
- Lei, Y., Song, B., Saakes, M., Van Der Weijden, R.D., Buisman, C.J. 2018. Interaction of calcium, phosphorus and natural organic matter in electrochemical recovery of phosphate. *Water research*, **142**, 10-17.
- Lemming, C., Scheutz, C., Bruun, S., Jensen, L.S., Magid, J. 2017. Effects of thermal drying on phosphorus availability from iron-precipitated sewage sludge. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **180**(6), 720-728.
- Li, B., Dinkler, K., Zhao, N., Sobhi, M., Merkle, W., Liu, S., Dong, R., Oechsner, H., Guo, J. 2020. Influence of anaerobic digestion on the labile phosphorus in pig, chicken, and dairy manure. *Science of the Total Environment*, **737**, 140234.
- Liang, X., Rengasamy, P., Smernik, R., Mosley, L.M. 2021. Does the high potassium content in recycled winery wastewater used for irrigation pose risks to soil structural stability? *Agricultural Water Management*, **243**, 106422.

- Lima, E.C., Sher, F., Guleria, A., Saeb, M.R., Anastopoulos, I., Tran, H.N., Hosseini-Bandegharaei, A. 2021. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**(2), 104813.
- Lin, J., Zhang, Z., Zhan, Y. 2017. Effect of humic acid preloading on phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**(13), 12195-12211.
- Lin, K.-Y.A., Chen, S.-Y., Jochems, A.P. 2015. Zirconium-based metal organic frameworks: Highly selective adsorbents for removal of phosphate from water and urine. *Materials Chemistry and Physics*, **160**, 168-176.
- Lin, L., Wan, C., Lee, D.-J., Lei, Z., Liu, X. 2014. Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength wastewaters by natural zeolite. *Separation and Purification Technology*, **133**, 351-356.
- Lind, B.-B., Ban, Z., Bydén, S. 2000. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology*, **73**(2), 169-174.
- Liu, H., Liao, L., Pan, X., Su, K., Shuai, P., Yan, Z., Guo, Q., Mei, L. 2022. Recent research progress of luminescent materials with apatite structure: A review. *Open Ceramics*, 100251.
- Liu, X., Wen, G., Wang, H., Zhu, X., Hu, Z. 2014. Fate of phosphorus in diluted urine with tap water. *Chemosphere*, **113**, 146-150.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Bolan, N.S. 2014. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **44**(8), 847-907.
- Luo, L., Ma, Y., Sanders, R.L., Xu, C., Li, J., Myneni, S.C.B. 2017. Phosphorus speciation and transformation in long-term fertilized soil: evidence from chemical fractionation and P K-edge XANES spectroscopy. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **107**(2), 215-226.
- Ma, J., Qi, J., Yao, C., Cui, B., Zhang, T., Li, D. 2012. A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water. *Chemical Engineering Journal*, **200–202**, 97-103.
- Mahardika, D., Park, H.-S., Choo, K.-H. 2018. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent. *Chemosphere*, **207**, 527-533.
- Makris, K.C., El-Shall, H., Harris, W.G., O'Connor, G.A., Obreza, T.A. 2004. Intraparticle phosphorus diffusion in a drinking water treatment residual at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**(2), 417-423.
- Malamis, S., Katsou, E. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, **252–253**, 428-461.
- Mangwandi, C., Albadarin, A.B., Glocheux, Y., Walker, G.M. 2014. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**(2), 1123-1130.
- Manning, D.A. 2015. How will minerals feed the world in 2050? *Proceedings of the Geologists' Association*, **126**(1), 14-17.
- Maragkaki, A., Vasileiadis, I., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. 2018. Improving biogas production from anaerobic co-digestion of sewage sludge with a thermal dried mixture of food waste, cheese whey and olive mill wastewater. *Waste management*, **71**, 644-651.
- Markou, G. 2021. Bioprocess Optimization for the Production of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* Biomass Enriched in the Enzyme Alkaline Phosphatase. *Bioengineering*, **8**(10), 142.
- Markou, G., Georgakakis, D. 2011. Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review. *Applied Energy*, **88**(10), 3389-3401.
- Markou, G., Inglezakis, V.J., Mitrogiannis, D., Efthimiopoulos, I., Psychoyou, M., Koutsovitis, P., Muylaert, K., Baziotis, I. 2016. Sorption mechanism(s) of orthophosphate onto Ca(OH)₂ pretreated bentonite. *RSC Advances*, **6**(27), 22295-22305.

- Markou, G., Mitrogiannis, D., Inglezakis, V., Muylaert, K., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Kamitsos, E., Palles, D., Baziotis, I. 2018. Ca(OH)₂ Pre-Treated Bentonite for Phosphorus Removal and Recovery From Synthetic and Real Wastewater. *CLEAN–Soil, Air, Water*, **46**(2), 1700378.
- Medved', I., Černý, R. 2011. Surface diffusion in porous media: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*, **142**(2), 405-422.
- Menezes-Blackburn, D., Giles, C., Darch, T., George, T.S., Blackwell, M., Stutter, M., Shand, C., Lumsdon, D., Cooper, P., Wendler, R. 2018. Opportunities for mobilizing recalcitrant phosphorus from agricultural soils: a review. *Plant and Soil*, **427**, 5-16.
- Meng, S., Li, Y., Zhang, T., Chen, J., Xu, P., Song, C., Fan, L., Qiu, L. 2013. Influences of environmental factors on lanthanum/aluminum-modified zeolite adsorbent (La/Al-ZA) for phosphorus adsorption from wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, **224**(6), 1556.
- Mitrogiannis, D., Psychogiou, M., Bourazas, K., Palles, D., Kamitsos, E.I., Mavrogonatos, C., Baziotis, I. 2023a. Interactions of Real Urine with Modified Palygorskite and Zeolite Focusing on Adsorption Mechanisms, Nutrient Bioavailability and Soil Conditioner Upgrade. *Water, Air, & Soil Pollution*, **234**(6), 394.
- Mitrogiannis, D., Psychogiou, M., Manthos, G., Tsigkou, K., Kornaros, M., Koukouzas, N., Michailidis, D., Palles, D., Kamitsos, E.I., Mavrogonatos, C., Baziotis, I. 2022. Phosphorus and potassium recovery from anaerobically digested olive mill wastewater using modified zeolite, fly ash and zeolitic fly ash: a comparative study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **97**(7), 1860-1873.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Baziotis, I., Inglezakis, V.J., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Oikonomou, G., Markou, G. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*, **320**, 510-522.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Baziotis, I., Mavrogonatos, C., Koukouzas, N., Anastopoulos, I., Fyrrillas, M., Inglezakis, V.J. 2023b. Phosphate removal by Ca(OH)₂-treated natural minerals: Experimental and modeling studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **660**, 130805.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Kornaros, M.E., Tsigkou, K., Brulé, M., Koukouzas, N., Alexopoulos, D., Palles, D., Kamitsos, E., Oikonomou, G., Papoutsas, A., Xydous, S., Baziotis, I. 2020. Calcium-modified clinoptilolite as a recovery medium of phosphate and potassium from anaerobically digested olive mill wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(3), 2977-2991.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Pantazidis, A., Oikonomou, G., Baziotis, I. 2018. Phosphate recovery from real fresh urine by Ca(OH)₂ treated natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **347**, 618-630.
- Mohawesh, O., Al-Hamaiedeh, H., Albalasmeh, A., Qaraleh, S., Haddadin, M. 2019. Effect of olive mill wastewater (OMW) application on soil properties and wheat growth performance under rain-fed conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, **230**(7), 160.
- Möncke, D., Sirotkin, S., Stavrou, E., Kamitsos, E.I., Wondraczek, L. 2014. Partitioning and structural role of Mn and Fe ions in ionic sulfophosphate glasses. *The Journal of chemical physics*, **141**(22), 224509.
- Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Cabassud, M., Domenech, S. 2003. A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor. *Chemical Engineering Journal*, **94**(1), 41-50.
- Moraetis, D., Papagiannidou, S., Pratikakis, A., Pentari, D., Komnitsas, K. 2016. Effect of zeolite application on potassium release in sandy soils amended with municipal compost. *Desalination and Water Treatment*, **57**(28), 13273-13284.
- Moraetis, D., Stamati, F., Nikolaidis, N., Kalogerakis, N. 2011. Olive mill wastewater irrigation of maize: Impacts on soil and groundwater. *Agricultural Water Management*, **98**(7), 1125-1132.

- Moreno, D., Bootwala, Y., Tsai, W.-Y., Gao, Q., Shen, F., Balke, N., Hatzell, K.B., Hatzell, M.C. 2018. In situ electrochemical dilatometry of phosphate anion electrosorption. *Environmental Science & Technology Letters*, **5**(12), 745-749.
- Morseletto, P. 2020. Targets for a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, **153**, 104553.
- Morton, S.C., Glindemann, D., Edwards, M.A. 2003. Phosphates, phosphites, and phosphides in environmental samples. *Environmental science & technology*, **37**(6), 1169-1174.
- Mouhtaris, T., Charistos, D., Kantiranis, N., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambidis, A. 2003. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**(1-3), 57-67.
- Moutsatsou, A., Stamatakis, E., Hatzitzotzia, K., Protonotarios, V. 2006. The utilization of Ca-rich and Ca-Si-rich fly ashes in zeolites production. *Fuel*, **85**(5), 657-663.
- Müller, C.M., Pejčić, B., Esteban, L., Piane, C.D., Raven, M., Mizaikoff, B. 2014. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Scientific Reports*, **4**, 6764.
- Murphy, J., Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, **27**, 31-36.
- Murphy, P.N., Stevens, R. 2010. Lime and gypsum as source measures to decrease phosphorus loss from soils to water. *Water, Air, & Soil Pollution*, **212**, 101-111.
- Muster, T.H., Douglas, G.B., Sherman, N., Seeber, A., Wright, N., Güzükara, Y. 2013. Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality. *Chemosphere*, **91**(5), 676-684.
- Naidu, G., Jeong, S., Choi, Y., Song, M.H., Oyunchuluun, U., Vigneswaran, S. 2018. Valuable rubidium extraction from potassium reduced seawater brine. *Journal of Cleaner Production*, **174**, 1079-1088.
- Nakamoto, K. 1978. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Chapter 2*. John Wiley & Sons, New York, 6th Edition (2009), p. 135.
- Nakhli, S.A.A., Delkash, M., Bakhshayesh, B.E., Kazemian, H. 2017. Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, **228**(12), 464.
- Nancharaiyah, Y., Mohan, S.V., Lens, P. 2016. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems. *Bioresource technology*, **215**, 173-185.
- Normandin, V., Kotuby-Amacher, J., Miller, R.O. 1998. Modification of the ammonium acetate extractant for the determination of exchangeable cations in calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **29**(11-14), 1785-1791.
- O'Neal, J.A., Boyer, T.H. 2013. Phosphate recovery using hybrid anion exchange: Applications to source-separated urine and combined wastewater streams. *Water Research*, **47**(14), 5003-5017.
- O'Neal, J.A., Boyer, T.H. 2015. Phosphorus recovery from urine and anaerobic digester filtrate: comparison of adsorption-precipitation with direct precipitation. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **1**(4), 481-492.
- OECD, OCDE. 2004. OECD Guidelines for the testing of chemicals, Leaching in soil columns. *OECD 312, Adopted : 13 April 2004*.
- Oliveira, V., Dias-Ferreira, C., Labrincha, J., Rocha, J.L., Kirkelund, G.M. 2020. Testing new strategies to improve the recovery of phosphorus from anaerobically digested organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **95**(2), 439-449.
- Olsen, S.R. 1954. *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939)*. US Department of Agriculture.
- Onyango, M.S., Kuchar, D., Kubota, M., Matsuda, H. 2007. Adsorptive Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution Using Synthetic Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**(3), 894-900.

- Ostermeyer, P., Capson-Tojo, G., Hülsen, T., Carvalho, G., Oehmen, A., Rabaey, K., Pikaar, I. 2022. Resource recovery from municipal wastewater: what and how much is there? in: *Resource recovery from water: principles and application*, IWA, pp. 1-19.
- Palles, D., Konidakis, I., Varsamis, C., Kamitsos, E. 2016. Vibrational spectroscopic and bond valence study of structure and bonding in Al₂O₃-containing AgI–AgPO₃ glasses. *RSC Advances*, **6**(20), 16697-16710.
- Paltiel, O., Fedorova, G., Tadmor, G., Kleinstern, G., Maor, Y., Chefetz, B. 2016. Human exposure to wastewater-derived pharmaceuticals in fresh produce: a randomized controlled trial focusing on carbamazepine. *Environmental Science & Technology*, **50**(8), 4476-4482.
- Pantziaros, A.G., Jaho, S., Karga, I., Iakovidis, I.C., Koutsoukos, P.G., Paraskeva, C.A. 2018. Struvite precipitation and COD reduction in a two-step treatment of olive mill wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **93**(3), 730-735.
- Pavlatou, A., Polyzopoulos, N. 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. *Journal of Soil Science*, **39**(3), 425-436.
- Peng, J., Song, Y., Liu, Z., Gao, H., Yu, H. 2012. Performance of a novel Circular-Flow Corridor wetland toward the treatment of simulated high-strength swine wastewater. *Ecological Engineering*, **49**, 1-9.
- Perassi, I., Borgnino, L. 2014. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO₃-montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. *Geoderma*, **232–234**, 600-608.
- Perraki, T., Kakali, G., Kontoleon, F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and mesoporous materials*, **61**(1-3), 205-212.
- Pesendorfer, S., Ellersdorfer, M. 2021. Kinetics of Simultaneous Ammonium and Phosphate Recovery by Natural Zeolite. *ChemEngineering*, **5**(4), 68.
- Pikaar, I., Cruz, H., Hülsen, T., Batstone, D., Rabaey, K., Jensen, P., Avnimelech, Y., Verstraete, W. 2022a. Producing microbial-based protein from reactive nitrogen recovered from wastewater. in: *Resource recovery from water: principles and application*, IWA, pp. 223-244.
- Pikaar, I., Salehin, S., Boelee, N., van Nieuwenhuijzen, A., van der Kolk, O. 2022b. Closing the loop within the water sector: circular resources. *Resource Recovery from Water: Principles and Application*. IWA Publishing, 319-337.
- Polyzopoulos, N., Keramidias, V., Pavlatou, A. 1986. On the limitations of the simplified Elovich equation in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Journal of Soil Science*, **37**(1), 81-87.
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C., Blackwood, D.S. 2001. A laboratory manual for X-ray powder diffraction. *US Geological Survey open-file report*, **1**(041), 1-88.
- Pradhan, S.K., Mikola, A., Vahala, R. 2017. Nitrogen and phosphorus harvesting from human urine using a stripping, absorption, and precipitation process. *Environmental science & technology*, **51**(9), 5165-5171.
- Qiu, G., Law, Y.-M., Das, S., Ting, Y.-P. 2015. Direct and complete phosphorus recovery from municipal wastewater using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor process with seawater brine as draw solution. *Environmental science & technology*, **49**(10), 6156-6163.
- Ramesh Sakthivel, S., Azizurrahman, M., Ganesh Prabhu, V., Chariar, V. 2020. Recovery of phosphorus from stored urine using continuous flow reactor in decentralised level operations. *Blue-Green Systems*, **2**(1), 237-249.
- Randall, D., Naidoo, V. 2018a. Urine: The liquid gold of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**(2), 2627-2635.
- Randall, D.G., Krähenbühl, M., Köpping, I., Larsen, T.A., Udert, K.M. 2016. A novel approach for stabilizing fresh urine by calcium hydroxide addition. *Water Research*, **95**, 361-369.
- Randall, D.G., Naidoo, V. 2018b. Urine: The liquid gold of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**(2), 2627-2635.

- Reddy, M.M., Hoch, A.R. 2001. Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids. *Journal of colloid and interface science*, **235**(2), 365-370.
- Reichenberg, D. 1953. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society*, **75**(3), 589-597.
- Reinares-Fisac, D., Veintemillas-Verdaguer, S., Fernández-Díaz, L. 2017. Conversion of biogenic aragonite into hydroxyapatite scaffolds in boiling solutions. *CrystEngComm*, **19**(1), 110-116.
- Rodríguez-Iznaga, I., Rodríguez-Fuentes, G., Benítez-Aguilar, A. 2000. The role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+} = 2\text{NH}_4^+$ in natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **41**(1-3), 129-136.
- Roginsky, S., Zeldovich, Y.B. 1934. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, **1**(554), 2019.
- Roques, H., Nugroho-Jeudy, L., Lebugle, A. 1991. Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Water Research*, **25**(8), 959-965.
- Roy, A. 2010. The role of fertilizers in food production. *Food production and soil quality, edited by R. Lal and B. A. Stewart, CRC Press, Taylor and Francis Group*, 109-135.
- Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Mačefat, M.R., Margeta, K., Farkaš, A. 2005. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*, **284**(1), 48-56.
- Ruthven, D.M. 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- Saha, B., Chakraborty, S., Das, G. 2009. A mechanistic insight into enhanced and selective phosphate adsorption on a coated carboxylated surface. *Journal of colloid and interface science*, **331**(1), 21-26.
- Saifuddin, M., Bae, J., Kim, K.S. 2019. Role of Fe, Na and Al in Fe-Zeolite-A for adsorption and desorption of phosphate from aqueous solution. *Water research*, **158**, 246-256.
- Samantray, J., Anand, A., Dash, B., Ghosh, M.K., Behera, A.K. 2022. Silicate minerals - Potential source of potash - A review. *Minerals Engineering*, **179**, 107463.
- Saveyn, H., Eder, P. 2014. End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals. *Publications Office of the European Union, Luxembourg*.
- Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J.-L., Patarin, J., Freitag, S., Mangold-Callarec, C. 2012. Phosphate uptake from water on a Surfactant-Modified Zeolite and Ca-zeolites. *Journal of Porous Materials*, **19**, 405-414.
- Schierano, M.C., Maine, M.A., Panigatti, M.C. 2017. Dairy farm wastewater treatment using horizontal subsurface flow wetlands with *Typha domingensis* and different substrates. *Environmental technology*, **38**(2), 192-198.
- Schierano, M.C., Maine, M.A., Panigatti, M.C. 2016. Dairy farm wastewater treatment using horizontal subsurface flow wetlands with *Typha domingensis* and different substrates. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 1-7.
- Schroyen, M., Vervaeren, H., Raes, K., Van Hulle, S.W. 2018. Modelling and simulation of anaerobic digestion of various lignocellulosic substrates in batch reactors: Influence of lignin content and phenolic compounds ii. *Biochemical Engineering Journal*, **134**, 80-87.
- Schultz, L., Andersson, M., Dalby, K., Müter, D., Okhrimenko, D., Fordsmand, H., Stipp, S. 2013. High surface area calcite. *Journal of crystal growth*, **371**, 34-38.
- Scoma, A., Bertin, L., Zanaroli, G., Fraraccio, S., Fava, F. 2011. A physicochemical-biotechnological approach for an integrated valorization of olive mill wastewater. *Bioresource technology*, **102**(22), 10273-10279.
- Seesanong, S., Seangarun, C., Boonchom, B., Laohavisuti, N., Chaiseeda, K., Boonmee, W. 2021. Composition and Properties of Triple Superphosphate Obtained from Oyster Shells and Various Concentrations of Phosphoric Acid. *ACS omega*, **6**(34), 22065-22072.
- Sendrowski, A., Boyer, T.H. 2013. Phosphate removal from urine using hybrid anion exchange resin. *Desalination*, **322**, 104-112.

- Shaheen, S., Tsadilas, C. 2013. Phosphorus Sorption and Availability to Canola Grown in an Alfisol Amended with Various Soil Amendments. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **44**(1-4), 89-103.
- Sheehan, D. 2013. *Physical biochemistry: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Sindelar, H.R., Brown, M.T., Boyer, T.H. 2015. Effects of natural organic matter on calcium and phosphorus co-precipitation. *Chemosphere*, **138**, 218-224.
- Sips, R. 1948. On the structure of a catalyst surface. *The journal of chemical physics*, **16**(5), 490-495.
- Song, Y., Yuan, P., Zheng, B., Peng, J., Yuan, F., Gao, Y. 2007. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*, **69**(2), 319-324.
- Spears, B.M., Mackay, E.B., Yasserli, S., Gunn, I.D., Waters, K.E., Andrews, C., Cole, S., De Ville, M., Kelly, A., Meis, S. 2016. A meta-analysis of water quality and aquatic macrophyte responses in 18 lakes treated with lanthanum modified bentonite (Phoslock®). *Water research*, **97**, 111-121.
- Stanjek, H., Häusler, W. 2004. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine interactions*, **154**, 107-119.
- Stefov, V., Šoptrajanov, B., Kuzmanovski, I., Lutz, H., Engelen, B. 2005. Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. III. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium ammonium phosphate hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, **752**(1-3), 60-67.
- Stewart, W. 1973. Nitrogen fixation by photosynthetic microorganisms. *Annual Reviews in Microbiology*, **27**(1), 283-316.
- Stocker, K., Ellersdorfer, M. 2022. Phosphate Fixation and P Mineralogy on Natural and Ca-Modified Zeolites During Simultaneous Nutrient Removal. *Water, Air, & Soil Pollution*, **233**(2), 41.
- Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., Zielińska, M. 2019. Treatment of the liquid phase of digestate from a biogas plant for water reuse. *Bioresource technology*, **276**, 226-235.
- Tadier, S., Rokidi, S., Rey, C., Combes, C., Koutsoukos, P.G. 2017. Crystal growth of aragonite in the presence of phosphate. *Journal of Crystal Growth*, **458**, 44-52.
- Tampio, E., Salo, T., Rintala, J. 2016. Agronomic characteristics of five different urban waste digestates. *Journal of environmental management*, **169**, 293-302.
- Tan, K., Hameed, B. 2017. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **74**, 25-48.
- Tarragó, E., Sciarria, T.P., Rusalleda, M., Colprim, J., Balaguer, M.D., Adani, F., Puig, S. 2018. Effect of suspended solids and its role on struvite formation from digested manure. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **93**(9), 2758-2765.
- Tauanov, Z., Inglezakis, V. 2019. Removal of iodide from water using silver nanoparticles-impregnated synthetic zeolites. *Science of The Total Environment*, **682**, 259-270.
- Tauanov, Z., Tsakiridis, P., Mikhalovsky, S., Inglezakis, V. 2018. Synthetic coal fly ash-derived zeolites doped with silver nanoparticles for mercury (II) removal from water. *Journal of environmental management*, **224**, 164-171.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, **87**(9-10), 1051-1069.
- Tsigkou, K., Kornaros, M. 2022. Development of a high-rate anaerobic thermophilic upflow packed bed reactor for efficient bioconversion of diluted three-phase olive mill wastewater into methane. *Fuel*, **310**, 122263.
- Tsigkou, K., Sakarika, M., Kornaros, M. 2019. Inoculum origin and waste solid content influence the biochemical methane potential of olive mill wastewater under mesophilic and thermophilic conditions. *Biochemical Engineering Journal*, **151**, 107301.
- Tsirambides, A., Filippidis, A. 2012. Energy mineral resources of Greece. *Journal of Environmental Science and Engineering. B*, **1**(6B), 709.
- Tsitouridou, R., Georgiou, J. 1988. A contribution to the study of phosphate sorption by three Greek fly ashes. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **17**(2), 129-138.

- Turner, B.L., Cade-Menun, B.J., Condon, L.M., Newman, S. 2005. Extraction of soil organic phosphorus. *Talanta*, **66**(2), 294-306.
- Turner, B.L., Newman, S., Reddy, K.R. 2006. Overestimation of organic phosphorus in wetland soils by alkaline extraction and molybdate colorimetry. *Environmental science & technology*, **40**(10), 3349-3354.
- Twyman, R.M. 2005. Atomic Emission Spectrometry, Principles and Instrumentation. in: *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, (Eds.) P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, Elsevier. Oxford, pp. 190-198.
- USEPA. 1986. METHOD 9081, Cation-exchange Capacity Of Soils (Sodium Acetate), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. *Revision September 1986*.
- USEPA. 2000. Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Lakes and Reservoirs. *Office of Water, EPA 822-B-00-001, Washington DC*.
- USGS. 2023. Mineral commodity summaries 2023:. *U.S. Geological Survey, 210 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2023>*.
- Van Der Houwen, J.A., Valsami-Jones, E. 2001. The application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorus recovery: the influence of organic ligands. *Environmental Technology*, **22**(11), 1325-1335.
- Van Dijk, K.C., Lesschen, J.P., Oenema, O. 2016. Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, **542**, 1078-1093.
- Varsamis, C.-P.E., Kamitsos, E.I., Minami, T., Machida, N. 2012. Investigation of Cu-containing molybdophosphate glasses by infrared reflectance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(21), 11671-11681.
- Vavouraki, A., Bartzas, G., Komnitsas, K. 2020a. Synthesis of Zeolites from Greek Fly Ash and Assessment of Their Copper Removal Capacity. *Minerals*, **10**(10), 844.
- Vavouraki, A.I., Dareioti, M.A., Kornaros, M. 2020b. Olive Mill Wastewater (OMW) Polyphenols Adsorption onto Polymeric Resins: Part I—Batch Anaerobic Digestion of OMW. *Waste and Biomass Valorization*, 1-11.
- Vera, I., Araya, F., Andrés, E., Sáez, K., Vidal, G. 2014. Enhanced phosphorus removal from sewage in mesocosm-scale constructed wetland using zeolite as medium and artificial aeration. *Environmental Technology*, **35**(13), 1639-1649.
- Vordonis, L., Koutsoukos, P., Tzannini, A., Lycourghiotis, A. 1988. Uptake of inorganic orthophosphate by Greek fly ashes characterized using various techniques. *Colloids and surfaces*, **34**(1), 55-68.
- Wada, N., Kanamura, K., Umegaki, T. 2001. Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate. *Journal of colloid and interface science*, **233**(1), 65-72.
- Wan, C., Ding, S., Zhang, C., Tan, X., Zou, W., Liu, X., Yang, X. 2017. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application. *Separation and Purification Technology*, **180**, 1-12.
- Wang, H., Wang, X., Chen, J., Xia, P., Zhao, J. 2016a. Recovery of nutrients from wastewater by a MgCl₂ modified zeolite and their reuse as an amendment for Cu and Pb immobilization in soil. *RSC Advances*, **6**(61), 55809-55818.
- Wang, H., Xiao, K., Yang, J., Yu, Z., Yu, W., Xu, Q., Wu, Q., Liang, S., Hu, J., Hou, H., Liu, B. 2020. Phosphorus recovery from the liquid phase of anaerobic digestate using biochar derived from iron-rich sludge: A potential phosphorus fertilizer. *Water Research*, **174**, 115629.
- Wang, J., Li, D., Ju, F., Han, L., Chang, L., Bao, W. 2015. Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas. *Fuel Processing Technology*, **136**, 96-105.
- Wang, S., Peng, Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, **156**(1), 11-24.
- Wang, Z., Xing, M., Fang, W., Wu, D. 2016b. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water. *Applied Surface Science*, **366**, 67-77.

- Watanabe, T., Ozaki, N., Iwashita, K., Fujii, T., Iefuji, H. 2008. Breeding of wastewater treatment yeasts that accumulate high concentrations of phosphorus. *Applied microbiology and biotechnology*, **80**(2), 331-338.
- Watanabe, Y., Yamada, H., Ikoma, T., Tanaka, J., Stevens, G.W., Komatsu, Y. 2014. Preparation of a zeolite NaP1/hydroxyapatite nanocomposite and study of its behavior as inorganic fertilizer. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **89**(7), 963-968.
- Wijesinghe, D.T.N., Dassanayake, K.B., Scales, P., Sommer, S.G., Chen, D. 2018. Removal of excess nutrients by Australian zeolite during anaerobic digestion of swine manure. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **53**(4), 362-372.
- Wondraczek, L., Gao, G., Möncke, D., Selvam, T., Kuhnt, A., Schwieger, W., Palles, D., Kamitsos, E.I. 2013. Thermal collapse of SAPO-34 molecular sieve towards a perfect glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **360**, 36-40.
- Worch, E. 2012. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter, Berlin/Boston.
- Wu, Y., Luo, J., Zhang, Q., Aleem, M., Fang, F., Xue, Z., Cao, J. 2019. Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review. *Chemosphere*, **226**, 246-258.
- Xie, F., Wu, F., Liu, G., Mu, Y., Feng, C., Wang, H., Giesy, J.P. 2013. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite. *Environmental science & technology*, **48**(1), 582-590.
- Xie, J., Wang, Z., Fang, D., Li, C., Wu, D. 2014a. Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **423**, 13-19.
- Xie, J., Wang, Z., Wu, D., Kong, H. 2014b. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*, **116**, 71-76.
- Xiong, L., Wang, P., Kopittke, P.M. 2018. Tailoring hydroxyapatite nanoparticles to increase their efficiency as phosphorus fertilisers in soils. *Geoderma*, **323**, 116-125.
- Xu, B., Winnefeld, F., Ma, B., Rentsch, D., Lothenbach, B. 2022. Influence of aluminum sulfate on properties and hydration of magnesium potassium phosphate cements. *Cement and Concrete Research*, **156**, 106788.
- Xu, K., Wang, C., Liu, H., Qian, Y. 2011. Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. *Chemosphere*, **84**(2), 207-212.
- Yagi, S., Fukushi, K. 2012. Removal of phosphate from solution by adsorption and precipitation of calcium phosphate onto monohydrocalcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **384**(1), 128-136.
- Yang, K., Sun, Y. 2007. Structured parallel diffusion model for intraparticle mass transport of proteins to porous adsorbent. *Biochemical Engineering Journal*, **37**(3), 298-310.
- Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B., Liu, J. 2014. In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, **107**, 103-109.
- Yang, M., Lin, J., Zhan, Y., Zhu, Z., Zhang, H. 2015. Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**(5), 3606-3619.
- Yiannopoulos, Y., Chryssikos, G.D., Kamitsos, E. 2001. Structure and properties of alkaline earth borate glasses. *Physics and chemistry of glasses*, **42**(3), 164-172.
- Yin, H., Han, M., Tang, W. 2016. Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation. *Chemical Engineering Journal*, **285**, 671-678.
- Yin, H., Kong, M. 2014. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. *Desalination*, **351**, 128-137.

- Yin, H., Kong, M., Fan, C. 2013. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as a reactive material. *Water research*, **47**(13), 4247-4258.
- Yin, H., Ren, C., Li, W. 2018a. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management. *Chemical Engineering Journal*, **348**, 704-712.
- Yin, H., Yan, X., Gu, X. 2017. Evaluation of thermally-modified calcium-rich attapulgite as a low-cost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, **115**, 329-338.
- Yin, H., Yang, C., Jia, Y., Chen, H., Gu, X. 2018b. Dual removal of phosphate and ammonium from high concentrations of aquaculture wastewaters using an efficient two-stage infiltration system. *Science of the Total Environment*, **635**, 936-946.
- You, X., Valderrama, C., Cortina, J.L. 2017. Simultaneous recovery of ammonium and phosphate from simulated treated wastewater effluents by activated calcium and magnesium zeolites. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **92**(9), 2400-2409.
- Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., Paraskeva, C.A. 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Journal of hazardous materials*, **285**, 69-76.
- Zamparas, M., Drosos, M., Georgiou, Y., Deligiannakis, Y., Zacharias, I. 2013. A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters. *Chemical engineering journal*, **225**, 43-51.
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., Zacharias, I. 2012. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, **62–63**, 101-106.
- Zamparas, M., Zacharias, I. 2014. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. *Science of The Total Environment*, **496**, 551-562.
- Zhang, M., Zhang, H., Xu, D., Han, L., Niu, D., Tian, B., Zhang, J., Zhang, L., Wu, W. 2011. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *Desalination*, **271**(1–3), 111-121.
- Zhang, X., Ma, J., Lu, X., Huangfu, X., Zou, J. 2015. High efficient removal of molybdenum from water by Fe₂(SO₄)₃: Effects of pH and affecting factors in the presence of co-existing background constituents. *Journal of Hazardous Materials*, **300**, 823-829.
- Zhao, D., Zhang, Y., Essene, E.J. 2015. Electron probe microanalysis and microscopy: Principles and applications in characterization of mineral inclusions in chromite from diamond deposit. *Ore Geology Reviews*, **65**, 733-748.
- Zhao, J., Zhao, Y., Xu, Z., Doherty, L., Liu, R. 2016. Highway runoff treatment by hybrid adsorptive media-baffled subsurface flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, **91**, 231-239.
- Zhu, B.-Y., Gu, T. 1989. General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces. Part 1. Theoretical. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **85**(11), 3813-3817.
- Zhu, B.-Y., Gu, T. 1991. Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **37**(1), 1-32.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, **123**, 239-258.
- Zimmerman, A.R., Goynes, K.W., Chorover, J., Komarneni, S., Brantley, S.L. 2004. Mineral mesopore effects on nitrogenous organic matter adsorption. *Organic Geochemistry*, **35**(3), 355-375.



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ**



**ΑΘΗΝΑ
2024**