



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

# ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΑΠΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΧΥΤΑ ΣΕ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΗΣ  
ΜΠΟΛΑΚΗ ΜΑΡΙΑΣ ΗΛΙΑΝΝΑΣ



ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ, 2025

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.»



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

# **ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΑΠΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ ΧΥΤΑ ΣΕ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΗΣ  
ΜΠΟΛΑΚΗ ΜΑΡΙΑΣ ΗΛΙΑΝΝΑΣ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής

Απόστολος Γιαννής, Αναπληρωτής καθηγητής

## Περίληψη

Το μέλλον της διαχείρισης των αποβλήτων είναι η μείωση της παραγωγής τους, και η επαναχρησιμοποίησή τους. Μέσα από τη χωροθέτηση και λειτουργία χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), καθίσταται αναγκαίος ο έλεγχος των στραγγισμάτων που προέρχονται από τη διάσπαση των αποβλήτων και των κατακρημνίσεων. Το pH των στραγγισμάτων επηρεάζεται από αλλαγές στη σύσταση των απορριμμάτων ή την ύπαρξη χημικών ενώσεων σε αυτά, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και κυρίως από το χρόνο λειτουργίας του ΧΥΤΑ ή από τεχνικές παρεμβάσεις. Στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων είναι η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), που στα υδατικά διαλύματα μετατρέπεται σε αμμωνιακά κατιόντα ( $\text{NH}_4^+$ ) και για τη δέσμευση του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο κλινοπτιλόλιθος, γνωστός για την υψηλή προσροφητική του ικανότητα σε κατιόντα, κυρίως των  $\text{NH}_4^+$ . Προέρχεται από τον ζεόλιθο, ένα ορυκτό που βρίσκεται σε αφθονία, σε εθνικό και παγκόσμιο επίπεδο, συνεπώς με εύκολη και οικονομική απόκτηση. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης  $\text{NH}_3\text{-N}$  με τη διαδικασία της φυσικοχημικής προσρόφησης από κλινοπτιλόλιθο σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, ώστε οι μονάδες να παράγουν μια εκροή υδάτων με χαμηλή συγκέντρωση αμμωνίας που μπορεί με ασφάλεια να διοχετευτεί στον υδάτινο αποδέκτη ή να ανακυκλοφορεί στη μονάδα. Εξετάστηκαν 4 δείγματα κλινοπτιλόλιθου, 1g και 2g χημικά ενεργοποιημένου, 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου και 1g πλυμένου και ξηραμένου ανά 200ml υδατικού διαλύματος  $\text{NH}_3\text{-N}$  και στραγγισμάτος, προεπεξεργασμένο με αντίστροφη ώσμωση, που προμηθεύτηκε από την μονάδα επεξεργασίας στραγγισμάτων (ΜΕΣ) του χώρου υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) Μαυροράχης. Τα υδατικά διαλύματα είχαν χαμηλή αρχική συγκέντρωση σε  $\text{NH}_4^+$ , μεταξύ 8 με 15mg/L και διαφορετικές συνθήκες pH, από 4 έως 8, τιμές που συναντώνται συνήθως στα στραγγίσματα. Οι μετρήσεις κατέδειξαν την ταχεία προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$ , επιτυγχάνοντας πάνω από 50% απομάκρυνση στα πρώτα 10 λεπτά στην πλειονότητα των δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου, ενώ επιτεύχθηκε και ολοκληρωτική (100%) απομάκρυνση πριν από το πέρας των 3 ωρών. Τα 4 δείγματα κλινοπτιλόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση του  $\text{NH}_3\text{-N}$  ανά 200mL στραγγίσματος, κατάφεραν παρόμοια απόδοση με εκείνη στα υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$  μεγαλύτερης συγκέντρωσης, επιτυγχάνοντας έναν μέσο όρο 65% απομάκρυνσης από τα 10 λεπτά και φτάνοντας έως και 94% στην τελευταία μέτρηση των 180 λεπτών. Συμπερασματικά, η δέσμευση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από στραγγίσματα ως επιπρόσθετη επεξεργασία σε μια μονάδα επεξεργασίας στραγγισμάτων ΧΥΤΑ, ενισχύει την ασφαλή εκροή σε φυσικούς αποδέκτες ή την επαναχρησιμοποίησή τους στην ίδια τη μονάδα, ενώ δίνει λύσεις και σε μια μονάδα πόσιμου νερού που χρήζει να συμμορφωθεί σε πιο αυστηρά νομοθετικά όρια.

## Abstract

The future management of waste is to reduce its production and by extension, to their continued reuse. Through the site planning and operation of landfills, it's necessary to control the leachates resulting from the decomposition of waste and precipitation. The pH of leachate is affected by changes in the composition of the waste or the presence of chemical compounds in it, environmental conditions and mainly by the operating time of the landfill or by technical interventions. One of their qualitative characteristics is their concentration in ammonia nitrogen ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), which in aqueous solutions is converted to ammonium cations ( $\text{NH}_4^+$ ) and clinoptilolite, known for its high adsorption capacity for cations, including  $\text{NH}_4^+$ , can be used to bind it. It is a subcategory of zeolites, minerals that are found in abundance, nationally and globally, and therefore easy and affordable to obtain. In this thesis, the investigation of  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal is chosen through the process of physicochemical adsorption from clinoptilolite in batch reactors, so that the units produce a water effluent with a low ammonia concentration that can be safely discharged to the water recipient or recirculated to the unit. Four samples of clinoptilolite have been examined, 1g and 2g of chemical treated, 1g of chemical and thermal treated, 1g washed and air- dried per 200mL of aqueous  $\text{NH}_3\text{-N}$  solution and per 200mL of leachate, pre-treated with reverse osmosis, was carried out, which was supplied by the leachate treatment unit (LTU) of the Mavrorachi landfill site. The aqueous solutions had a low initial  $\text{NH}_4^+$  concentration, between 8 and 15mg/L, and different pH conditions, from 4 to 8, values commonly found in leachates. The measurements demonstrated the rapid adsorption of  $\text{NH}_4^+$ , achieving over 50% percent removal in the first 10 minutes in the majority of clinoptilolite samples, while complete (100%) removal was achieved before the end of 3 hours. Measurements from the pretreated leachate were similar to those of adsorption from aqueous  $\text{NH}_3\text{-N}$  solutions of higher concentration, achieving an average of 65% removal from 10 minutes and reaching up to 94% in the last measurement of 180 minutes. In conclusion,  $\text{NH}_3\text{-N}$  adsorption from leachate as an additional treatment in a landfill leachate treatment plant enhances safe discharge to natural recipients or their reuse in the plant itself, while also providing solutions to a drinking water plant that needs to comply with stricter legislative limits.

## Πρόλογος και ευχαριστίες

Είναι σημαντικό να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον κοσμήτορα της σχολής ΧηΜηπερ κ. Πέτρο Γκίκα και επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας με τίτλο «Προσρόφηση αμμωνιακού αζώτου από επεξεργασμένα στραγγίδια ΧΥΤΑ σε κλινοπτιλόλιθο» που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μου ανέθεσε τη μελέτη και τη διεξαγωγή των πειραμάτων για ένα πολύ ενδιαφέρον αντικείμενο, ενώ ο χρόνος και η καθοδήγησή του ήταν πολύτιμα εργαλεία για την κατανόηση και την εκπόνηση της εργασίας. Ειδικότερα, η δημιουργία της πειραματικής διάταξης και η χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση και της πρακτικής μου εργασίας, αφού οι γνώσεις που μου μετέφερε, ήταν πολύτιμες για τον εργαστηριακό τομέα, όπου βρίσκεται ένας μηχανικός περιβάλλοντος. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κωνσταντίνο Τσαμουτσόγλου, που έδειξε υπομονή και καθοδήγηση στις όποιες απορίες και δυσκολίες συνάντησα κατά την υλοποίηση της προπτυχιακής μου εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δημήτριο Γουρνή και τον καθηγητή κ. Απόστολος Γιαννή για την ανάγνωση της εργασίας μου και τα εποικοδομητικά σχόλια τους. Σημαντική ήταν και η συμμετοχή του κ. Κωνσταντίνου Τσομπάνογλου, ΠΕ Περιβαλλοντολόγων, που συνέλεξε και απέστειλε δείγμα προεπεξεργασμένου στραγγίσματος από την από την ΜΕΣ των ΧΥΤΑ Μαυροράχης.

Τέλος, να δείξω την αγάπη μου στους γονείς μου για την υποστήριξη, στη φίλη μου Άννα, στον Μανώλη μου, αλλά και ένα μεγάλο «ευχαριστώ» σε φίλους και σε συναδέλφους μου.

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
Πρόλογος και ευχαριστίες.....	6
Κατάλογος πινάκων .....	9
Κατάλογος εικόνων .....	10
Κατάλογος διαγραμμάτων .....	11
Πίνακας συντομογραφιών .....	13
1. Εισαγωγή .....	14
1.2 Αστικά στερεά απόβλητα .....	15
1.3 Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων .....	16
Κυκλική Οικονομία.....	16
1.3.1 Στάδια διαχείρισης αποβλήτων.....	17
1.3.2 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων .....	19
1.4 Χώροι υγειονομικής ταφής .....	22
1.4.1 Δομή ΧΥΤΑ .....	22
1.4.2 Σχεδιασμός.....	23
1.4.3 Χωροθέτηση ΧΥΤΑ.....	24
1.5 Στραγγίσματα.....	24
1.5.1 Χαρακτηριστικά στραγγισμάτων .....	24
1.5.2 Μέθοδοι επεξεργασίας .....	26
1.6 Διαδικασία προσρόφησης.....	31
1.7 Αμμωνιακό άζωτο .....	33
1.8 Ζεόλιθος .....	35
1.8.1 Δομή ζεόλιθου .....	37
1.8.2 Χρήσεις ζεόλιθου.....	38
1.8.3 Κόστος ζεόλιθου .....	40

1.8.4 Κλινοπτιλόλιθος.....	41
1.8.5 Ενεργοποίηση Ζεόλιθου (Κλινοπτιλόλιθου) .....	43
1.8.6 Κινητική προσρόφησης .....	46
2. Σκοπός εργασίας.....	47
3. Μεθοδολογία .....	48
3.1 Προετοιμασία κλινοπτιλόλιθου .....	48
3.1.1 Κοσκίνισμα κλινοπτιλόλιθου .....	48
3.1.2 Χημική ενεργοποίηση .....	49
3.1.3 Θερμική ενεργοποίηση .....	49
3.2 Παρασκευή διαλυμάτων .....	50
3.3 Πειραματική διαδικασία .....	52
3.4 Προεπεξεργασμένα στραγγίσματα .....	54
4. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	56
4.1 Υδατικά διαλύματα $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	56
4.1.1 Προσρόφηση δειγμάτων.....	57
4.1.2 Δεδομένο pH .....	60
4.1.3 Ποσοστιαία απομάκρυνση αμμωνιακών .....	64
4.1.4 Κινητική προσρόφησης δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου.....	67
4.2 Προεπεξεργασμένο στράγγισμα.....	70
4.3 Συζήτηση .....	73
5. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα .....	75
5.1 Συμπεράσματα .....	75
5.2 Μελλοντική έρευνα.....	76
6. Βιβλιογραφία .....	78
6.1 Ελληνική βιβλιογραφία .....	78
6.2 Διεθνής βιβλιογραφία .....	79
7. Παραρτήματα .....	87



## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Παραγωγή στερεών αποβλήτων (σε τόνους), ανά κατηγορία απόβλητων, 2004-2020, σε τόνους, ('ΕΛSTAT ΔΕΛΤΙΟ ΤΥΠΟΥ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ: 2020', 2022).....	14
Πίνακας 2: Ποσοστιαία σύνθεση ΑΣΑ σε πόλεις της Ελλάδας (Karak κ.ά., 2012) .....	15
Πίνακας 3: Χημική σύσταση στραγγίσματος που παράγεται σε ΧΥΤΑ (Χατζηλιόντος, 2017). 25	
Πίνακας 4: Ενδεικτικές αναλύσεις της περιόδου 10/10/2024 – 16/10/24 από την είσοδο της ΜΕΣ Χ. Μαυροράχης (ανεπεξέργαστο στράγγισμα) και την έξοδο της αντίστροφης ώσμωσης (διήθημα) .....	28
Πίνακας 5: Ζεόλιθοι – Ζεολιθικοί Τόφφοι της Ελλάδας (Filippidis & Tsirambides, 2015) .....	35
Πίνακας 6: Τύποι ζεόλιθων ταξινομημένοι ανάλογα τη θερμική τους σταθερότητα (Bish & Carey, 2001).....	37
Πίνακας 7: Η ποσοστιαία απομάκρυνση $\text{NH}_3\text{-N}$ των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH = 4 .....	64
Πίνακας 8: Η ποσοστιαία απομάκρυνση $\text{NH}_3\text{-N}$ των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH = 5 .....	64
Πίνακας 9: Η ποσοστιαία απομάκρυνση $\text{NH}_3\text{-N}$ των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH=6 .....	65
Πίνακας 10: Η ποσοστιαία απομάκρυνση $\text{NH}_3\text{-N}$ των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH=7 .....	65
Πίνακας 11: Η ποσοστιαία απομάκρυνση $\text{NH}_3\text{-N}$ των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH=8 .....	65
Πίνακας 12: Οι σταθερές του 2 <sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για το 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	67
Πίνακας 13: Οι σταθερές του 2 <sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για τα 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	68
Πίνακας 14: Οι σταθερές του 2 <sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για το 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	69
Πίνακας 15: Οι σταθερές του 2 <sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για το 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	70
Πίνακας 16: Η ποσοστιαία απομάκρυνση $\text{NH}_3\text{-N}$ των δειγμάτων σε 200ml προεπεξεργασμένο στράγγισμα με pH = 6,25 και αρχική συγκέντρωση 2,34 mg/L .....	72

Πίνακας 17: Συνολικές μετρήσεις του 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος.....	87
Πίνακας 18: Συνολικές μετρήσεις του 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος.....	87
Πίνακας 19: Συνολικές μετρήσεις του 1g χημικά-θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος.....	87
Πίνακας 20: Συνολικές μετρήσεις του 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος.....	87

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Χάρτης αποτύπωσης των συνολικών ΑΣΑ στις χώρες της ΕΕ το έτος 2020 σε μονάδες kg/κάτοικο (Statistics   Eurostat, 2025)	17
Εικόνα 2: Η ιεράρχηση της διαχείρισης απορριμμάτων	18
Εικόνα 3: Τυπική μονάδα αποτέφρωσης αποβλήτων ( <i>Εργοστάσια καύσης -πυρόλυσης</i> , 2010)	20
Εικόνα 4: Διεργασία Πυρόλυσης ( <i>Εργοστάσια καύσης -πυρόλυσης</i> , 2010)	21
Εικόνα 5: Γραφική αναπαράσταση μιας τυπικής δομής ΧΥΤΑ (ΚΥΡΩΣΗΣ, 2015)	23
Εικόνα 6: Διάγραμμα αντίστροφης ώσμωσης ( <i>What is Reverse Osmosis?</i>   Avidity Science, 2025)	30
Εικόνα 7: Τυπικό διάγραμμα διαδικασίας απογύμνωσης αέρα (Epa, 2020)	31
Εικόνα 8: Απλοποιημένο διάγραμμα του κύκλου του αζώτου, χωρισμένο στις 3 διαδικασίες: Νιτροποίηση, Απονιτροποίηση και Σταθεροποίηση του αζώτου (Rosca κ.ά., 2009)	33
Εικόνα 9: (a) Η τετράεδρη δομή του κλινοπτιλόλιθου ζεόλιθου (Mondal κ.ά., 2021), (b) Συμβολική αναπαράσταση της αντίδρασης ανταλλαγής κατιόντων μεταξύ κινητών κατιόντων που βρίσκονται εντός των πόρων του ζεόλιθου και βαρέων μετάλλων, καθώς και άλλων θετικά φορτισμένων ιόντων (Behin κ.ά., 2019)	42
Εικόνα 10: Αριστερά: Μέγεθος πρώτου κόσκινου (πάνω) 600μm, μέγεθος δεύτερου κόσκινου (στη μέση) 355μm, Δεξιά: Τα 3 τελικά μεγέθη κόκκων +600μm, -600+355μm και -355μm	48
Εικόνα 11: Από αριστερά προς τα δεξιά: Οι πλύσεις με το απιονισμένο νερό, η ξήρανση στο φούρνο, η παραμονή στον ξηραντήρα.	49

Εικόνα 12: Αριστερά: Στερεό NaCl για την παρασκευή αλατόνευρου, Δεξιά: Ανάδευση αλατόνευρου και ζεόλιθου για χημική ενεργοποίηση	49
Εικόνα 13: Φούρνος πυρώσεως	50
Εικόνα 14: Ψηφιακό φορητό pH-μετρο της εταιρείας Hach, μοντέλο HQ30d flexi (αριστερά), ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε κατάλληλο διάλυμα συντήρησης, για όσο δε χρησιμοποιείται (στη μέση), ρυθμιστικά διαλύματα (buffer solutions) γνωστών τιμών pH (δεξιά)	51
Εικόνα 15: Αριστερά: pH ηλεκτρόδιο και πολύμετρο HQ30D Multi της Hach και απιονισμένο νερό για ξέπλυμα ηλεκτροδίου, Δεξιά: Διαλύματα βάσης NaOH 0,25M και οξέος HCL 0,25M	52
Εικόνα 16: Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας Mettler AT261 DeltaRange®, πλαστική κάψα ζύγισης δείγματος κλινοπτιλόλιθου (αριστερά), Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, γυάλινα ποτήρια ζέσεως και ογκομετρικές φιάλες (δεξιά)	52
Εικόνα 17: Αριστερά: Αντιδραστήρια Mineral stabilizer (διάφανο), Polyvinyl alcohol (κόκκινο), Nessler Reagent, ποτήρια ζέσεως δειγματοληψίας, κυψελίδες 25mL, ογκομετρικοί κύλινδροι με πώμα, Δεξιά: Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800	53
Εικόνα 18: Δείγμα προεπεξεργασμένου στραγγίσματος (διηθήματος) από την έξοδο της αντίστροφης ώσμωσης, Φωτογραφία Κ. Τσομπάνογλου	54
Εικόνα 19: Ζύγιση δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου (αριστερά), η πειραματική διάταξη των 4 δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου ανά 200mL στραγγίσματος (δεξιά)	55

## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ποσοστιαία (%) διάρθρωση διαχείρισης αποβλήτων ανά κατηγορία διαχείρισης, 2020 ('ELSTAT ΔΕΛΤΙΟ ΤΥΠΟΥ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ: 2020', 2022) ....	19
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα προσρόφησης ισόθερμων καμπυλών του SO <sub>2</sub> σε ξηραμένα – πυρωμένα δείγματα CuNiAlO στους 47K (Zhao κ.ά., 2018) .....	32
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα προσρόφησης ισόθερμων καμπυλών του οξυγόνου, του αζώτου και του αργού από ζεόλιθο στους 20°C (Thomas κ.ά., 1998). ....	33
Πίνακας 7: Διαφορετικά κινητικά μοντέλα και αντίστοιχες κινητικές εξισώσεις (T. A. Saleh, 2022). ....	46
Διάγραμμα 4: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης NH <sub>3</sub> -N από 1g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH .....	58
Διάγραμμα 5: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης NH <sub>3</sub> -N από 2g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH .....	58

Διάγραμμα 6: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης $\text{NH}_3\text{-N}$ από 1g χημικά - θερμικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH.....	59
Διάγραμμα 7: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης $\text{NH}_3\text{-N}$ από 1g πλυμένο - ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH .....	60
Διάγραμμα 8: Επίδραση του pH=4 στην προσρόφηση $\text{NH}_3\text{-N}$ από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου .....	61
Διάγραμμα 9: Επίδραση του pH=5 στην προσρόφηση $\text{NH}_3\text{-N}$ από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου .....	62
Διάγραμμα 10: Επίδραση του pH=6 στην προσρόφηση $\text{NH}_3\text{-N}$ από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου .....	62
Διάγραμμα 11: Επίδραση του pH=7 στην προσρόφηση $\text{NH}_3\text{-N}$ από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου .....	63
Διάγραμμα 12: Επίδραση του pH=8 στην προσρόφηση $\text{NH}_3\text{-N}$ από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου .....	64
Διάγραμμα 13: Η ποσοστιαία αποτελεσματικότητα αφαίρεσης $\text{NH}_3\text{-N}$ κάθε δείγματος κλινοπτιλόλιθου στο διάστημα μελέτης pH 4 έως 8.....	66
Διάγραμμα 14: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 1g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο.....	67
Διάγραμμα 15: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 2g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο.....	68
Διάγραμμα 16: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο.....	69
Διάγραμμα 17: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 1g πλυμένο και ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο.....	70
Διάγραμμα 18: Η προσρόφηση $\text{NH}_3\text{-N}$ από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου σε προπεξεργασμένο στράγγισμα με pH = 6,25 και αρχική συγκέντρωση 2,34 mg/L.....	71

## Πίνακας συντομογραφιών

ΑΕΠΟ	Απόφαση έγκρισης περιβαλλοντικών όρων
ΑΣΑ	Αστικά στερεά απόβλητα
ΕΕ	Ευρωπαϊκή ένωση
ΕΕΛ	Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων
ΜΠΕ	Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων
ΧΑΔΑ	Χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων
ΧΥΤΑ	Χώρος υγειονομικής ταφής απορριμμάτων
ΧΥΤΥ	Χώρος υγειονομικής ταφής υπολειμμάτων
ΜΕΣ	Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων
BOD	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο
COD	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
TOC	Ολικός οργανικός άνθρακας
CEC	Cation Exchange Capacity (Εναλλακτική ικανότητα κατιόντων)
Nr	Ενεργό άζωτο
NH <sub>3</sub>	Αμμωνία
NH <sub>3</sub> -N	Αμμωνιακό άζωτο
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Αμμωνιακό ιόν
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Νιτρώδη
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Νιτρικά
CH <sub>4</sub>	Μεθάνιο
CO <sub>2</sub>	Διοξείδιο του άνθρακα
O <sub>2</sub>	Οξυγόνο
OH <sup>-</sup>	Υδροξείδιο
Al <sup>3+</sup>	Αργίλιο
Si <sup>4+</sup>	Πυρίτιο

## 1. Εισαγωγή

### 1.1 Στερεά απόβλητα

Η σωστή διαχείριση των αποβλήτων βασίζεται αρχικά σε ένα οργανωμένο πλαίσιο – οδηγία που ορίζει τα απόβλητα ως κάθε ουσία ή αντικείμενο που ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει (Άρθρο 3 της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ, όπως έχει τροποποιηθεί με την παρ. 3 του άρθρου 1 της Οδηγίας (ΕΕ) 2018/851).

Εκτενέστερα ως στερεά απόβλητα θεωρούνται τα στερεά υλικά και τα υλικά με ελάχιστη περιεκτικότητα σε υγρό και προέρχονται από την οικιακή δραστηριότητα (οικιακά στερεά απόβλητα), απόβλητα εξορυκτικών, γεωργικών και βιοτεχνικών δραστηριοτήτων, ανακυκλώσιμα απόβλητα, λάσπες από την επεξεργασία αστικών και βιοχημικών λυμάτων, και χημικά και νοσοκομειακά απόβλητα.

Στα ειδικά στερεά απόβλητα ταξινομούνται 3 βασικοί τύποι αποβλήτων, τα μη επικίνδυνα στερεά απόβλητα που δεν δύνανται να προκαλέσουν κινδύνους στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, όπως οι προαναφερθείσες λάσπες. Τα νοσοκομειακά απόβλητα χαρακτηρίζονται ως ιατρικά στερεά απόβλητα, λόγω της χημικής τους κυρίως φύσης, αλλά και της παρουσίας παθογόνων μικροοργανισμών. Τα επικίνδυνα στερεά απόβλητα, μία ακόμα κατηγορία των ειδικών, θεωρούνται εκείνα που περιέχουν ουσίες που χαρακτηρίζονται ως τοξικές, εκρηκτικές, εύφλεκες, καρκινογόνες, ραδιενεργές, ερεθιστικές και μεταλλαξιογόνες όπως και κάθε ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στα νερά (επιφανειακά ή υπόγεια), τον αέρα ή το έδαφος (Ζαγγανά, 2015).

Πίνακας 1: Παραγωγή στερεών αποβλήτων (σε τόνους), ανά κατηγορία απόβλητων, 2004-2020, σε τόνους, (‘ΕΛΣΤΑΤ ΔΕΛΤΙΟ ΤΥΠΟΥ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ: 2020’, 2022)

Έτος	Χημικά και νοσοκομειακά απόβλητα	Ανακυκλώσιμα απόβλητα	Αστικά στερεά απόβλητα	Λάσπες	Απόβλητα εξορυκτικών και λοιπών δραστηριοτήτων	Σύνολο
2004	471.779	1.701.765	5.074.791	116.678	25.981.949	33.346.962
2006	348.908	3.446.512	5.262.410	139.964	42.126.868	51.324.662
2008	171.796	3.913.450	5.159.916	158.732	59.240.070	68.643.964
2010	202.070	2.849.335	5.922.904	117.789	61.340.607	70.432.705
2012	174.524	2.193.687	5.547.016	109.274	64.303.779	72.328.280
2014	251.623	1.313.524	7.495.065	138.035	60.560.621	69.758.868
2016	474.508	2.329.179	5.483.633	116.977	63.928.056	72.332.353
2018	846.129	2.816.572	5.319.260	120.663	36.137.709	45.240.333
2020	875.403	1.998.297	6.056.479	159.379	19.854.338	28.943.897

## 1.2 Αστικά στερεά απόβλητα

Ο όρος αστικά στερεά απόβλητα έχει καθιερωθεί να αντιστοιχεί κυρίως στα οικιακά απόβλητα που αποτελούνται κυρίως από

- i. ζυμώσιμα (υπολείμματα κουζίνας και κήπου),
- ii. χαρτικά και χαρτόνια που συναντώνται στις συσκευασίες,
- iii. μέταλλα σιδηρούχα ή μη, όπως το αλουμίνιο, και οι μπαταρίες,
- iv. γυαλί που απαντάται σε χρωματισμούς του λευκού, καφέ και πράσινου,
- v. πλαστικά και πολυμερή (PVC, PET)
- vi. δέρμα, ύφασμα, ξύλο και έπιπλα

Στον Πίνακα 2 εμφανίζονται μεγάλες πόλεις της Ελλάδας και η ποσοστιαία σύνθεση των αστικών αποβλήτων στις κατηγορίες που ταξινομούνται, ανάλογα το είδος του, τη φύση τους και την προέλευσή τους.

Πίνακας 2: Ποσοστιαία σύνθεση ΑΣΑ σε πόλεις της Ελλάδας (Karak κ.ά., 2012)

Τοποθεσία	Έτος	Οργα- νικά υλικά	Χαρτί και χαρτόνι	Πλαστι- κό	Γυαλί, κερα- μικά	Μέταλ- λα	Ύφα- σμα κ.ά.
Σε εθνικό επίπεδο	2001	47,0	20,0	8,5	4,5	4,5	15,5
Αθήνα	1984	59,0	19,5	7,0	2,5	4,0	8,0
Χανιά	1990	55,0	19,0	8,0	4,0	3,0	11,0
Ηράκλειο	1987	52,5	17,2	14,3	1,4	2,5	12,1
Καλαμάτα	1992	47,0	25,0	7,5	3,0	3,0	14,5
Κομοτηνή	1993	67,0	9,0	6,0	2,0	3,0	13,0
Κως	1989	37,0	25,0	11,0	12,0	3,0	12,0
Πυλαία	1998	41,0	23,0	4,0	3,0	13,0	16,0
Ρόδος	1988	42,0	14,0	12,0	2,0	10,0	20,0
Θεσσαλο- νίκη	1998	26,6	29,0	18,0	4,0	3,4	19,0
Ξάνθη	1993	62,0	15,0	7,0	2,0	3,0	11,0

Επιπλέον, είναι και εκείνα που έχουν ομοιότητες στη φύση ή στη σύνθεση με τα οικιακά, όπως

- i. τα εμπορικά απόβλητα από καταστήματα και βιοτεχνίες,
- ii. απόβλητα ιδρυμάτων, όπως σχολεία, νοσοκομεία, γενικότερα από κρατικά κτήρια, ή και δραστηριότητες αυτών
- iii. τα απόβλητα από καθαρισμούς κοινόχρηστων χώρων, δρόμων, πάρκων
- iv. τα ογκώδη απόβλητα, από κατασκευές ή κατεδαφίσεις κτηρίων (50910/2727/2003, ΦΕΚ 1909Β) (Υ.Α. Η.Π. 50910/2727/2003 (ΦΕΚ 1909/Β`

22.12.2003) | *ΕΛΙΝΥΑΕ*, 2025) τα χημικώς ανενεργά αυτά υλικά δηλαδή, που ονομάζονται και αδρανή.

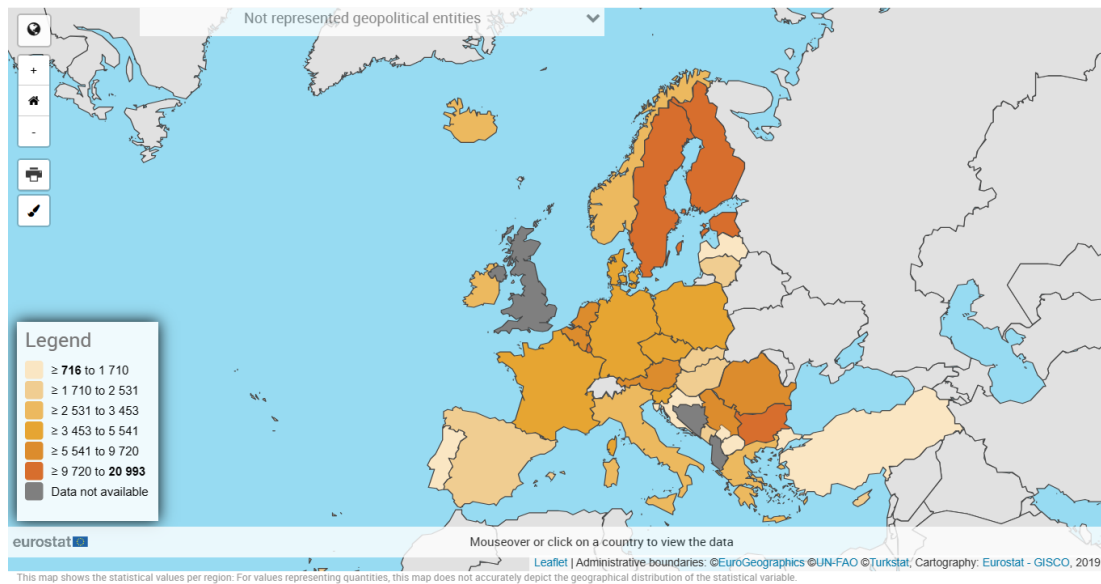
### 1.3 Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων

#### Κυκλική Οικονομία

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας παρουσιάζει μεγάλη σημασία στην εξέλιξη της παγκόσμιας οικονομίας ως εναλλακτική λύση στη γραμμική οικονομία που έχει υιοθετηθεί κυρίως στο παρελθόν. Η τελευταία, βασισμένη κυρίως στη χρήση ορυκτών πόρων –πετρελαίου, άνθρακα και φυσικού αερίου– αποτελείται από μια γραμμική ροή που αποτελείται από (i) παραγωγή αγαθών από παρθένους πόρους, (ii) χρήση αυτών και (iii) απόρριψη αγαθών που δεν είναι πλέον χρησιμοποιήσιμα ως απόβλητα (Liguori & Faraco, 2016). Η κυκλική οικονομία επικεντρώνεται στη βιώσιμη διαχείριση των πόρων, την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και την επαναχρησιμοποίηση των υλικών και των προϊόντων. Συγκεκριμένα, προωθείται η αξιοποίηση των ορυκτών πόρων με τέτοιον τρόπο που να μειώνεται η ανάγκη για εξόρυξη νέων πρώτων υλών, μέσω της ανακύκλωσης, της επαναχρησιμοποίησης και της ανακατασκευής προϊόντων. Για παράδειγμα, η ανακύκλωση μεταλλικών υλικών ή η ανακάλυψη νέων μεθόδων που επιτρέπουν την εκμετάλλευση και τη μακροχρόνια χρήση των ορυκτών πόρων είναι στρατηγικές που εντάσσονται στη φιλοσοφία της κυκλικής οικονομίας.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 1999/31/ΕΚ περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων στοχεύει στην αξιολόγηση και διαχείριση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, θέτοντας αυστηρές τεχνικές απαιτήσεις. Στη συνέχεια, προκειμένου να στηρίξει τη μετάβασή της στην κυκλική οικονομία, η οδηγία (ΕΕ) 2018/850 τροποποιεί την οδηγία 1999/31/ΕΚ, θεσπίζει περιορισμούς στην υγειονομική ταφή από το 2030, επιδιώκει μείωση της ποσότητας των αστικών αποβλήτων, όπως αυτά αποτυπώνονται με βάση τον όγκο τους στην Εικόνα 1 για το έτος 2020, και που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής στο 10% έως το 2035. Θεσπίζει κανόνες σχετικά με την αποτίμηση της επίτευξης των στόχων για τα αστικά απόβλητα και απαιτεί από τις χώρες της ΕΕ να καθιερώσουν ένα αποτελεσματικό σύστημα ποιοτικού ελέγχου, απαιτεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, σε συνεργασία με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος, να συντάσσει, 3 έτη πριν από κάθε προθεσμία, εκθέσεις έγκαιρης προειδοποίησης για τον εντοπισμό ανεπαρειών στην επίτευξη των στόχων, και τέλος δίνει τη δυνατότητα στις χώρες της ΕΕ να χρησιμοποιούν οικονομικά μέσα και άλλα μέτρα για να ενισχύουν την εφαρμογή της ιεράρχησης των αποβλήτων που θέσπισε η οδηγία 2008/98/ΕΚ, οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα.



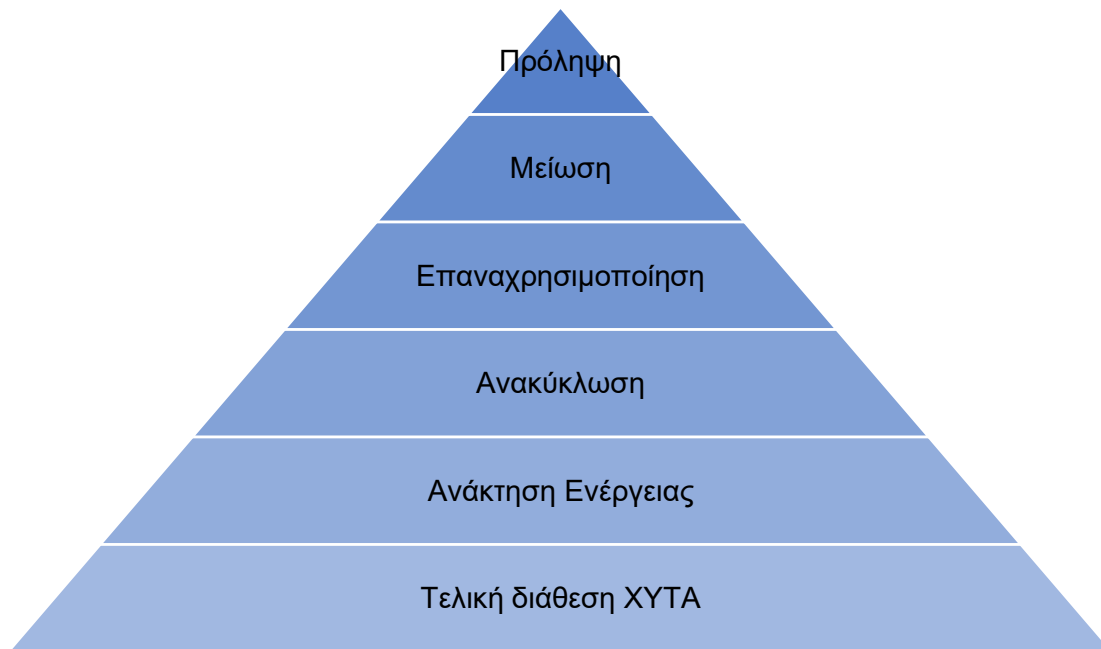


Εικόνα 1: Χάρτης αποτύπωσης των συνολικών ΑΣΑ στις χώρες της ΕΕ το έτος 2020 σε μονάδες kg/κάτοικο (Statistics | Eurostat, 2025)

Στην χώρα μας είθισται να χρησιμοποιείται η υγειονομική ταφή όσον αφορά τη διαχείριση των ΑΣΑ. Με την οδηγία 1999/31/ΕΚ ενσωματώθηκε με την ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572 Β) «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων» και για τη διαχείριση των απορριμμάτων περιλάμβανε τη δημιουργία 124 ΧΥΤΑ, αρχικά σε νομαρχιακό επίπεδο, ώστε να κλείσουν και να αποκατασταθούν όλες οι ανεξέλεγκτες χωματερές (Λιάτος, 2018). Η υγειονομική ταφή ήρθε να δώσει, δηλαδή τη λύση, στην απλή διάθεση των ΑΣΑ στους λεγόμενους ΧΑΔΑ, Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων. Υπάρχουν ήδη αρκετοί ενεργοί ΧΥΤΑ, ενώ αρχίζουν να κατασκευάζονται και οι πρώτοι ΧΥΤΥ (Χώροι Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων).

### 1.3.1 Στάδια διαχείρισης αποβλήτων

Η ανομοιογένεια στο μίγμα των αστικών αποβλήτων καθιστά αναγκαία τον προσδιορισμό βασικών κατηγοριών υλικών που περιέχονται, ώστε να γίνει σωστή ιεράρχηση των σχεδίων διαχείρισης, επεξεργασίας και αξιοποίησής τους, όπως ανακύκλωση, ανάκτηση ενέργειας κ.ά. (Εικόνα 2). Γενικά, όποια και αν είναι η πηγή των ΑΣΑ, ο αντίκτυπός τους στο περιβάλλον και την ποιότητα ζωής σχετίζεται κυρίως με τη μόλυνση του αέρα, του νερού και του εδάφους. Σχετίζεται επίσης με την κατανάλωση χώρου, τις οσμές και την αισθητική προκατάληψη (Karak κ.ά., 2012). Ακόμα η συγκομιδή και μεταφορά των απορριμμάτων που πραγματοποιείται από βαρέου τύπου οχήματα, προκαλούν εν δυνάμει ηχορύπανση, κυκλοφοριακή συμφόρηση και διάδοση των οσμών (Ρουσούλη Κωνσταντίνα, 2015). Ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο διαχείρισης στερεών αποβλήτων περιλαμβάνει τον έλεγχο της δημιουργίας απορριμμάτων, την προσωρινή αποθήκευση, τη συλλογή, τη μεταφορά, την επεξεργασία και τη διάθεσή τους με το βέλτιστο δυνατό τρόπο από πλευράς δημόσιας υγιεινής, οικονομικών, μηχανικής, συντήρησης, αισθητικής και περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Σιγούρου, 2016).



Εικόνα 2: Η ιεράρχηση της διαχείρισης απορριμμάτων

Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων στην πόλη Ντάκα -πρωτεύουσα του Μπαγκλαντές- σύμφωνα με (Faisal Ibney Hai, 2005), δεν βασίζεται στην κοινότητα. Τα οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά απόβλητα αποτίθενται από την πηγή στους κάδους συλλογής που βρίσκονται στους δρόμους. Σε ορισμένες περιοχές χρησιμοποιούνται κοντέινερς που μπορούν να αποσπαστούν ή να αφαιρεθούν από το όχημα αποκομιδής και να τοποθετηθούν σε σταθερές βάσεις για την επιτόπια αποθήκευση αστικών στερεών απορριμμάτων. Όλα τα σημεία της πόλης δεν είναι εφοδιασμένα με αυτούς τους κάδους και δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανόνες και κριτήρια τοποθέτησης των κάδων. Σε περιπτώσεις που δεν υπάρχουν κάδοι, τα απορρίμματα απλώς απορρίπτονται στο έδαφος. Παρόμοιο μηχανισμό συλλογής οικιακών απορριμμάτων φαίνεται να εφαρμόζουν πολλές πόλεις της Ευρώπης, όπως το Άμστερνταμ της Ολλανδίας ή το Λονδίνο του Ηνωμένου Βασιλείου. Εκεί, οι κάτοικοι τοποθετούν τα απορρίμματά τους σε ειδικές σακούλες που ορίζει το κράτος, και συλλέγονται σε συγκεκριμένες μέρες και ώρες. Το σύστημα αυτό βοηθά στην οργάνωση της αποκομιδής, στην αποφυγή συμφόρησης και στην ανακύκλωση, καθώς συχνά τα απορρίμματα διαχωρίζονται πριν από την αποκομιδή, προσφέροντας μια πιο βιώσιμη λύση.

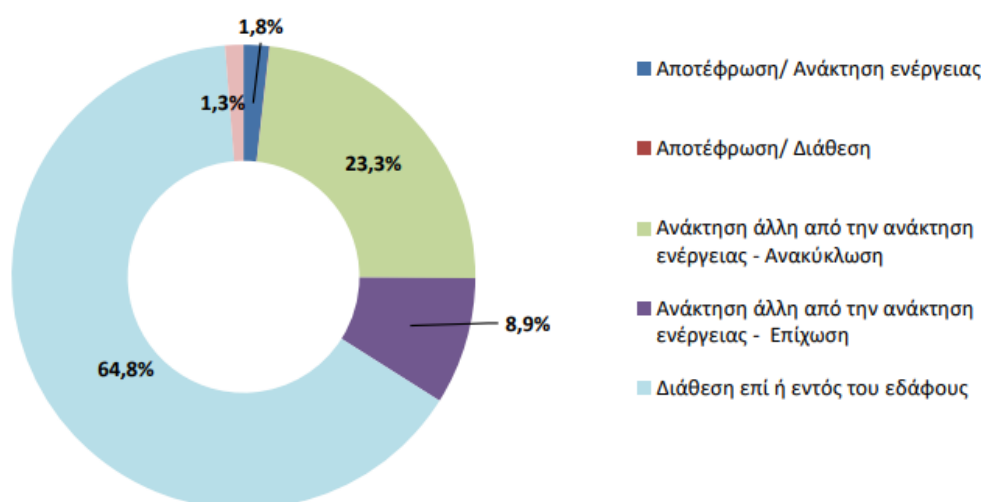
Σε εθνικό επίπεδο, σε μια προσπάθεια προώθησης της έννοιας της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, δημιουργήθηκε το πρότζεκτ ISWM-TINOS (LIFE10/ENV/GR/000610) που στοχεύει στην ανάπτυξη, την επίδειξη και την εφαρμογή συστήματος ISWM για περίπου 100 νοικοκυριά της Τήνου σύμφωνα με τις διατάξεις της Οδηγίας 2008/98/EK. Το σύστημα ISWM θα περιλαμβάνει:

- i. τον καθορισμό ενός συστήματος για τη χωριστή συλλογή ανακυκλώσιμων υλικών (γυαλί, μέταλλο, χαρτί, πλαστικό), καθώς και βιοαποβλήτων, και
- ii. την αερόβια επεξεργασία (κομποστοποίηση) των συλλεγόμενων βιοαποβλήτων

μέσω μιας πρωτότυπης μονάδας που θα σχεδιαστεί, θα κατασκευαστεί και θα μεταφερθεί τελικά στην Τήνο. Ωστόσο, θα διερευνηθεί η αναερόβια χώνευση των βιοαποβλήτων στη λειτουργική μονάδα στις εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου της Βερόνα στην Ιταλία που χρησιμοποιεί βιολογικά απόβλητα που θα αποκτήσει τα ίδια χαρακτηριστικά με βιοαπόβλητα που παράγονται και συλλέγονται στην καθορισμένη περιοχή της Τήνου (Vidalis κ.ά., 2011).

### 1.3.2 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων

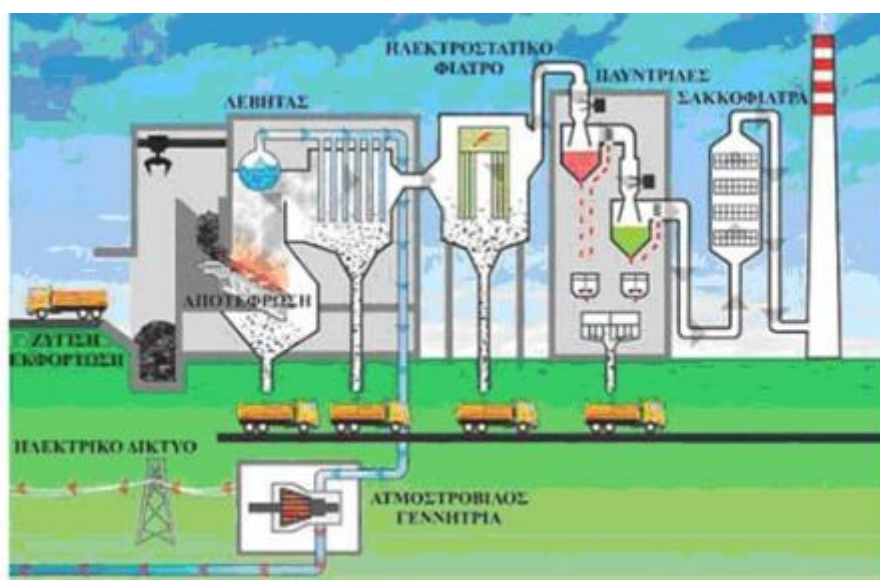
Οι βασικές τεχνολογίες που εφαρμόζονται στη διαχείριση απορριμμάτων είναι η μηχανική – βιολογική επεξεργασία, η θερμική επεξεργασία και η εδαφική εναπόθεση (Υγειονομική Ταφή – ΧΥΤΑ), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1. Ως πιο φθηνή μέθοδος, μετά την υγειονομική ταφή, αναδεικνύεται αυτή της μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας: €50 ανά τόνο. Η καύση - αποτέφρωση στοιχίζει €100 ανά τόνο. (‘Διαχείριση Απορριμμάτων στην Ελλάδα’, 2025).



Διάγραμμα 1: Ποσοστιαία (%) διάρθρωση διαχείρισης αποβλήτων ανά κατηγορία διαχείρισης, 2020 (‘ELSTAT δελτίο τύπου στατιστικών στερεών αποβλήτων: 2020’, 2022)

Η βιολογική επεξεργασία λυμάτων έχει σχεδιαστεί για την αποικοδόμηση των ρύπων που διαλύονται στα λύματα από τη δράση μικροοργανισμών. Η διαδικασία αποικοδόμησης μπορεί να λάβει χώρα είτε παρουσία οξυγόνου (αερόβια επεξεργασία) είτε απουσία οξυγόνου (αναερόβια επεξεργασία) (Roy & Saha, 2021) και μπορεί να εφαρμοστεί σε βιοαποδομήσιμα ή ζυμώσιμα ή οργανικά απόβλητα. Μερικές από τις αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες είναι η βιολογική αφαίρεση αζώτου, η βιοαύξηση, η διεργασία της ενεργής λάσπης, ο εκτεταμένος αερισμός, η αναερόβια χώνευση, οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί επαφείς, αλληλουχία αντιδραστήρων batch και φίλτρα παρακολούθησης (Singh κ.ά., 2018). Στην αερόβια βιολογική επεξεργασία καταφέρνουμε να δημιουργήσουμε ένα σταθεροποιημένο στερεό υλικό το κομπόστ, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία ή για άλλες χρήσεις, αλλά και στην αναερόβια επεξεργασία (χώνευση) μέσω της οποίας παράγεται βιοαέριο, υγρό και οργανικό λίπασμα.

Με τον όρο θερμική επεξεργασία εννοείται οποιαδήποτε θερμοχημική διαδικασία μετατροπής που λαμβάνει χώρα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες προκαλώντας τροποποιήσεις στη χημική δομή του επεξεργασμένου υλικού. Οι τρεις κύριες διαδικασίες θερμοχημικής μετατροπής είναι η καύση, η αεριοποίηση και πυρόλυση των αποβλήτων (Lombardi κ.ά., 2015). Πολλά είδη απορριμμάτων (όπως δημοτικά, βιομηχανικά, ιατρικά, επικίνδυνα, ραδιοενεργά) πρέπει να καούν. Οι σύγχρονοι αποτεφρωτήρες είναι εξαιρετικά πολύπλοκα μηχανήματα, όπως αποτυπώνεται και στην Εικόνα 3 μέσα σε μια τυπική μονάδα αποτέφρωσης, όμως η κύρια ιδέα στην οποία βασίζονται, είναι ο θάλαμος καύσης, όπου καίγονται τα απόβλητα με το κατάλληλο μείγμα αέρα - καυσίμου (Stehlik κ.ά., 2000). Η αποτέφρωση των απορριμμάτων συνδέεται γενικά με την ανάκτηση ενέργειας, με τη μορφή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή/και θερμότητας. Μόνο για τα επικίνδυνα στερεά απόβλητα η αποτέφρωση γίνεται χωρίς την ανάκτηση ενέργειας λόγω της παρουσίας αρκετών ρύπων στο παραγόμενο καυσαέριο (Stehlik κ.ά., 2000).

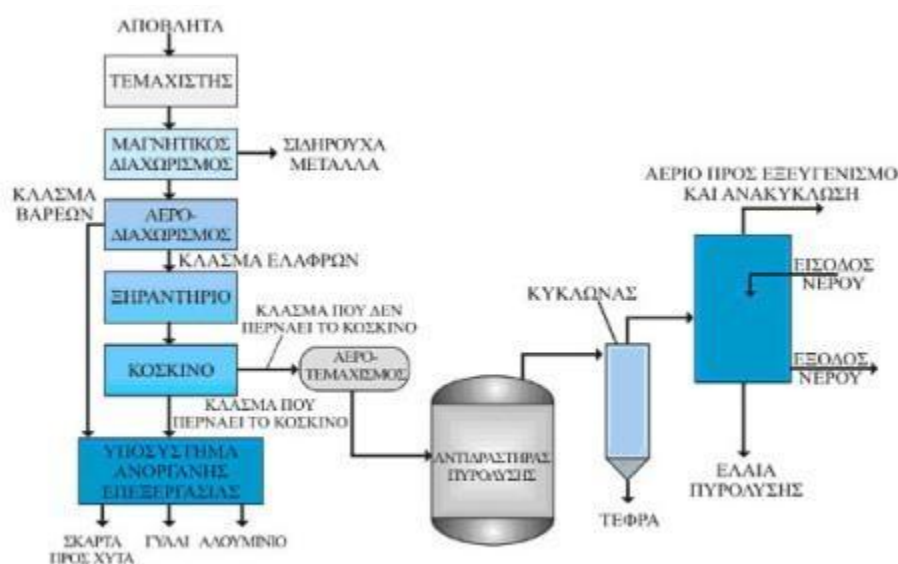


Εικόνα 3: Τυπική μονάδα αποτέφρωσης αποβλήτων (Εργοστάσιο καύσης -πυρόλυσης, 2010)

Η αεριοποίηση ή και «έμμεση καύση» (Arena, 2012), βασίζεται στην αναμόρφωση των οργανικών ουσιών, με κύρια προϊόντα το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο, λόγω της ατελής καύσης των αποβλήτων (λίγο οξυγόνο). Το ανόργανο κλάσμα της πρώτης ύλης συλλέγεται ως τέφρα (στερεό υπόλειμμα) και το αέριο προϊόν (υδρογονάνθρακες) της διαδικασίας αεριοποίησης είναι γνωστό ως αέριο σύνθεσης (syngas) (Gikas, 2017). Η διαφορά από τη συμβατική άμεση καύση των απορριμμάτων, είναι ότι το καύσιμο αέριο («αέριο παραγωγής» ή «αέριο σύνθεσης»), που περιέχει μεγάλες ποσότητες από μη-πλήρως οξειδωμένα προϊόντα που έχουν θερμογόνον δύναμη, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον εξοπλισμό διεργασίας, ή και σε διαφορετικό τόπο ή χρόνο. Όταν χρησιμεύει στην παροχή θερμότητας που απαιτείται για την αεριοποίηση του υπόλοιπου, ονομάζεται αυτόματη θερμική αεριοποίηση, όπως η περίπτωση της αεριοποίησης με αέρα. Μπορεί, όμως, η θερμική ενέργεια να αντλείται από εξωτερική παροχή (αλλοθερμική αεριοποίηση), όπως στην περίπτωση της χρήσης τόξου στήλης πλάσματος (Arena, 2012), που με τη βοήθεια

ηλεκτρικής αντίστασης, η θερμότητα ιονίζει ένα ποσοστό των ατόμων ή μορίων του αερίου (πλάσμα) (Δ. Σκούρτης, 2021).

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας απουσία οξυγόνου, από την οποία παράγεται αέριο, υγροποιήσιμοι ατμοί (το βιο-έλαιο) και τέφρα, όπως φαίνεται και στο τελικό στάδιο της διεργασίας της πυρόλυσης, στην Εικόνα 4. Η θερμοκρασία πυρόλυσης, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής των ατμών και του άνθρακα έχουν σημαντική επίδραση στις αποδόσεις υγρού, στερεού και αερίου. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της γρήγορης πυρόλυσης που γίνεται με γρήγορη θέρμανση στους 400-600 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα, ένα μεγάλο μέρος της βιομάζας μετατρέπεται σε υγρό προϊόν, το οποίο συμπυκνώνεται προς παραγωγή βιοελαίου, ένα σκούρο ομοιογενές υγρό με περιεκτικότητα σε νερό και οξυγόνο (Dabros κ.ά., 2018). Η διαδικασία της πυρόλυσης έχει καθιερωθεί για την επεξεργασία επεξεργασμένων ΑΣΑ (δευτερογενή καύσιμα), ενώ για τα σύμμεικτα ΑΣΑ, γίνονται ακόμα πιλοτικές δοκιμές, λόγω της πολύπλοκης ετερογένειάς τους.



Εικόνα 4: Διεργασία Πυρόλυσης (Εργοστάσιο καύσης -πυρόλυσης, 2010)

Τέλος, η εδαφική διάθεση ή υγειονομική ταφή είναι σημαντικός μέρος της διαχείρισης απορριμμάτων, καθώς από τις περισσότερες μεθόδους επεξεργασίας, παράγονται υπολείμματα που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων, που δεν μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία, αλλά και ΑΣΑ που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία.

Στην υγειονομική ταφή τα απόβλητα τοποθετούνται ελεγχόμενα και οργανωμένα υπεδάφια ή υπερεδάφια, όπου διαστρώνονται, συμπιέζονται, και τέλος σκεπάζονται με αδρανές υλικό (χώμα, μπάζα, compost κλπ), ώστε να ελέγχεται η διασπορά των απορριμμάτων, τα προϊόντα αποσύνθεσης τους, και οι δυσάρεστες οσμές (Παναγιωτακόπουλος, 2007).

#### 1.4 Χώροι υγειονομικής ταφής

Η παγκόσμια τάση είναι η ελεγχόμενη υγειονομική ταφή ως το προτιμώμενο μέσο διάθεσης τόσο των στερεών αστικών απορριμμάτων, όσο και ενός μεγάλου ποσοστού στερεών βιομηχανικών απορριμμάτων (Ρεπου κ.ά., 2008). Ο έλεγχος ξεκινάει από την έκδοση άδειας λειτουργίας ΧΥΤΑ. Οι νέοι ΧΥΤΑ αδειοδοτούνται περιβαλλοντικά ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν με βάση τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό, ο φορέας του εκάστοτε έργου οφείλει να υποβάλει προς έγκριση στην αρμόδια περιβαλλοντική αρχή φάκελο ανανέωσης ΑΕΠΟ (Απόφαση έγκρισης περιβαλλοντικών όρων) για την όποια ανανέωση ή παράταση ισχύος, ενώ σε περίπτωση εκσυγχρονισμού, επέκτασης, βελτίωσης ή τροποποίησης περιβαλλοντικά αδειοδοτημένων έργων, οι φορείς των έργων υποχρεούνται να υποβάλουν προς έγκριση στην αρμόδια περιβαλλοντική αρχή φάκελο τροποποίησης ΑΕΠΟ.

##### 1.4.1 Δομή ΧΥΤΑ

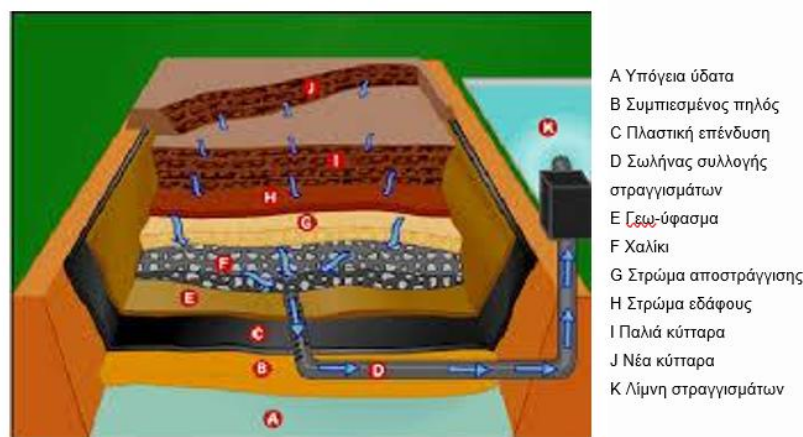
Οι ΧΥΤΑ αυτής της κατηγορίας μπορεί να είναι είτε υπεδάφιοι, είτε υπερεδάφιοι. Η βασική διαφορά τους είναι ότι στους υπεδάφιους γίνονται μεγάλες εκσκαφές και η καθ' ύψος εκμετάλλευση ξεκινάει κάτω από το αρχικό ανάγλυφο, ενώ στους υπερεδάφιους η ανάπτυξη ξεκινάει από το ύψος του αρχικού ανάγλυφου (Γρηγορόπουλος, 2003). Το δείγμα ΑΣΑ που εναποθέτεται στο πεδίο υπόκειται σε συνεχείς διαιρέσεις, αφού το τελικό του μέγεθος θα επηρεάσει το ποσοστό ανάκτησης των υλικών που προέρχονται από τη μηχανική διαλογή (κόσκινα, μαγνητικοί διαχωριστές) και την αποτελεσματικότητα των διεργασιών, όπως η αποτέφρωση και η κομποστοποίηση. Για τη διαίρεση και τη μείωση μεγέθους χρησιμοποιούνται τεμαχιστές, κόσκινα, αεροδιαχωριστές με βάση την πυκνότητα, μαγνητικές διαχωριστές, οπτικοί διαχωριστές, δηλαδή με βάση το χρώμα, και συμπιεστές.

Ο ημερήσιος όγκος αποβλήτων ονομάζεται κύτταρο (cell) και τοποθετείται σε λεπτές στρώσεις των 50 εκατοστών που τελικά σχηματίζουν μια πλήρη οριζόντια σειρά από κύτταρα, που ονομάζεται ταμπάνι, μέχρι να γεμίσει εγκάρσια ο χώρος δράσης του ΧΥΤΑ. Πριν ξεκινήσει η νέα εναπόθεση πάνω από την προηγούμενη, τα απορρίμματα συμπιέζονται και καλύπτονται με λεπτή στρώση εδαφικού υλικού (χώμα, προϊόντα κομποστοποίησης, αδρανή υλικά), ώστε να μειωθούν οι οσμές, η διασπορά των ελαφρών υλικών και η προσέλκυση πτηνών και τρωκτικών (Γρηγορόπουλος, 2003). Η στεγανοποιημένη στρώση είναι πλέον πιο προστατευμένη από την εισροή κατακρημνισμάτων και ταυτόχρονα κατασκευάζεται σύστημα συλλογής διασταλλαγμάτων, συλλογής και ανάκτησης βιοαερίου, και σύστημα παρακολούθησης διαρροών στον υδροφόρο.

Η σταδιακή πλήρωση του ΧΥΤΑ γίνεται από τα κατάντη προς τα ανάντη, δημιουργώντας την στρωματογραφική τομή με την ίδια σειρά, που περιγράφεται και στην Εικόνα 5. Αρχικά εναποτίθενται τα απόβλητα, τα οποία σχηματίζουν το κύτταρο, στη συνέχεια στρώμα συλλογής βιοαερίου, ακολουθούν το αργιλικό στρώμα, η γεωμεμβράνη, το προστατευτικό στρώμα και το στρώμα αποστράγγισης, που θα καλυφθούν τελικά από το εδαφικό υλικό και τη βλάστηση. Ωστόσο, το αρχικό μοντέλο μόνωσης ενός ΧΥΤΑ πριν την απόθεση απορριμμάτων ξεκινά με τη βάση του πάνω



στο γεωλογικό υπέδαφος, και τη διαδοχική κατασκευή ενός αργιλικού φραγμού, που ακολουθείται από γεω-μεμβράνη, προστατευτικό στρώμα, σωλήνα άντλησης διασταλλαγμάτων και το στρώμα αποστράγγισης.



Εικόνα 5: Γραφική αναπαράσταση μιας τυπικής δομής ΧΥΤΑ (Κυρώσης, 2015)

#### 1.4.2 Σχεδιασμός

Οι τεχνικές και οι διεργασίες επεξεργασίας καθορίζονται από τη σύνθεση των στραγγισμάτων, όπως και ο βαθμός αποτελεσματικότητας αυτών των διεργασιών. Ο σχεδιασμός, λοιπόν, επιφέρει μια σειρά από στάδια, ούτως ώστε να αντιμετωπιστούν τα μεταβαλλόμενα χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων κατά τη πάροδο του χρόνου. Μερικές από τις διεργασίες που εφαρμόζονται είναι η αναερόβια ή/και αερόβια βιολογική αποδόμηση, με διεργασίες βιομάζας αιωρούμενης ανάπτυξης και διεργασίες συνδεδεμένης ανάπτυξης βιομάζας (Trebouet κ.ά., 2001), (Marttinen κ.ά., 2002). Οι φυσικές και χημικές διεργασίες περιλαμβάνουν τη μείωση των αιωρούμενων στερεών, των κολλοειδών σωματιδίων, του πλωτού υλικού, του χρώματος και των τοξικών ενώσεων είτε με επίπλευση, κροκίδωση, προσρόφηση, χημική οξείδωση και απογύμνωση με αέρα (air stripping) για έναν συγκεκριμένο ρύπο (Ρενου κ.ά., 2008).

Η μόνωση των χώρων υγειονομικής ταφής μέσω στεγανών μεμβρανών είναι ένα ευρωπαϊκό πρότυπο. Σύμφωνα με την Οδηγία 1999/31/EK του Συμβουλίου της ΕΕ, ο γενικός στόχος είναι να καθοριστούν μέτρα, διαδικασίες και κατευθύνσεις για την πρόληψη ή μείωση των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την υγειονομική ταφή των αποβλήτων. Αυτό περιλαμβάνει την προστασία των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, του εδάφους, της ατμόσφαιρας και του περιβάλλοντος γενικότερα. Η μόνωση σταματά όλες αυτές τις διεργασίες στον ΧΥΤΑ. Αυτές οι μεμβράνες έχουν διάρκεια ζωής έως και 50 χρόνια. Ωστόσο, αναπόφευκτα αποτυγχάνουν σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και εάν διαταραχθούν, οι διαδικασίες παραγωγής εκπομπών θα ξεκινήσουν ξανά. Οι πιθανές εκπομπές δύναται να απασχολήσουν τις μελλοντικές γενιές και επομένως το χρονοδιάγραμμα του έργου οφείλει να είναι πρωτεύουσας σημασίας (Vaverková, 2019).

Στην ελληνική νομοθεσία, οι εγκαταστάσεις εναπόθεσης ΑΣΑ σχεδιάζονται με χρονικό ορίζοντα τα 15 με 20 χρόνια και με βάση τον πληθυσμό, που πιθανόν να αυξηθεί

γραμματικά. Έτσι υπολογίζεται η συνολική ποσότητα ΑΣΑ που θα δεχτεί ο ΧΥΤΑ μέχρι το τέλος λειτουργίας του και την απαιτούμενη έκταση του έργου (Γρηγορόπουλος, 2003).

### 1.4.3 Χωροθέτηση ΧΥΤΑ

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η κατασκευή του έργου, συντάσσεται η Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (ΜΠΕ) που έχει ως στόχο να τεθούν οι περιβαλλοντικοί όροι για την ολοκλήρωση των απαιτούμενων εγκρίσεων. Το βασικό αντικείμενο μελέτης είναι η χωροθέτηση του έργου και οι εναλλακτικές λύσεις, για τις οποίες αναπτύσσονται οι λόγοι που απορρίφθηκαν. Περιγράφεται και καταγράφεται η υπάρχουσα κατάσταση του περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας γενικούς χάρτες, χάρτες υδρογραφικού δικτύου περιοχής, υδατορευμάτων και λεκανών απορροής, βιότοπων, οδικών δικτύων και γεωλογικοί χάρτες. Λαμβάνονται υπόψη η χλωρίδα και η πανίδα της περιοχής, περιοχές Natura, φυσικά και τεχνητά οικοσυστήματα, η σεισμικότητα, μετεωρολογικά στοιχεία (βροχόπτωση, άνεμος) και υδρολογικά στοιχεία. Πέρα από το φυσικό περιβάλλον, μελετάται και το ανθρωπογενές, δηλαδή ο πληθυσμός, η ιστορική και πολιτιστική κληρονομιά του τόπου, η ιδιοκτησία και οι χρήσεις γης, παραγωγικοί τομείς, οι φυσικοί πόροι, ο τουρισμός, η υφιστάμενη υποδομή της περιοχής (δίκτυα μεταφορών, δίκτυα ηλεκτρικής ενέργειας, ύδρευσης και αποχέτευσης). Η τελική επιλογή οφείλει να μην επιφέρει καμιά αλλαγή στην ποιότητα ζωής των κατοίκων, την κλίση, τη γεωμορφολογία, τη γεωλογία της περιοχής ή των γύρω περιοχών.

### 1.5 Στραγγίσματα

Τα στραγγίσματα ή διασταλλάγματα είναι υγρά που δημιουργούνται στους ΧΥΤΑ. Προέρχονται από την έμφυτη περιεκτικότητα σε υγρασία των θαμμένων στερεών αποβλήτων, την αποσύνθεση του οργανικού μέρους τους και έπειτα από τη συμπίεσή τους. Υγρασία εμπεριέχεται και στο έδαφος κάλυψης, από την εποχική διακύμανση του καιρού (Mandal κ.ά., 2017), τη διείσδυση των νερών της βροχής μέσα από τα απόβλητα, γύρω τους (κύτταρα) και από το νερό αποστράγγισης που διαρρέει μόνο μέσω των στρωμάτων πάνω από την επένδυση, συλλέγεται στο στρώμα αποστράγγισης και συνήθως απορρίπτεται μέσω τάφρου στο κάτω μέρος της πλαγιάς του χώρου υγειονομικής ταφής (Travar κ.ά., 2015).

Τα στραγγίσματα κινούνται σε δύο φάσεις. Αρχικά κατακόρυφα, κατεισδύουν προς τον υποκείμενο υδροφόρο, και οριζόντια, εξαπλώνονται στο χώρο απόθεσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία «πηγών» ή πλευρικών μεταγγίσεων σε επιφανειακά σώματα νερού (π.χ. υδρορεύματα). Με άλλα λόγια, υπόγεια και επιφανειακά ύδατα εκτίθενται σε κίνδυνο μόλυνσης τόσο κατά τη λειτουργία του ΧΥΤΑ, όσο και μετά το πέρας λειτουργίας του (Παπούλης, 2021).

#### 1.5.1 Χαρακτηριστικά στραγγισμάτων

Τα στραγγίσματα των ΧΥΤΑ εμφανίζουν έντονη ανομοιογένεια και ετερογένεια ως προς την τελική περιεκτικότητά τους. Όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 3, η χημική σύσταση στραγγίσματος που παράγεται σε ένα ΧΥΤΑ, χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση διαλυμένης οργανικής ύλης ( $BOD_5$ , COD, TOC) και πυρίμαχες



οργανικές ενώσεις, όπως χουμικά και φουλβικά οξέα, μακροανόργανα συστατικά, συμπεριλαμβανομένου του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{N-NH}_4^+$ ), νάτριο ( $\text{Na}^+$ ), κάλιο ( $\text{K}^+$ ), χλώριο ( $\text{Cl}^-$ ), ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ), σίδηρος ( $\text{Fe}^{2+}$ ), μαγγάνιο ( $\text{Mn}^{2+}$ ), θειικό άλα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και όξινο ανθρακικό άλας ( $\text{HCO}_3^-$ ), βαρέα μέταλλα όπως κάδμιο ( $\text{Cd}^{2+}$ ), νικέλιο ( $\text{Ni}^{2+}$ ), χρώμιο ( $\text{Cr}^{3+}$ ), μόλυβδος ( $\text{Pb}^{2+}$ ), χαλκός ( $\text{Cu}^{2+}$ ) και ψευδάργυρος ( $\text{Zn}^{2+}$ ), και ξενοβιοτικές οργανικές ενώσεις, π.χ. αρωματικοί υδρογονάνθρακες, φαινόλες και φυτοφάρμακα. Τα βαρέα μέταλλα συχνά απομακρύνονται από τα υδατικά στραγγίσματα μέσω φυσικών δυνάμεων καθίζησης, κροκίδωσης και καθίζησης που αποδίδονται στο ειδικό βάρος των σωματιδίων (Naveen κ.ά., 2017).

Πίνακας 3: Χημική σύσταση στραγγίσματος που παράγεται σε ΧΥΤΑ (Χατζηλιόντος, 2017)

Χημική Παράμετρος	Εύρος κύμανσης (mg/L)	Τυπική τιμή (mg/L)
<b>BOD<sub>5</sub></b>	2000 – 30000	10000
<b>COD</b>	3000 – 45000	18000
<b>TDS</b>	200 – 1000	500
<b>TOC</b>	1500 – 20000	6000
<b>pH</b>	5,3 – 8,5	6
<b>Αλκαλικότητα ως <math>\text{CaCO}_3</math></b>	1000 – 10000	3000
<b>Ολική σκληρότητα ως <math>\text{CaCO}_3</math></b>	300 – 10000	3500
<b>Οργανικό άζωτο</b>	10 – 600	200
<b>Αμμωνία</b>	<b>10 – 800</b>	<b>200</b>
<b>Νιτρικά</b>	5 – 40	25
<b>Ολικός φώσφορος</b>	1 – 70	30
<b>Ορθοφώσφορος</b>	1 – 50	20
<b>Ολικός σίδηρος</b>	50 – 600	60
<b>Ασβέστιο</b>	200 – 3000	1000
<b>Μαγνήσιο</b>	50 – 1500	250
<b>Κάλιο</b>	200 – 2000	300
<b>Νάτριο</b>	200 – 200	500
<b>Χλώριο</b>	100 – 3000	500
<b>Θειικά</b>	100 – 1500	300

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό κατά την πορεία της ζωής του χώρου υγειονομικής ταφής, σε λειτουργία ή και μετά το κλείσιμό του. Έτσι, η ηλικία του χώρου υγειονομικής ταφής έχει σημαντική επίδραση στη σύνθεση των στραγγισμάτων. Κατά την αρχική φάση της υγειονομικής ταφής (κάτω των 5 ετών), που ονομάζεται όξινη φάση, τα νεαρά στραγγίσματα παρουσιάζουν χαμηλό pH (περ. 4 – 6), πτητικά οξέα και υψηλές συγκεντρώσεις σε εύκολα αποικοδομούμενης οργανικής ύλης, δημιουργώντας πυρίμαχες ενώσεις που συσσωρεύονται με την εκμετάλλευση της υγειονομικής ταφής και είναι ανθεκτικές στη βιοχημική αποδόμηση (Naveen κ.ά., 2017).

Σε χώρους υγειονομικής ταφής που περνούν πλέον σε στάδιο τελείωσης (ώριμοι), βρίσκονται στη μεθανογενή φάση, όπου παρατηρείται σημαντική παραγωγή μεθανίου,

το pH των στραγγισμάτων είναι ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό (περ. 6 – 8) και το οργανικό υλικό αποτελείται από χουμικά και φουλβικά κλάσματα (Costa κ.ά., 2019). Καθώς αυξάνεται η ηλικία ενός χώρου υγειονομικής ταφής, η συγκέντρωση του BOD<sub>5</sub> και του COD μειώνονται. Συνεπώς μειώνεται η τιμή του κλάσματος BOD<sub>5</sub>/COD (δείκτης βιοδιασπασιμότητας), που υποδεικνύει την παρουσία ανθεκτικών ή βιοανθεκτικών ενώσεων σε ώριμα στραγγίσματα (Mandal κ.ά., 2017). Πρόκειται για μία αναερόβια διεργασία κατά την οποία η οργανική μάζα μέσω βιολογικών διεργασιών διασπάται σε ορυκτά συστατικά (ορυκτογένεση) και μετατρέπεται σε χουμικές ενώσεις και φουλβικά οξέα (χούμος). Ο χούμος έχει τη δυνατότητα να περιβάλλει τα μόρια του εδάφους λειτουργώντας στεγανοποιητικά, οι οργανικές ουσίες και τα βαρέα μέταλλα αποθηκεύονται και εμποδίζονται να κατέλθουν σε κατώτερα στρώματα (Κοκονάκη Φωτεινή, 2023).

### 1.5.2 Μέθοδοι επεξεργασίας

Πριν την τελική διάθεσή τους σε εδαφικούς ή υδάτινους αποδέκτες, οι διαδικασίες διαχείρισης των στραγγισμάτων είτε λαμβάνουν χώρα μέσα στον ίδιο χώρο λειτουργίας του ΧΥΤΑ, είτε μεταφέρονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Στο πλαίσιο της εσωτερικής επεξεργασίας επιλέγεται το κατάλληλο δίκτυο συλλογής και μεταφοράς στραγγισμάτων που περιλαμβάνει αγωγούς κυκλικής διατομής με κάποιες μορφής διάταξης τύπου ακτινική, περιφερειακή ή σε σχήμα σπονδυλικής στήλης, και υδραυλικών στηλών, κατευθύνοντάς τα σε φρεάτια, ειδικές διαμορφωμένες θέσεις – βαθύνσεις του πυθμένα, στη ζώνη αποστράγγισης (Σιγούρου, 2016).

Υπάρχει μια πληθώρα τρόπων επεξεργασίας και καθαρισμού που βασίζονται κυρίως σε βιοχημικές μεθόδους (αερόβια και αναερόβια), φυσικοχημικές, όπως η οξειδωση, η μέθοδος ανταλλαγής ιόντων και η προσρόφηση, επεξεργασία με μεμβράνες και θερμική επεξεργασία. Πολλές από αυτές συναντώνται στην επεξεργασία γενικότερα των υγρών αποβλήτων.

Η πρωτοβάθμια ή μηχανική επεξεργασία πρόκειται για μια φυσική διεργασία διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων δύο σταδίων, που βασίζεται στο διαφορετικό ειδικό βάρος τους. Ξεκινά με την εσχάρωση, όπου τα στραγγίσματα διέρχονται από εσχάρες, οι οποίες συγκρατούν τα μεγαλύτερα στερεά, ανάλογα με το επιλεγόμενο άνοιγμά τους, και συλλέγονται μηχανικά ή χειρωνακτικά. Έπειτα ακολουθεί η πρωτοβάθμια καθίζηση σε ορθογώνια ή κυκλική δεξαμενή, όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας και σε διαφορετικούς χρόνους λόγω του διαφορετικού βάρους τους.

Κατά την αερόβια βιολογική επεξεργασία, ρυθμίζεται το pH, προστίθενται θρεπτικά συστατικά και οξυγόνο, και με αργή ανάδευση επιτυγχάνεται η σωστή ανάμιξη, ώστε να αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί, να οξειδώσουν το οργανικό φορτίο και παράλληλα να διατηρηθούν τα συσσωματώματα σε αιώρηση, όπως στην περίπτωση της ενεργούς ιλύος ή στις αεριζόμενες λίμνες. Ακόμα, μπορεί να χρειαστεί τα συσσωματώματα να προσκολλώνται σε κάποια επιφάνεια, πχ βιολογικά αεριζόμενα φίλτρα, των οποίων το μέγεθος έχει μικρή επίδραση στην τελική ποιότητα της

επεξεργασίας (Makisha & Yantsen, 2014), ή το σύστημα μεμβρανών σε βιοαντιδραστήρα (MBR), ώστε να απομακρυνθούν πιο αποτελεσματικά οι ρύποι.

Υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις όσον αφορά τη λειτουργία του συστήματος μεμβρανών, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων εξαγωγής και διάχυσης. Στα εκχυλιστικά συστήματα, η μεμβράνη χρησιμοποιείται για την εξαγωγή συγκεκριμένων συστατικών κατά μήκος της είτε για τη βιοεπεξεργασία των ίδιων, είτε για τη βιολογική επεξεργασία των υπολειπόμενων λυμάτων. Στο σύστημα διάχυσης, η μεμβράνη χρησιμοποιείται για την εισαγωγή αερίου στον βιοαντιδραστήρα σε μοριακή μορφή για την ενίσχυση της χρήσης του για βιοεπεξεργασία. Αυτό σημαίνει ότι το αέριο περνά απευθείας στο βιοφίλμ, σχηματίζεται απευθείας στην επιφάνεια της μεμβράνης, χωρίς να χρειάζεται να υποστεί διάλυση. Ως επακόλουθο, πραγματοποιείται μέγιστη αξιοποίηση του αερίου (Judd, 2008).

Γενικά, οι διεργασίες αερόβιας σταθεροποίησης στο πεδίο (in-situ) έχουν σημαντικές δυνατότητες για τη βελτίωση της ποιότητας των στραγγισμάτων όσον αφορά τους οργανικούς ρύπους (χημικά (COD) και βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)) και το ανόργανο άζωτο ( $\text{NH}_4$ ), μειώνοντας τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και τα φαινόμενα ευτροφισμού στους υδάτινους αποδέκτες. Στην Ευρώπη, η πλειονότητα των έργων αερισμού ακολουθεί την τεχνική του αερισμού χαμηλής πίεσης που συνδυάζει ένα σύστημα φρεατίων αερίου για έγχυση αέρα και παράλληλη εξαγωγή και επεξεργασία των εκπομπών (Hrad κ.ά., 2013).

Στην αναερόβια βιολογική επεξεργασία ή αναερόβια χώνευση των στραγγισμάτων οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται απουσία οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) και μετατρέπουν το οργανικό φορτίο σε μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και άλλα προϊόντα μεταβολισμού. Στην αρχή της διεργασίας κυριαρχεί η παραγωγή οξέων, τα αναερόβια βακτήρια διασπούν σύνθετες οργανικές ενώσεις σε απλούστερες. Σε επόμενη φάση, τα μεθανογενή βακτήρια παράγουν  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  μέσω της διάσπασης των απλών οργανικών οξέων. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται το ρυπαντικό φορτίο του στραγγίσματος και παράγεται ενέργεια (βιοαέριο). Συνήθης μέθοδος αναερόβιας επεξεργασίας είναι οι αναερόβιοι αντιδραστήρες ανοδικού στρώματος ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB).

Στις φυσικοχημικές μεθόδους, συναντάται η διαδικασία της επίπλευσης (Dissolved Air Flotation) των στραγγισμάτων. Βασίζεται κυρίως στην ιδέα της διαφορετικής πυκνότητας μεταξύ στερεάς ύλης και υγρής φάσης, και της άνωσης, που επιτυγχάνεται με την εισαγωγή αέρα σε μορφή φυσαλίδων, οι οποίες συγκρούονται με τα σωματίδια, προσκολλώνται σε αυτά και τα παρασύρουν προς την επιφάνεια. Απόρροια της μεθόδους είναι η απομάκρυνση κολλοειδών, ιόντων και μακρομορίων, χουμικά και φουλβικά οξέα, λόγω της μικρής διαλυτότητάς τους στο νερό και το μεγάλο μοριακό βάρος (Zouboulis κ.ά., 2003).

Η διεργασία της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης συγκαταλέγεται, επίσης, στις φυσικοχημικές μεθόδους. Πραγματοποιείται κροκίδωση (flocculation) με την προσθήκη αντιδραστηρίων (ανόργανοι ηλεκτρολύτες, χλωριούχος σίδηρος, θειικό

αλουμίνιο και πολυμερή), που στοχεύουν στην αποσταθεροποίηση της κολλοειδούς ύλης, αναδεύονται αργά και δημιουργούνται κροκίδες - συσσωματώματα (coagulations), τα οποία καθιζάνουν συμπαρασύροντας από την υγρή φάση των στραγγισμάτων, τα ολικά αιωρούμενα στερεά, τα βαρέα μέταλλα, τη θολερότητα και το οργανικό φορτίο.

Στην μέθοδο της προσρόφησης (adsorption), μια ουσία ενός αέριου ή υγρού προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού υλικού διαμέσου φυσικοχημικών δεσμών, προκειμένου να διαχωριστούν οι ρύποι (διαλυμένη οργανική ύλη, αμμωνιακό άζωτο και βαρέα μέταλλα) από τα στραγγίσματα. Ο στερεός ενεργός άνθρακας σε κόκκους (grounded) ή σκόνη (powder) ανάλογα την κοκκομετρία του, είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα. Στο στάδιο της ανάπτυξης είναι και ο ζεόλιθος, ένα πέτρωμα που βρίσκεται σε αφθονία και έπειτα από χημική ενεργοποίηση, αυξάνεται κατά πολύ η προσροφητική και καταλυτική του ικανότητα.

### Αντίστροφη Ώσμωση

Μέσα στις διαφοροποιήσεις των φυσικοχημικών συστημάτων μεμβρανών είναι και η αντίστροφη ώσμωση. Είναι μια διαδικασία που καθοδηγείται από την πίεση κατά την οποία μια ημιπερατή μεμβράνη συγκρατεί τα διαλυμένα συστατικά που υπάρχουν στο νερό τροφοδοσίας. Αυτή η απόρριψη οφείλεται στις διαφορές μεγέθους, στον αποκλεισμό φορτίου και στις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλυμένης ουσίας, διαλύτη και μεμβράνης. Μεγάλα ποσοστά απόρριψης παρατηρούνται στο ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), σε βαρέα μέταλλα και στα άλατα (Malaeb & Ayoub, 2011), (Gogina & Pelipenko, 2016). Η αντίστροφη ώσμωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως προεπεξεργασία σε μεταγενέστερες προχωρημένες μονάδες επεξεργασίας στραγγιδίων, όπως στην Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων (ΜΕΣ) ΧΥΤΑ Μαυροράχης, και να δεσμεύσει αποτελεσματικά το ολικό άζωτο, όπως δείχνουν και οι τιμές των αναλύσεων στην είσοδο και στην έξοδο στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Ενδεικτικές αναλύσεις της περιόδου 10/10/2024 – 16/10/24 από την είσοδο της ΜΕΣ Χ. Μαυροράχης (ανεπεξεργαστο στραγγισμα) και την έξοδο της αντίστροφης ώσμωσης (διήθημα)

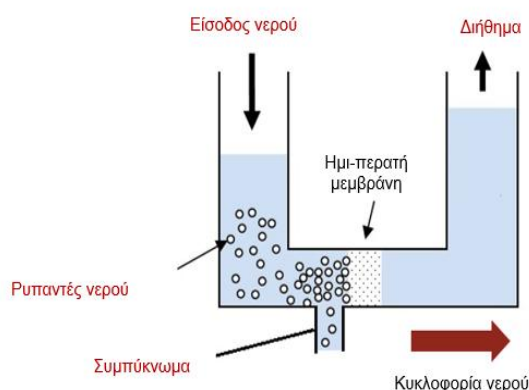
Παράμετρος	Μονάδες	Τιμή εισόδου	Τιμή εξόδου	Μέθοδος
Άζωτο Νιτρικών (N-NO <sub>3</sub> )	mg/l	12,5	0,2	HACH LCK 339
Άζωτο Νιτρωδών (N-NO <sub>2</sub> )	mg/l	N.D.*	2	APHA 4500-NO <sub>2</sub> B, τροποποιημένη φασματοφωτομετρική μέθοδος (ΜΔ 13)
<b>Αμμωνιακό Άζωτο (N-NH<sub>4</sub>)</b>	mg/l	3020	13,87	HACH LCK 304
Πετρελαιοί Υδρογονάνθρακες	mg/l	N.D.	N.D.	SPE ΕΣΩΤ. ΒΑΣΙΣΜΕΝΗ ΣΤΗΝ EPA 1664 Rev. A (1999) και APHA 5520 F 22th Ed. 2012
Θειικά (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	100	5	APHA 4500-SO <sub>4</sub> E

Φαινόλες (Δείκτης)	mg/l	0,75	N.D.	HACH LCK345 (ΜΕΘ. 4 ΝΙΤΡΟΦΑΙΝΟΛΗΣ)
Χλωριούχα (Cl <sup>-</sup> )	mg/l	17016	N.D.	APHA 4500-Cl B, (ΜΔ 54)
pH	pH units	8,1	7,65	ASTM D1293 – 99 (2005)
Αγωγιμότητα	μs/cm	36500	128	ASTM D1125 – 95 (2009)
Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)	mg/l	670	1,9	HACH 10129 (ΜΔ 73)
Οργανικό N (Norg)	mg/l	870	2,4	HACH LCK 138,339,314,304
Φθοριούχα (F <sup>-</sup> )	mg/l	8	0,04	ASTM D4327-91, τροποποιημένη μέθοδος IC-CD (ΜΔ-04)
Κυανιούχα (CN <sup>-</sup> )	μg/l	N.D.	N.D.	HACH LCK 315
Θολερότητα	NTU	59,5	N.D.	ASTM D 1889-88α , τροποποιημένη μέθοδος με φορητό φωτοηλεκτρικό νεφελόμετρο (ΜΔ-14)
<b>Ολικό Αζωτο (TN)</b>	mg/l	3270	16,5	HACH LCK 138
Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	mg/l	8120	N.D.	APHA5220 D, τροποποιημένη closed refluxed μέθοδος (ΜΔ-21)
Βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	mg/l	910	N.D.	Μανομετρική μέθοδος που βασίζεται στην APHA 5210 D (ΜΔ 71)
Ολικός Φώσφορος (TP)	mg/l	29,16	0,92	HACH LCK 349
Ολικά Στερεά (TS)	mg/l	22100	75	Τροποποιημένη μέθοδος (ΜΔ-23) APHA 2540
Αιωρούμενα Στερεά (SS)	mg/l	92	N.D.	Τροποποιημένη μέθοδος (ΜΔ-23) APHA 2540
Χαλκός (Cu <sup>2+</sup> )	μg/l	25,0	N.D.	Τροπ.βασισμένη στο πρότυπο APHA 3125 A,B με Τεχνική Φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)
Σίδηρος (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )	μg/l	3050	4,2	"
Ψευδάργυρος (Zn <sup>2+</sup> )	μg/l	180	N.D.	"
Μαγγάνιο (Mn <sup>2+</sup> )	μg/l	500	N.D.	"
Μόλυβδος (Pb <sup>2+</sup> )	μg/l	3,5	N.D.	"
Κάδμιο (Cd <sup>2+</sup> )	μg/l	102	N.D.	"
Νικέλιο (Ni <sup>2+</sup> )	μg/l	750	N.D.	"
Χρώμιο (Cr <sup>3+</sup> )	μg/l	1080	N.D.	"
Αρσενικό (As <sup>3+</sup> /As <sup>5+</sup> )	μg/l	575	0,1	"
Υδράργυρος (Hg <sup>2+</sup> )	μg/l	1,4	N.D.	"
Κοβάλτιο (Co <sup>2+</sup> )	μg/l	7,5	172	"

\*N.D.: Δεν ποσοτικοποιήθηκε στο όριο αναφοράς της μεθόδου

Επίσης, η λειτουργία συστήματος τριτοβάθμιας επεξεργασίας στραγγιδίων του ΧΥΤΑ Τεμπλονίου Κέρκυρας γίνεται με αντίστροφη ώσμωση. Τα παραγόμενα στραγγίδια, αφού υποστούν βιολογική επεξεργασία, τροφοδοτούν αρχικώς πολυστρωματικό

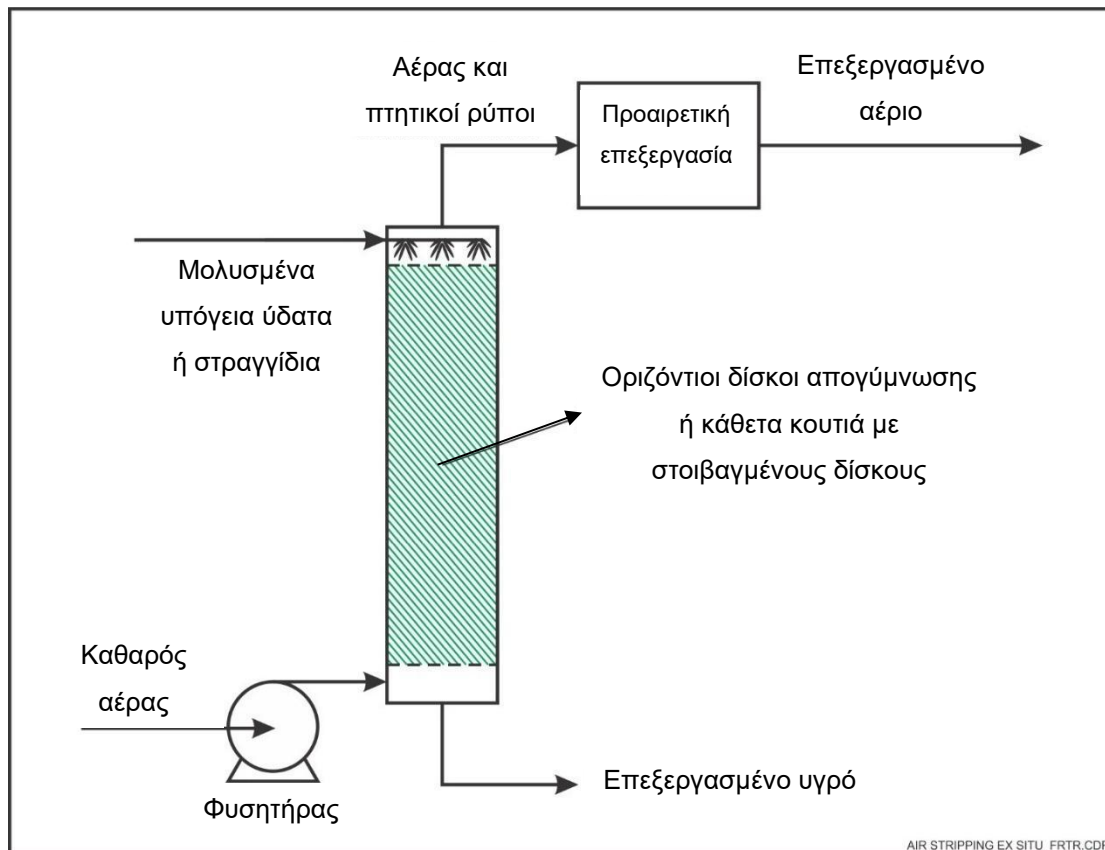
φίλτρο άμμου και στη συνέχεια διέρχονται από σύστημα αντίστροφης ώσμωσης δύο σταδίων. Το διήθημα των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης αποθηκεύεται σε δεξαμενή καθαρών και στη συνέχεια διατίθεται προς άρδευση του χώρου, ενώ το συμπύκνωμα της αντίστροφης ώσμωσης επανακυκλοφορεί στο ΧΥΤΑ (Μεσόγειος ΑΕ, 2025). Στην Εικόνα 6 παρουσιάζεται ένα τυπικό σύστημα αντίστροφης ώσμωσης, πάνω στο οποίο βασίζονται οι παραλλαγές που χρησιμοποιεί, τελικά, η κάθε μονάδα.



Εικόνα 6: Διάγραμμα αντίστροφης ώσμωσης (*What is Reverse Osmosis?* | Avidity Science, 2025)

Η χημική οξείδωση είναι μια μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας των στραγγισμάτων. Η εφαρμογή γίνεται σε ώριμα ή σταθεροποιημένα στραγγίσματα που περιέχουν διαλυτές οργανικές ουσίες, μη βιοδιασπώμενες και τοξικές ουσίες, ώστε να μετατραπούν σε ευκολότερα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) και το υπερθειικό άλας ( $S_2O_8^{2-}$ ) είναι τα πιο αποτελεσματικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα οξειδωτικά στην in situ χημική οξείδωση (ISCO) των οργανικών ρύπων (Devi κ.ά., 2016).

Μία ακόμα τεχνική των φυσικοχημικών μεθόδων είναι αυτή της απογύμνωσης με αέρα (air stripping), που περιλαμβάνει τη διέλευση αέρα μέσω των στραγγισμάτων, προκαλώντας τη μεταφορά αέρα και πτητικών ρύπων (Εικόνα 7), όπως η αμμωνία (ammonium stripping) από την υγρή στην αέρια φάση και στη συνέχεια την απομάκρυνσή τους με την κατάλληλη μέθοδο διαχωρισμού. Η διεργασία απαιτεί τη ρύθμιση της θερμοκρασίας γύρω στους  $25^{\circ}C$  με  $40^{\circ}C$ , της ταχύτητας περιστροφής, του ρυθμού ροής υγρού και αερίου και του ογκομετρικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού (Yuan κ.ά., 2016).



Εικόνα 7: Τυπικό διάγραμμα διαδικασίας απογύμνωσης αέρα (Ερα, 2020)

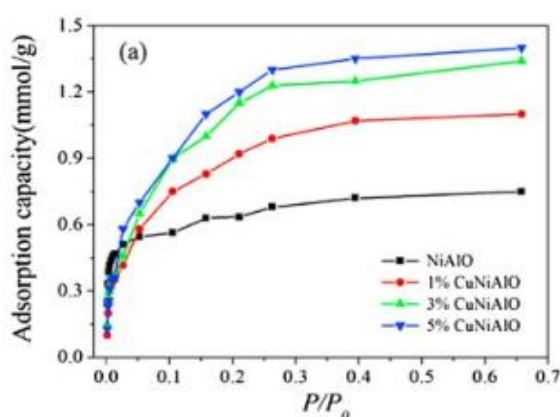
Η ανταλλαγή ιόντων (ιοντοανταλλαγή, ion exchange) βασίζεται στην αλλαγή της χημικής σύνθεσης του νερού μεταβάλλοντας την ισορροπία μεταξύ της προσροφητικής φάσης και της φάσης διαλύματος, προκαλώντας την αντικατάσταση των προσροφημένων κατιόντων από τα νέα κατιόντα που υπάρχουν στο νερό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η επιφάνεια ορυκτών ως ιζήματα ενός υδροφόρου ορίζοντα - ειδικά το κλάσμα αργίλου, των οποίων τα αρνητικά φορτία απορροφούν τα κατιόντα που διαλύονται στο νερό. Αυτή η διεργασία έχει ως σκοπό την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (μεταλλικών κατιόντων) και της διαλυμένης οργανικής ύλης από τα στραγγίσματα (Carol κ.ά., 2012).

### 1.6 Διαδικασία προσρόφησης

Η ικανότητα κάποιων στερεών να δεσμεύουν και να καθαρίζουν ένα υδατικό διάλυμα από χρώματα ή ένα αέριο από οσμές μελετήθηκε από νωρίς και τα αποτελέσματα βελτιώνονταν με τη χρήση πορώδων στερεών. Επήλθε το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση είναι το αποτέλεσμα των δυνάμεων αλληλεπίδρασης της φυσικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια αυτών των υλικών και των συστατικών που αποκολλώνται από τη συνολική μάζα. Δηλαδή είναι το αντίθετο της απορρόφησης (absorption), που αντί για τη μέτρηση της συσσώρευσης στον κύριο όγκο ενός στερεού ή υγρού, μετράται η συσσώρευση στην επιφάνεια (Thomas κ.ά., 1998).

Με άλλα λόγια η προσρόφηση (adsorption) θεωρείται διεργασία επιφάνειας, γιατί τα διάφορα συστατικά ενός αερίου ή υγρού προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός προσροφητικού στερεού με τη βοήθεια φυσικοχημικών δεσμών. Η ποσότητα του αερίου που θα προσροφηθεί, επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του προσροφητή σε βαθμό που μπορούν να μετρηθούν οι μεταβολές αυτές, όταν αρχίζει η προσρόφηση του αερίου ή υγρού και σχηματίζονται νέοι πυρήνες και τελικά ο μέγιστος αριθμός μορίων αερίου ή υγρού που μπορούν να προσροφηθούν μέχρι ο προσροφητής να φτάσει σε πλήρως κορεσμένη κατάσταση. Αυτές οι παράμετροι βοηθούν στο να περιγραφεί και να προβλεφθεί πώς επηρεάζονται οι φυσικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού (Horn, 1995).

Η απόδοση της προσρόφησης εξαρτάται και από την εφαρμογή πίεσης, η αύξηση της οποίας τείνει να ευνοεί την προσροφητική ικανότητα του υλικού, σύμφωνα με το Διάγραμμα 2, ωστόσο υπάρχει ένα όριο, μετά το οποίο σταματάει να λειτουργεί καταλυτικά.

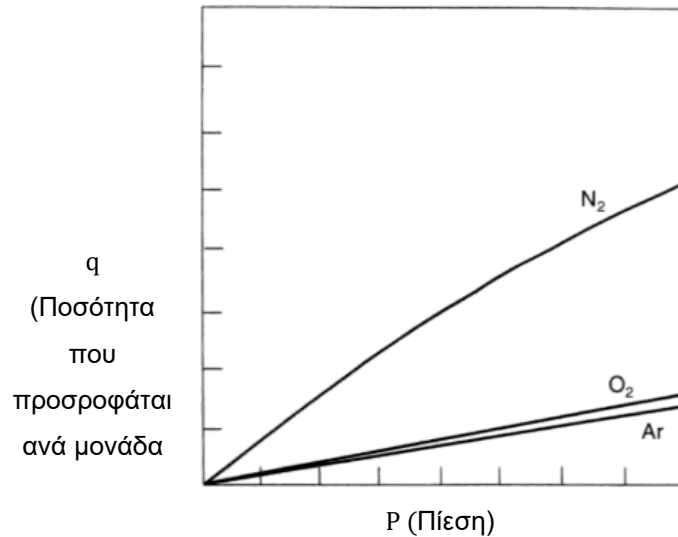


Διάγραμμα 2: Διάγραμμα προσρόφησης ισόθερμων καμπυλών του SO<sub>2</sub> σε ξηραμένα – πυρωμένα δείγματα CuNiAlO στους 47K (Zhao κ.ά., 2018)

Το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας σε κοκκώδη μορφή ή σε σκόνη, ενώ υπάρχει και ένα φυσικό πέτρωμα, ο ζεόλιθος, που οι δυνατότητες του προμηνύουν καλές προοπτικές και η προσροφητική ικανότητά του μπορεί να ενισχυθεί κι άλλο έπειτα από (χημική) ενεργοποίηση. Χρήσιμα σε περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές είναι ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι ή οι συνθετικές ρητίνες (πολυμερή) προσρόφησης που μπορούν να δεσμεύσουν και να αφαιρέσουν βαρέα μέταλλα από το νερό ή άλλα υγρά, βοηθώντας στη μείωση της ρύπανσης.

Ο μηχανισμός πίσω από την προσρόφηση είναι ότι τα βαρέα μέταλλα προσκολλώνται στην επιφάνεια των προσροφητών λόγω δυνάμεων αλληλεπίδρασης, όπως οι δυνάμεις Van der Waals ή οι χημικές αντιδράσεις. Η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος του προσροφητή και του προσροφημένης ουσίας (Διάγραμμα 3), η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και οι συνθήκες του περιβάλλοντος (π.χ., pH, θερμοκρασία).



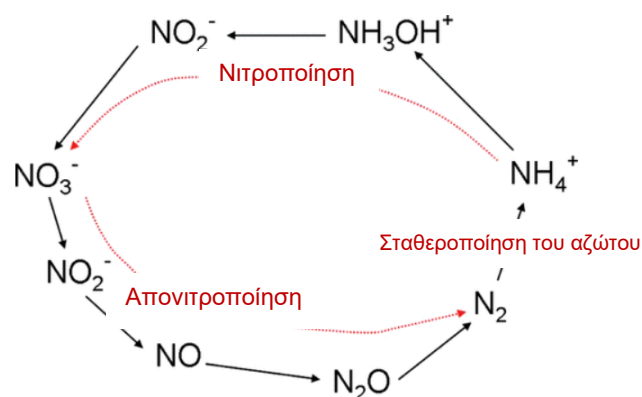


Διάγραμμα 3: Διάγραμμα προσρόφησης ισόθερμων καμπυλών του οξυγόνου, του αζώτου και του αργού από ζεόλιθο στους 20°C (Thomas κ.ά., 1998).

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της αμμωνίας και του φωσφόρου, στοιχεία υπεύθυνα για τον ευτροφισμό, λόγω της παρουσίας του σε βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα που καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες. Η μέθοδος της προσρόφησης με ενεργό άνθρακα είναι αποτελεσματική και για τη δέσμευση ιόντων ασβεστίου ( $\text{Ca}^{+2}$ ), μαγνησίου ( $\text{Mg}^{+2}$ ) και ανθρακικών ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) (Saleh & Hamad, 2020).

### 1.7 Αμμωνιακό άζωτο

Ο κύκλος του αζώτου είναι ένας κύκλος αντιδράσεων και φυσικών διαδικασιών κατά τις οποίες το άζωτο μετακινείται μέσω της ατμόσφαιρας, των οργανισμών, του εδάφους και των υδάτων, συνεπώς περιλαμβάνει διαφορετικές φάσεις, όπου συναντάται το άζωτο σε διαφορετικές μορφές (Εικόνα 8).



Εικόνα 8: Απλοποιημένο διάγραμμα του κύκλου του αζώτου, χωρισμένο στις 3 διαδικασίες: Νιτροποίηση, Απονιτροποίηση και Σταθεροποίηση του αζώτου (Rosca κ.ά., 2009)

Το μοριακό άζωτο  $N_2$  είναι το πιο άφθονο στοιχείο στην ατμόσφαιρα και αντιπροσωπεύει το ~ 78% όλων των ατμοσφαιρικών αερίων. Ωστόσο, χρειάζεται να μετατραπεί είτε με βιολογική διεργασία (μέσω νιτροποιητικών βακτηρίων), είτε με πηγές ενέργειας (μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων) σε ενεργό άζωτο (Nr). Ως ενεργό άζωτο χαρακτηρίζεται κάθε μορφή αζώτου που είναι διαθέσιμη για χρήση από ζωντανούς οργανισμούς και περιλαμβάνει ενώσεις όπως η αμμωνία ( $NH_3$ ), τα νιτρικά ( $NO_3^-$ ), τα νιτρώδη ( $NO_2^-$ ), και οι αζωτούχες ενώσεις που παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. μέσω λιπασμάτων αζώτου). Σε παγκόσμια κλίμακα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι υπεύθυνες για τη μισή συνεισφορά ενεργού αζώτου σε χερσαία και θαλάσσια οικοσυστήματα ετησίως. Οι διαρροές από τη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων, π.χ. αμμωνιακών που μετατρέπονται σε  $NO_3^-$  στα νερά αποστράγγισης από γεωργική γη και στις εκπομπές ιχνών ενώσεων Nr στην ατμόσφαιρα. Η υψηλή συγκέντρωση αζωτούχων ενώσεων που καταλήγει στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, αυξάνει την απαίτηση σε οξυγόνο και συντελεί στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Οι εκπομπές, κυρίως αμμωνίας ( $NH_3$ ) από τη γη μαζί με τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου που σχετίζονται με την καύση ( $NO_x$ ), μεταφέρονται μεταξύ των χωρών και υποβάλλονται σε επεξεργασία στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας δευτερογενείς ρύπους, συμπεριλαμβανομένων του όζοντος και άλλων φωτοχημικών οξειδωτικών και αερολυμάτων, ιδιαίτερα νιτρικό αμμώνιο ( $NH_4NO_3$ ) και θειικό αμμώνιο ( $(NH_4)_2SO_4$ ) (Γιαννής, 2025).

Μέσω της επιφανειακής απορροής (έκπλυσης) και των ποταμών μεταφέρεται  $NO_3$  στα παράκτια ύδατα και στον ωκεανό, τα οποία μαζί με την εισροή στους ωκεανούς από την ατμοσφαιρική εναπόθεση, συνδυάζονται με τη θαλάσσια βιολογική δέσμευση αζώτου και διπλασιάζεται η ωκεάνια επεξεργασία του Nr. Μέρος του θαλάσσιου Nr είναι θαμμένο σε ιζήματα, ενώ το υπόλοιπο απονιτροποιείται πίσω στην ατμόσφαιρα ως  $N_2$  ή  $N_2O$ . Η θαλάσσια επεξεργασία είναι παρόμοιας έκτασης με αυτή στα χερσαία εδάφη και τη βλάστηση, αλλά έχει μεγαλύτερο κλάσμα φυσικής προέλευσης (Fowler κ.ά., 2013).

Το αμμωνιακό άζωτο είναι ανόργανη μορφή ιόντων N που περιέχεται στα δημοτικά λύματα, οικιακά και βιομηχανικά λύματα ή αποσυντίθενται από οργανικές αζωτούχες ενώσεις σε αυτά τα λύματα και απόβλητα. Μπορεί να έχει ιδιαίτερα επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία ζώων και ανθρώπων, ενώ επιφέρει και τεχνικά προβλήματα, αφού αχρηστεύει εξαρτήματα από καουτσούκ των υδραυλικών συστημάτων (Mazloomi & Jalali, 2016a).

Σημαντική παρουσία αμμωνιακού αζώτου υπάρχει και στη βιομηχανία, όπου η αμμωνία χρησιμοποιείται στην παραγωγή διαφόρων χημικών προϊόντων, όπως νιτρικά και αμμωνιακά παραπροϊόντα (π.χ. νιτρικό οξύ), τα οποία είναι σημαντικά για τη βιομηχανία εκρηκτικών, πλαστικών και άλλων χημικών.

Η χημική ένωση του αμμωνιακού αζώτου ( $NH_3-N$ ) είναι ευδιάλυτη στο νερό και, όταν διαλύεται, σχηματίζει αμμωνιακό ιόν ( $NH_4^+$ ), γεγονός που εξηγεί την αυξημένη συγκέντρωση των  $NH_4^+$  στα αστικά λύματα. Το  $NH_3-N$  εντοπίζεται στα στραγγίσματα λόγω της αποσύνθεσης των αμινοξέων και των πρωτεϊνών που περιέχονται στα

οργανικά απορρίμματα, ενώ κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης σχηματίζονται και επιπλέον αμμωνιακά ιόντα. Πλούσια σε αμμωνία είναι επίσης και τα στραγγίσματα γεωργικής γης, λύματα υδατοκαλλιέργειας, χημικά λύματα και στραγγίσματα χωματερής.

Στην επεξεργασία των στραγγισμάτων περιλαμβάνονται συνήθως βιολογικές διεργασίες, όπως νιτροποίηση (π.χ. με βακτήρια), απονιτροποίηση και αναερόβια οξείδωση αμμωνίας για τη μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά, μειώνοντας την τοξικότητά της, και φυσικοχημικές μέθοδοι, όπως η χρήση φίλτρων, η διήθηση, απογύμνωση με αέρα, ιοντοανταλλαγή με ζεόλιθο, προσρόφηση από ενεργό άνθρακα ή άλλες χημικές μέθοδοι (ηλεκτροχημική οξείδωση) που μπορούν να βοηθήσουν στην απομάκρυνση της αμμωνίας από τα στραγγίσματα πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον (Dong κ.ά., 2019a).

### 1.8 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Cronstedt, ο οποίος τους ονόμασε από τις ελληνικές λέξεις *zein* και *lithos* (λίθος), που σημαίνει "πέτρες που βράζουν" – Ένα λογοπαίγνιο στην ουσία, για το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους να αφρίζουν όταν θερμαίνονται στον καυστήρα του ορυκτολόγου, διαδικασία που ακολουθούν για να εξετάσουν τις ιδιότητες των μετάλλων και των ορυκτών. Έκτοτε, περίπου 50 φυσικά είδη έχουν αναγνωρισθεί και τουλάχιστον 150 είδη που έχουν συντεθεί στο εργαστήριο, μεταξύ των οποίων τα πιο κοινά είναι ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορδενίτης, ο χαβαζίτης, ο εριονίτης, ο ευερίτης, ο φουρόξινος και ο αναλκίτης. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι κατά πολύ ακριβότερα υλικά από τους φυσικούς, έχουν ειδικά πεδία εφαρμογών, όπως μοριακά κόσκινα και ηλεκτρονικά, ειδικές μεμβράνες και πολυμερή.

Ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορδενίτης έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς (Ming & Mumpton, 2018) και είναι από τις κύριες μορφές ζεολίθου που απαντώνται στον Ελλαδικό χώρο. Σε 68 θέσεις φυσικών ζεολίθων στην Ελλάδα, απαντούν 7 είδη ζεολίθων, κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, σπιλβίτης, φιλλιππίτης και χαβαζίτης. Ζεολιθικός τόφος είναι το πέτρωμα που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη φυσικών ζεολίθων (Filippidis & Tsirambides, 2015, Πίνακας 5).

Πίνακας 5: Ζεόλιθοι – Ζεολιθικοί Τόφοι της Ελλάδας (Filippidis & Tsirambides, 2015)

		Αριθμός θέσεων			
Νομός-Νήσος	Με	Φτωχής-	Υψηλής	Πολύ	Συνολικ.
	Ινώδη	Χαμηλής-	Ποιότητας	Υψηλής	ά
	Ζεόλιθ	Μέτριας	(77%,	Ποιότητας	
	ο	Ποιότητας	78%)	(89%)	
		(≤75%)			
Σάμος	2	7	-	-	9

<b>Κυκλάδων (Πολύαιγος, Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη)</b>	7	2	-	-	9
<b>Ζάκυνθος, σε πορσελανίτη</b>	-	1	-	-	1
<b>Λευκάδα, σε πορσελανίτη</b>	-	1	-	-	1
<b>Κιλκίς (σε φλέβες)</b>	-	1	-	-	1
<b>Ροδόπης (1 θέση σε φλέβες)</b>	7	2	-	-	9
<b>Έβρου (σε φλέβες στη Σαμοθράκη)</b>	15	20	2	1	38
<b>Σύνολο</b>	31	34	2	1	68
<b>Ποσοστιαίο</b>	46%	50%	3%	1%	

Φυσικά αποθέματα σε ζεόλιθο βρίσκονται παγκοσμίως, σε Κίνα και Ιαπωνία, Ρωσία, Τουρκία, στο Μεξικό και στις ΗΠΑ, αλλά και στην Ελλάδα, σε βόρεια τμήματά της, στην Κοζάνη, στην Δράμα, στις Σέρρες, στην Ροδόπη, στην Σαμοθράκη και σε νησιά του Αιγαίου πελάγους, όπως Μήλος, Σάμος, Σαντορίνη, όντας ηφαιστειογενείς περιοχές. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα είναι από τις πρωτεύουσες συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό ζεόλιθου. Τα ηφαιστειακά πετρώματα και η τέφρα που εκτοξεύονται στις εκρήξεις προάγουν το κατάλληλο περιβάλλον για την δημιουργία του. Η επαφή της ηφαιστειακής τέφρας με το νερό από την υψηλή υγρασία και την παρουσία, γενικότερα, του νερού ευνοεί τις χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό ζεόλιθου. Επομένως, οι γεωλογικές συνθήκες και οι φυσικές συνθήκες διάβρωσης, όπως ρήγματα ή περιοχές με έντονη υδρολογική δραστηριότητα, συνεισφέρουν στα φυσικά αποθέματα.

Αυτά τα ορυκτά είναι ικανά να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα και αμέταλλα, έπειτα από την επιφανειακή τους τροποποίηση προκειμένου να αποκτήσουν την ικανότητα δέσμευσης διαφόρων ανιόντων.

Η θερμική τους ανεκτικότητα ποικίλει, οι περισσότεροι ζεόλιθοι μπορούν να υποστούν αφυδάτωση (ξήρανση ή πύρωση) χωρίς σημαντική αλλοίωση της κρυσταλλικής τους δομή και στη συνέχεια να επανυδατωθούν, ωστόσο υπάρχει μια κατηγοριοποίηση στον τρόπο που αντιδρούν στη διαδικασία της ξήρανσης:

- αναστρέψιμη αφυδάτωση που συνοδεύεται, σε ορισμένες περιπτώσεις, με αναδιάταξη των κατιόντων εκτός πλαισίου και των υπολειπόμενων μορίων νερού, με μικρή ή καθόλου τροποποίηση του πλαισίου ή του όγκου μονάδας-κυττάρου.

- ii. πλήρης ή σχεδόν πλήρης αναστρέψιμη αφυδάτωση που συνοδεύεται από μεγάλη παραμόρφωση του πλαισίου και σημαντική μείωση του όγκου μονάδας-κυψέλης, και
- iii. αναστρέψιμη αφυδάτωση σε χαμηλή θερμοκρασία, που συνήθως συνοδεύεται από μεγάλες τροποποιήσεις στο πλαίσιο, ακολουθούμενες από μη αναστρέψιμες αλλαγές λόγω θραύσης του T-O-T (τετραεδρικό κατιόν-οξυγόνο-τετραεδρικό κατιόν, π.χ. Οι δεσμοί Al-O-Si) πριν από την πλήρη αφυδάτωση. Ένας δομικός τύπος ζεόλιθου μπορεί να αντιστοιχεί σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τη φύση του τετραεδρικού πλαισίου, τη φόρτιση στο πλαίσιο, την αναλογία Al-Si στο πλαίσιο, και το ποσό και τον τύπο κατιόντων εκτός πλαισίου (Bish & Carey, 2001, Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Τύποι ζεόλιθων ταξινομημένοι ανάλογα τη θερμική τους σταθερότητα (Bish & Carey, 2001)

Κατηγορία - 1	Κατηγορία - 2	Κατηγορία - 3
Χαμπαζίτης	Ca/Na-κλινοπτιλόλιθος	Heulandite
Μορδενίτης	Natrolite	Barrerite
Αναλκίμη	Μεσολίτης	Στιλμπίτη
Εριωνίτης	Scolecite	Στέλλερίτης
K-κλινοπτιλόλιθος	Gismondine	Phillipsite
	Λαυμοντίτης	Harmotome
	Γιουγκαβαραλίτης	Thomsonite
		Εδιγκτονίτης
		Γοναρδίτης

Σύμφωνα με τον (Cruciani, 2006a) έχουν περιγραφεί τρεις πιθανοί τύποι θερμικής συμπεριφοράς ανάλογα με τη θερμοκρασία και όχι τον τύπο ζεόλιθου:

- Τύπος I: μικρή συστολή του πλαισίου για  $T < 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  και αναστρέψιμη αφυδάτωση, μη αναστρέψιμες δομικές αλλαγές στην περιοχή  $T\ 230\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$  και παρεμπόδιση επανυδάτωσης και κατάρρευση δομής για θέρμανση σε  $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- Τύπος II: μικρή συστολή του πλαισίου για  $T < 280\text{ }^{\circ}\text{C}$  και αναστρέψιμη αφυδάτωση, μη αναστρέψιμες δομικές αλλαγές στην περιοχή  $T\ 280\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  και παρεμπόδιση της επανυδάτωσης και κατάρρευση δομής για θέρμανση σε  $T > 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , και
- Τύπος III: συνεχής αναστρέψιμη αφυδάτωση με πολύ μικρή δομική συστολή και πλαίσιο που δεν καταστρέφεται με θέρμανση έως  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 1.8.1 Δομή ζεόλιθου

Ο ζεόλιθος είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών που περιέχει νερό. Είναι πορώδη κρυσταλλικά άλατα που αποτελούνται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  ενωμένα μεταξύ τους μέσω των κοινών ατόμων οξυγόνου, δημιουργώντας μια σταθερή τρισδιάστατη δομή «κηρήθρας». Λόγω της δομής τους χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Οι κοιλότητες (κελιά) περιέχονται στο κρυσταλλικό αργιλοπυριτικό πλαίσιο ενός ζεόλιθου και συνδέονται με κενά (πόρους) μεγέθους 0,3

– 0,8nm, τα οποία είναι στην ουσία αρνητικά φορτισμένες θέσεις, όπου να συγκρατούν θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) από το προσροφητικό υλικό, όπως το  $\text{NH}_4^+$ , ενώ συμμετέχουν και μόρια νερού λανθάνουσας φάσης. Στον κύκλο του αζώτου, το  $\text{NH}_3$  μπορεί να αντιδράσει με το νερό, σχηματίζοντας  $\text{NH}_4^+$  και υδροξείδιο ( $\text{OH}^-$ ) και αυτά τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$  μπορούν να προσροφηθούν από το ζεόλιθο μέσω διαδικασίας ιοντικής ανταλλαγής (Thomas κ.ά., 1998).

Ο ζεόλιθος περιέχει κατιόντα (όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) στην επιφάνειά του. Όταν το  $\text{NH}_4^+$  έρθει σε επαφή με τον ζεόλιθο, ο ζεόλιθος μπορεί να "ανταλλάξει" αυτά τα κατιόντα με το αμμωνιακό ιόν, προσροφώντας το. Αυτό σημαίνει ότι το  $\text{NH}_4^+$  παραμένει δεσμευμένο στους πόρους του ζεόλιθου και δεν απελευθερώνεται στο περιβάλλον.

Ταυτόχρονα, σε μικρότερη κλίμακα πραγματοποιείται και φυσική προσρόφηση από τους πόρους, μορίων  $\text{NH}_3$  ή ιόντων  $\text{NH}_4^+$  λόγω της μεγάλης επιφάνειας του ζεόλιθου και της ικανότητας του να δεσμεύει ουσίες στην επιφάνειά του και στους πόρους του.

### 1.8.2 Χρήσεις ζεόλιθου

Η εκτεταμένη χρήση του ζεόλιθου για την απομάκρυνση του  $\text{NH}_4^+$  από τα λύματα ως μια χαμηλού κόστους και αποτελεσματική μέθοδος, φέρνει στο προσκήνιο διάφορους τρόπους αύξησης της αποτελεσματικότητάς του. Σε συνθήκες με χαμηλές συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4^+$  ο (τεχνητός) ζεόλιθος καταφέρνει σημαντική απομάκρυνση μετά την επεξεργασία του με αλάτι (χημική ενεργοποίηση) (Wu κ.ά., 2006).

Άλλοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψιν είναι το pH, η θερμοκρασία, το μέγεθος των σωματιδίων, η αρχική συγκέντρωση αμμωνίου, ο χρόνος επαφής και η δοσολογία του προσροφητή, διότι έχουν ουσιαστικές επιδράσεις στην προσρόφηση του  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  (Dong κ.ά., 2019a).

Η προσρόφηση από φυσικό ζεόλιθο γίνεται βέλτιστη για τιμή pH ίση με 7, αλλά και γύρω από αυτήν, μεταξύ 5 και 8. Σε συνθήκες με pH πάνω από 8, το  $\text{NH}_4^+$  μετατρέπεται σε αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και μπλοκάρει η ιοντοανταλλαγή, ενώ σε όξινες συνθήκες, δηλαδή ο αυξημένος αριθμός ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα και τα ιόντα αζώτου ανταγωνίζονται για θέσεις ανταλλαγής στο ζεόλιθο. Επίσης, χαμηλά pH ενδέχεται να επηρεάσουν δυσμενώς τη δομή του ορυκτού (Mazloomi & Jalali, 2016b). Η διαδικασία της προσρόφησης του  $\text{NH}_4^+$  είναι μια εξώθερμη αντίδραση, επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να λειτουργήσει καταλυτικά στο ρυθμό προσρόφησης μέχρι η αντίδραση να φτάσει σε ισορροπία. Ωστόσο υπάρχει ένα σημείο καμπής, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της ικανότητας προσρόφησης, όταν η αντίδραση έχει πλέον φτάσει σε ισορροπία (Dong κ.ά., 2019a).

Η επιλογή μικρού μεγέθους σωματιδίων ζεόλιθου (με τη χρήση κόσκινων) ενισχύει την προσρόφηση, διότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που ευνοεί την προσρόφηση του  $\text{NH}_4^+$  (Διονυσίου, 2010).

Ο χρόνος επαφής μπορεί επίσης να έχει σημαντική επίδραση στην προσρόφηση  $\text{NH}_4^+$ , ο χρόνος, δηλαδή που παραμένει ο ζεόλιθος σε ένα διάλυμα αμμωνίας. Ο ρυθμός

προσρόφησης έχει έντονη αυξητική πορεία στην αρχή, ενώ φθίνει στη συνέχεια. Αρχικά τείνουν να καλυφθούν γρήγορα οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, όταν και η συγκέντρωση αμμωνίου είναι υψηλή στην αρχή, προκαλώντας υψηλό ρυθμό προσρόφησης (Dong κ.ά., 2019a).

Περίπου το 70% της τελικής πρόσληψης  $\text{NH}_4^+$  ολοκληρώνεται μέσα σε 10-15 λεπτά. Αυτό προκαλείται από τη γρήγορη διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια και στη συνέχεια ακολουθούμενη από γρήγορη διάχυση πόρων στην ενδοσωματιδιακή μήτρα για να επιτευχθεί ισορροπία. Η επακόλουθη μείωση στις θέσεις προσρόφησης οδηγεί σε μειωμένη ικανότητα προσρόφησης και μετά από μισή ώρα που το σύστημα έχει φτάσει σε ισορροπία, ο ρυθμός απομάκρυνσης γίνεται αργός με την αύξηση του χρόνου επαφής (Karadag κ.ά., 2006a).

Η συγκέντρωση (δοσολογία) του προσροφητικού έχει ανάλογη συμπεριφορά με το χρόνο επαφής. Η αύξηση στη δόση του προσροφητικού έχει θετική επίδραση στο ρυθμό προσρόφησης, έως ότου φτάσει σε ένα σημείο κορεσμού, όπου παρατηρείται μια αλληλεπίδραση (συσσωμάτωση) ανάμεσα στα σωματίδια, που επιβραδύνουν ή και σταματούν τη διεργασία (Dong κ.ά., 2019a).

Πολλές μελέτες που έχουν διεξαχθεί για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών προσρόφησης της αμμωνίας στα λύματα καταφέρνουν 97% αφαίρεση αμμωνίου με φυσικούς ζεόλιθους στις πιο κατάλληλες συνθήκες: pH 5, θερμοκρασία 25°C, χρόνος επαφής 8 ώρες, αρχική συγκέντρωση αμμωνίου 50 mg L<sup>-1</sup> και προσθήκη ζεόλιθου 1g ανά 100mL. Ωστόσο, αποτελεσματική προσρόφηση επιτυγχάνεται και σε μικρότερο χρόνο επαφής στα 30 λεπτά, που καθιστά τη μέθοδο και ιδιαίτερα σύντομη (Mazloomi & Jalali, 2016a).

Διάφορα είδη ζεόλιθων βρίσκουν εφαρμογή και σε άλλους βασικούς τομείς, όπως στον κατασκευαστικό τομέα. Ο φυσικός ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναμειγμένο υλικό για να λύσει το πρόβλημα σταθερότητας του τσιμέντου, όσο ακόμα είναι σε υγρή μορφή, και γενικά ως πρόσμειξη στο σκυρόδεμα για να αποτρέψει την αιμορραγία, το διαχωρισμό και την αποκόλληση του νωπού σκυροδέματος, έτσι ώστε να διευκολύνει τη διαδικασία άντλησης, να μειώσει τη διαπερατότητα του σκληρυμένου σκυροδέματος, να ενισχύσει την ανθεκτικότητα, ιδίως την αντίσταση στην αντίδραση αλκαλικών αδρανών, να αυξήσει την αντοχή του σκυροδέματος και να ελαχιστοποιήσει τη ρωγμή που προκαλείται από αυτοσυρρίκνωση σε σκυρόδεμα υψηλής απόδοσης (N. Q. Feng & Peng, 2005).

Στην ιατροφαρμακευτική χρησιμοποιείται σε προϊόντα καθαρισμού του δέρματος και σε φαρμακευτικά σκευάσματα αποτοξίνωσης του οργανισμού, στην βιομηχανία ως χημικές καταλύτες αντιδράσεων, στη γεωργία και την κτηνοτροφία που χρησιμοποιούνται ως φορείς θρεπτικών συστατικών για τα κτηνοτροφικά ζώα και τα φυτά, και ταυτόχρονα απορροφά και εξουδετερώνει των αμμωνιακών αερίων που παράγονται από τα ζώα.

Προσροφητικά και καταλύτες για περιβαλλοντικές εφαρμογές πρέπει να αντέχουν οξειδία του θείου ( $\text{SO}_2$  είναι η κύρια ένωση θείου στα καυσαέρια) και αζώτου ( $\text{NO}_x$ ).

Δεδομένου ότι οι περισσότεροι ζεόλιθοι είναι ευαίσθητοι στα οξέα, οι εφαρμογές τους είναι περιορισμένες. Αλλά οι πλούσιοι σε πυρίτιο ζεόλιθοι όπως ο κλινοπτιλόλιθος, μπορούν να υποβληθούν σε άμεση επεξεργασία με κατάλληλα αντιδραστήρια (π.χ. οξέα, χηλικοί παράγοντες, άλατα) για να αυξηθεί η ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού (Chemical Modification Effect on the Sorption Capacities of Natural Clinoptilolite - Kurama - 2002 - Chemical Engineering & Technology - Wiley Online Library, 2002) ή με την παρουσία υδρατμών (Kirschhock κ.ά., 2004).

Επίσης ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό νερού (Akkoca κ.ά., 2013), για την απορρύπανση του πόσιμου νερού από τοξικές συγκεντρώσεις χρωμίου (Campos κ.ά., 2007), σε υδατοκαλλιέργειες για τον καθαρισμό νερού από βαρέα μέταλλα, οργανικούς ρύπους και άλλες ακαθαρσίες, και για την αποκατάσταση του εδάφους που έχει ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία και τον περιορισμό της διασποράς ραδιενεργών υλικών σε υδάτινα αποθέματα και ατμόσφαιρα, όπως στην περίπτωση του πυρηνικού ατυχήματος στο Τσερνόμπιλ το 1986.

Συνολικά, ο ζεόλιθος είναι ένα πολύτιμο ορυκτό λόγω των μοναδικών χημικών και φυσικών του χαρακτηριστικών, τα οποία τον καθιστούν χρήσιμο σε πολλούς τομείς της σύγχρονης βιομηχανίας και της περιβαλλοντικής διαχείρισης.

### 1.8.3 Κόστος ζεόλιθου

Η τιμή των φυσικών ζεόλιθων εξαρτάται από τη χώρα προέλευσης, το κοίτασμα, τη σύνθεση, την κοκκομετρία και την εξέλιξη της αγοράς, η οποία έχει ένα σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR = compound annual growth rate) στα 3,7% (Behin κ.ά., 2019). Ανάλογα με την ποσότητα ή τη χρήση που προορίζεται ο ζεόλιθος, κυμαίνεται και το κόστος απόκτησής του. Στον ιατροφαρμακευτικό κλάδο της Ελλάδας, 1kg ζεόλιθου κοστίζει 2-3€ ανά κιλό, ενώ σε μεγαλύτερες ποσότητες, όπως για γεωργική ή βιομηχανική χρήση, η τιμή του διαμορφώνεται στα 50 - 150€ ανά τόνο. σ

Οι διαφοροποιήσεις στο κόστος που παρατηρούνται ανάλογα την κοκκομετρία του, είναι για παράδειγμα, η τιμή της σκόνης κλινοπτιλόλιθου από 1,04 €/kg έως και 22 €/kg εάν χρειάζεται λεπτότερη σκόνη (μέγεθος σωματιδίων περίπου 200 μm)(Grifasi κ.ά., 2024b), αλλά και ανάλογα την προέλευσή του, π.χ. Ελληνικός (Θράκιος) ή Σλοβακίας (Zeolife.gr, 2025). Στην παγκόσμια αγορά, η τιμή του ζεόλιθου διαμορφώνεται στα \$50 – 100/Tn και φτάνει μέχρι 200\$ στην περίπτωση του κλινοπτιλόλιθου (Grifasi κ.ά., 2024b).

Καθοριστικός παράγοντας στην τιμή, είναι και η δομική σύσταση του ζεόλιθου, είτε φυσικού είτε τεχνητού, αφού στην αγορά έχουν προστεθεί φθηνότερα μείγματα (Trigueiro κ.ά., 2002). Το κόστος των φυσικών ζεόλιθων που περιέχουν ένα τεράστιο ποσοστό κλινοπτιλόλιθου (περίπου 71%) έχει υπολογιστεί σε περίπου 200–400 €/τόνο, ένας συνθετικός ζεόλιθος Α κυμαίνεται από 500 έως 600\$/τόνο (Inglezakis & Zorpas, 2012), ο ζεόλιθος 13X έχει κόστος 2000–3000 €/τόνο (Grifasi κ.ά., 2024b), ενώ ο zeolite-Y που χρησιμοποιείται για φυσικοχημικές διεργασίες μπορεί να βρεθεί στην παγκόσμια αγορά στα 11\$/kg, του οποίου το κόστος απόκτησης από μια πρώτη



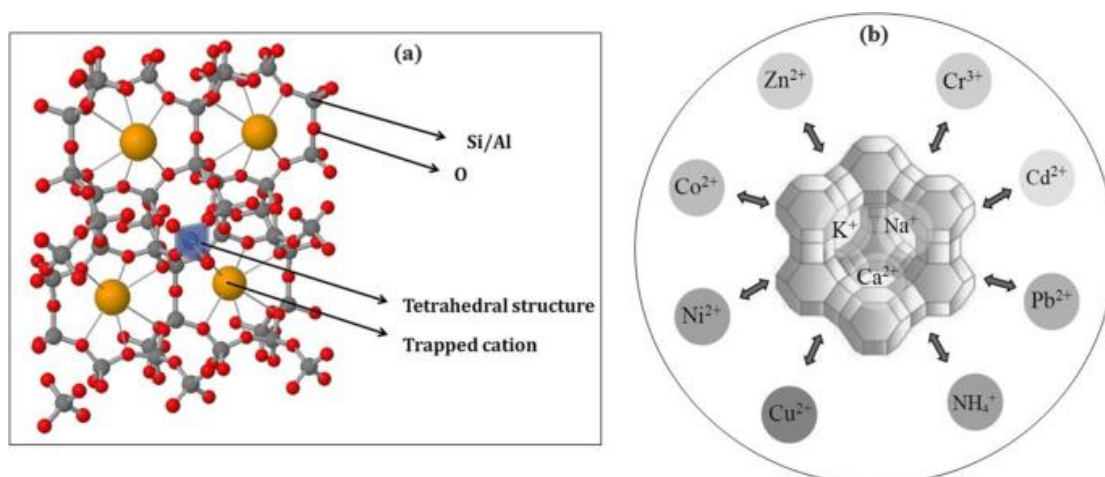
ύλη και παραγωγής του σε ένα εργαστήριο μπορεί να μειωθεί στα 4,35\$/kg, που είναι σημαντικά μικρότερο και περιλαμβάνει τις χημικές ουσίες, το νερό και την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώθηκε για το batch (Olusola Oke κ.ά., 2024). Ωστόσο, οι φυσικοί ζεολιθικοί τάφοι με υψηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο μπορεί να κοστίσουν περίπου 200-400 €/τόνο, ενώ οι συνθετικοί ζεόλιθοι σε μορφή κοκκοποιημένων και τυποποιημένων προϊόντων κοστίζουν 2000-4000€/tn (Jänchen J. κ.ά., 2015).

Για την απομάκρυνση  $\text{NH}_4^+$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα ορυκτά, όπως ο αταπουλγίτης ή παλιγορσκίτης και ο μπεντονίτης. Η τιμή για τους περισσότερους μπεντονίτες είναι πολύ χαμηλή και κυμαίνεται από \$35 έως \$110 ανά τόνο, για τους λευκούς, ανάλογα την καθαρότητα οι τιμές είναι πιο υψηλές μεταξύ 200\$ και 1500\$ ανά τόνο, και για τους παλιγορσκίτες οι τιμές ανά τόνο κυμαίνονται από 90\$ έως και 800\$ (Haydn Murray, 2002).

Άλλοι τύποι προσροφητικών με μεγαλύτερο κόστος σύνθεσης και συνεπώς χρήσης, είναι μέταλλα με χρήση διαφόρων πολυμερών υλικών τροποποιημένων με χιτοζάνη που κυμαίνονται από 6€ έως και 22€ ανά γραμμάριο (Gkika κ.ά., 2019) και βιομηχανικά υποπροϊόντα, όπως η κόκκινη λάσπη με μέσο κόστος επεξεργασίας στην Κίνα, την Ινδία, την Αυστραλία και τη Βραζιλία τα 15\$/τόνο (L. Feng κ.ά., 2023).

#### 1.8.4 Κλινοπτιλόλιθος

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένας από τους πιο μελετημένους ζεόλιθους μετά το 1950. Όλοι οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από μία τρισδιάστατη ανιοντική δομή με τέσσερις συνδέσεις, γνωστή ως «δομή πλαισίου», η οποία αποτελείται από πολλά γωνιακά τετράεδρα  $\text{TO}_4$ , όπου το T αντιπροσωπεύει οποιοδήποτε τετραεδρικό κατιόν είναι διαθέσιμο να σχηματίσει έναν συντονιστικό δεσμό (Grifasi κ.ά., 2024a). Είναι ένα κρυσταλλικό ένυδρο αργιλοπυριτικό άλας με δομή πλαισίου που αποτελείται από τετράεδρα  $\text{AlO}_4$  και  $\text{SiO}_4$ , κανάλια και κοιλότητες. Η ισόμορφη υποκατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  από το  $\text{Al}^{3+}$  σε αναλογία  $\text{Si}/\text{Al} \approx 4\text{-}5.3$ , προκαλεί αρνητικό φορτίο το οποίο αντισταθμίζεται από ανταλλάξιμα κατιόντα όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  (Erdoğan & Ülkü, 2011), όπως εξηγείται στην Εικόνα 9 με τη χημική δομή του κλινοπτιλόλιθου και τις ανταλλαγές κατιόντων μέσα σε αυτή. Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος έχει τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή και ο θεωρητικός τύπος κελιών μονάδας του δίνεται ως  $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ή  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (Haggerty & Bowman, 1994). Είναι ένας ζεόλιθος πλούσιος σε πυρίτιο και έχει χαμηλότερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων από ορισμένους άλλους ζεόλιθους και μικρότερη από πολλών συνθετικών ιονανταλλακτικής ρητίνης, αλλά γενικά παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα σε ιόντα  $\text{NH}_4^+$  (Weatherley & Miladinovic, 2004), έχει χαμηλότερο κόστος από άλλους λόγω της φυσικής του αφθονίας, ειδικά σε ηφαιστειογενείς περιοχές, όπως η Ελλάδα, και καλύτερη αντοχή (Park κ.ά., 2002). Πιο συγκεκριμένα, ακόμα και μετά την επαναχρησιμοποίησή του για αρκετές φορές, η απόδοσή του πέφτει κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό (~10%) (Baykal & Guven, 1997), (Chmielewská-Horváthová κ.ά., 1992). Είναι πολύ σταθερό στην αφυδάτωση και η θερμική του σταθερότητα (600-800°C) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από άλλων φυσικών ζεόλιθων με παρόμοια δομή (Ji κ.ά., 2007).



Εικόνα 9: (α) Η τετράεδρη δομή του κλινοπτιλόλιθου ζεόλιθου (Mondal κ.ά., 2021),  
 (β) Συμβολική αναπαράσταση της αντίδρασης ανταλλαγής κατιόντων μεταξύ κινητών κατιόντων που βρίσκονται εντός των πόρων του ζεόλιθου και βαρέων μετάλλων, καθώς και άλλων θετικά φορτισμένων ιόντων (Behin κ.ά., 2019)

Η εναλλακτική ικανότητα κατιόντων ή ιδιότητα CEC (Cation Exchange Capacity) του κλινοπτιλόλιθου είναι 200 cmol/kg. Μελέτες πολλαπλών συστατικών έχουν αποκαλύψει την εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για το αμμώνιο έναντι άλλων κατιόντων, με βάση την αλληλουχία επιλεκτικότητας  $K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+}$ , η ταξινόμηση της οποίας μπορεί να βρεθεί και με κάποιες προσθήκες και διαφοροποιήσεις. Έχουν εξακριβωθεί οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για  $NH_4^+$  στα λύματα. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι μικρές ποσότητες  $Ca^{2+}$  στα απόβλητα έχουν επιβλαβή επίδραση στην επιλεκτικότητα ως προς την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων αμμωνίου (Hankins κ.ά., 2005), ενώ σύμφωνα με (Dong κ.ά., 2017), η CEC είναι ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την απομάκρυνση  $NH_3-N$  στα λύματα, συσχετίζοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες στα διάφορα τροποποιημένα δείγματα κλινοπτιλόλιθου και στο ρυθμό απομάκρυνσης  $NH_3-N$ . Η ιδιότητα CEC του κλινοπτιλόλιθου για τα  $NH_4^+$  είναι πολύ μεγαλύτερη μεταξύ άλλων προσροφητικών υλικών, όπως ο βιο-άνθρακας (biochar) που παράγεται από φλοιούς καλαμποκιού και βελανιδιάς και είναι ένα σταθερό, πλούσιο σε άνθρακα υλικό που προκύπτει από την πυρόλυση οργανικής ύλης ή από φλοιό πεύκου (pine bark biochar) (Hina et al., 2015), και του ενεργού άνθρακα (Halim et al., 2010), (Yu et al., 2019).

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης αμμωνίου σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο έχει μελετηθεί σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $NH_3-N$  από 25–150 mg/L. Σε αυτή την περιοχή τιμών η ικανότητα ανταλλαγής αμμωνίου αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης και αυτό είναι αποτέλεσμα της αύξησης της κινητήριας δύναμης. Ο ρυθμός προσρόφησης προς την επιφάνεια πρέπει να είναι ανάλογος της κινητήριας δύναμης επί μια επιφάνεια, όπου κινητήρια δύναμη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος και η περιοχή είναι η ποσότητα της διαθέσιμης επιφάνειας. Για χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση, ο χρόνος ισορροπίας ήταν μεγαλύτερος από αυτόν

σε υψηλότερη συγκέντρωση, λόγω του υψηλότερου ανταγωνισμού για ενεργές θέσεις. Αυτό είναι σύμφωνο με το γεγονός ότι η επιφάνεια ανταλλαγής ιόντων γίνεται όλο και πιο κορεσμένη με ιόντα αμμωνίου Karadag κ.ά., 2006b).

Έρευνες για τη δυνατότητα του φυσικού κλινοπτιλόλιθου να απομακρύνει την αμμωνία από τα στραγγίσματα έδειξαν ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ήταν περίπου  $1,74 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ . Επιπλέον, η ικανότητα απομάκρυνσης αμμωνίου αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης αμμωνίας και με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του κλινοπτιλόλιθου: όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα αφαίρεσης αμμωνίου. Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου, όπως η χαμηλή τιμή, η αφθονία στη φύση και η καλή σταθερότητα (Dong κ.ά., 2019b).

#### 1.8.5 Ενεργοποίηση Ζεόλιθου (Κλινοπτιλόλιθου)

Οι φυσικοί κλινοπτιλόλιθοι έχουν προτιμηθεί ως πολλά υποσχόμενοι καταλύτες και υλικά προσρόφησης λόγω του χαμηλού κόστους και των σημαντικών ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, παλεύουν με τις κατιονικές φάσεις και τις ακαθαρσίες τους, αποδυναμώνοντας τη φυσικοχημική δομή. Η κύρια προσέγγιση είναι η βελτίωση των χαρακτηριστικών των κλινοπτιλόλιθων με την εφαρμογή θεραπειών (Ateş, 2022). Η δομή μπορεί να υποστεί τις ακόλουθες αλλαγές: (i) μείωση του όγκου των κυττάρων μέσω της εξάλειψης του νερού ή των οργανικών μορίων (διεργασίες αφυδάτωσης και πύρωσης). (ii) μετασχηματισμοί φάσης αναδόμησης ή μετατόπισης, (iii) θραύση και σχηματισμός δεσμών, (iv) αρνητική θερμική διαστολή, (v) μερική δομική ανάλυση και (vi) δομική κατάρρευση (αμορφοποίηση ή ανακρυστάλλωση). Η θερμική συμπεριφορά των ζεόλιθων ελέγχεται από την αναλογία Si:Al, από την τοπολογία πλαισίου, το ιοντικό δυναμικό, το μέγεθος των ανταλλάξιμων κατιόντων, και τον αριθμό, τη φύση και το συντονισμό των κατιόντων εκτός πλαισίου (Cadar κ.ά., 2020).

Ο ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος έχει προταθεί να χρησιμοποιείται για την επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν οργανικές ακαθαρσίες. Οι χημικές και θερμικές επεξεργασίες είναι οι πιο χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την τροποποίηση των χαρακτηριστικών του ζεόλιθου ελέγχοντας τις δομικές και μορφολογικές του ιδιότητες (Muscarella κ.ά., 2021). Ωστόσο, πρέπει να γίνονται με προσοχή και σταδιακά, γιατί ο κλινοπτιλόλιθος είναι ευαίσθητος στις αλλαγές θερμοκρασίας, υγρασίας ή άλλων περιβαλλοντικών παραμέτρων, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές ή αλλοιώσεις στη δομή του. Οι ξαφνικές μεταβολές, όπως οι απότομες αλλαγές θερμοκρασίας ή πίεσης, μπορεί να προκαλέσουν την καταστροφή ή αποσύνθεση του υλικού.

Στη διαδικασία της θερμικής ενεργοποίησης που μπορεί να γίνει χρήσιμη σε μια διαδικασία διήθησης, τα ελεύθερα κατιόντα μεταναστεύουν σε δυσπρόσιτες περιοχές του πλαισίου του ζεόλιθου και αυτό επιτρέπει την αύξηση του μεγέθους των καναλιών. Αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να αποδοθεί στη θερμική ενεργοποίηση που περιλαμβάνει τη διάχυση ανταλλάξιμων κατιόντων στα εσωτερικά κανάλια της δομής του ζεόλιθου. Αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από την ανάπτυξη του κρυσταλλικού

εσωτερικού του ορυκτού και την ενισχυμένη ικανότητα απορρόφησης μορίων νερού. Ωστόσο, η θερμική ενεργοποίηση είναι μια αναστρέψιμη διαδικασία. Ο ενεργοποιημένος ζεόλιθος αναπαράγει γρήγορα την αρχική του δομή χάνοντας βελτιωμένες ιδιότητες προσρόφησης που αποκτήθηκαν. Οι θερμοκρασίες από 400 έως 550°C είναι οι πιο αποτελεσματικές για την ενεργοποίησή του και είναι αρκετές για να προκαλέσουν την απομάκρυνση της υγρασίας που βρίσκεται στο υλικό χωρίς να προκαλέσουν υπερβολική αποσύνθεση ή καταστροφή της δομής του, καθώς και να διατηρήσουν την πορώδη φύση του για τη βελτίωση της απορροφητικής ικανότητας (Cruciani, 2006b).

Η χημική επεξεργασία παρέχει μη αναστρέψιμες αλλαγές στη δομή του ζεόλιθου, προκαλεί την αποσύνθεση των δειγμάτων για να ληφθεί η μονοκατιονική μορφή Na<sup>+</sup> και η μονοκατιονική μορφή H<sup>+</sup>, αντίστοιχα (Pora κ.ά., 2017). Τα χημικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του κλινοπτιλόλιθου μπορεί να είναι όξινα διαλύματα, όπως το υδροχλωρικό οξύ (HCl), τα οποία μπορούν να διαλύσουν συγκεκριμένα μεταλλικά οξείδια ή να προάγουν την ανταλλαγή ιόντων και την ανάπτυξη νέων ενεργών επιφανειών στο υλικό, αλκαλικά διαλύματα, όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), τα οποία μπορούν να προκαλέσουν την απορρόφηση και την αλληλεπίδραση με αρνητικά φορτισμένα ιόντα ή να αυξήσουν την πορώδη δομή του ζεόλιθου (Muscarella κ.ά., 2021), (Lin κ.ά., 2013), και τα διαλύματα άλατος, όπως το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το χλωριούχο κάλιο (KCl) ή το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl<sub>2</sub>), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν την ανταλλαγή ιόντων και να τροποποιήσουν τις ιδιότητες του ζεόλιθου (Pan κ.ά., 2019), αλλά και χημικά διαλύματα, όπως το νιτρικό αμμώνιο (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), το κιτρικό νάτριο (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) (Bo κ.ά., 2024) ή το οξικό νάτριο (NaOAc), τα οποία χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένες εφαρμογές ή για να προκαλέσουν αντιδράσεις που ενδυναμώνουν την απορροφητική ικανότητα ή άλλες χημικές αλληλεπιδράσεις του υλικού.

Η συνδυασμένη χρήση θερμικής και χημικής επεξεργασίας, μπορεί να αποφέρει βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με τις μεμονωμένες διαδικασίες. Η εν λόγω τροποποίηση γίνεται είτε με θερμική επεξεργασία ακολουθούμενη από χημική ενεργοποίηση, είτε χημική ενεργοποίηση ακολουθούμενη από πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ενεργοποίηση πραγματοποιείται και με τη χρήση ανόργανων οξέων ή αλκαλίων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος μπορεί αρχικά να οδηγήσει σε βελτίωση των χαρακτηριστικών προσρόφησης του ζεόλιθου και στη συνέχεια μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του τρισδιάστατου πλαισίου του. Γενικά, η επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου με οξέα ή αλκάλια μπορεί να διαταράξει την κρυσταλλική του δομή, αφαιρώντας μέταλλα και ενισχύοντας την ικανότητά του να προσροφά διάφορες ουσίες. Αυτό μπορεί να βελτιώσει την ιδιότητα CEC και τη δραστηριότητά του σε καταλυτικές αντιδράσεις (Kochubei κ.ά., 2020).

Η τροποποίηση ενός ζεόλιθου μπορεί να γίνει με την αντικατάσταση των φυσικών ιόντων του κλινοπτιλόλιθου με άλλα μέταλλα (όπως Ca<sup>2+</sup> ή Na<sup>+</sup>), μπορεί να ενισχυθεί η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων του ζεόλιθου, γεγονός που βελτιώνει τη χρησιμότητά

του σε εφαρμογές όπως η απορρόφηση ρύπων ή η παραγωγή καθαρών καυσίμων. Η ενσωμάτωση μετάλλων, όπως ο χαλκός ή η πλατίνα στη δομή του κλινοπτιλόλιθου μπορεί να ενισχύσει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Αυτός ο τύπος τροποποίησης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της δραστηριότητάς του σε συγκεκριμένες αντιδράσεις, όπως η υδρογόνωση ή η απο-αζωτούχωση. Η σύνθεση του κλινοπτιλόλιθου με νανοϋλικά, όπως νανοσωματίδια άνθρακα ή νανοσωματίδια μετάλλων, μπορεί να βελτιώσει τη συνολική του δραστηριότητα και τη σταθερότητά του, κάνοντάς τον πιο αποτελεσματικό σε καταλυτικές εφαρμογές ή για τη προσρόφηση συγκεκριμένων μορίων.

Υπάρχει ένα αυξανόμενο θεωρητικό υπόβαθρο πάνω στην προσρόφηση ιόντων αμμωνίου σε σύνθετα υδατικά διαλύματα από κλινοπτιλόλιθο. Υπό εξέταση τέθηκαν διάφοροι παράμετροι, όπως ο χρόνος επαφής, το pH, η αρχική συγκέντρωση αμμωνίας, η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων που καταλαμβάνονται από το προσροφούμενο υλικό. Ο χρόνος επαφής χρειάζεται τουλάχιστον 4 ώρες για να επιτευχθεί ισορροπία, η απομάκρυνση της αμμωνίας από τον κλινοπτιλόλιθο γίνεται γρήγορα μέσα στα πρώτα 15 λεπτά, ενώ το pH έχει επίδραση στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της αμμωνίας καθώς μπορεί να επηρεάσει και τα ιόντα ανταλλαγής, αλλά τον ίδιο τον κλινοπτιλόλιθο. (Du κ.ά., 2005). Έχοντας μελετήσει πως οι ακραίες οι τιμές pH, κάτω από 4 και πάνω από 8, επιδρούν στην ιοντοανταλλαγή και στη δομή του ορυκτού (Mazloomi & Jalali, 2016a), επιλέγονται οι ενδιάμεσες τιμές (4 – 8) για τη διεξαγωγή του πειράματος.

Η προσρόφηση ιόντων από ένα δεδομένο δείγμα κλινοπτιλόλιθου τη φορά, μελετήθηκε με τη μέθοδο των αντιδραστών διαλείποντος έργου (batches) κατά παρτίδες. Στη μελέτη των (Lebedynets κ.ά., 2004) χρησιμοποιήθηκε 0.5g ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου σε 4 σετ πειραμάτων, διαφοροποιώντας την ποσότητα και τη συγκέντρωση του διαλύματος, κρατώντας ίδια ποσότητα διαλύματος με διαφορετικές συγκεντρώσεις και χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές διαμέτρους κόκκων στις ίδιες συνθήκες. Ο χρόνος παρατήρησης των πειραμάτων έδειξε ότι σε ένα 24ωρο ολοκληρώνεται η διαδικασία προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια των πρώτων 7 ωρών είχε ήδη δεσμευτεί η μισή ποσότητα των αμμωνιακών ιόντων. Βασιζόμενοι και στη μελέτη των (Du κ.ά., 2005), και στις μελέτες ισορροπίας που εκτελούνται για χρονικά διαστήματα από 15 έως 60 λεπτά, ο χρόνος ανάδευσης περιορίστηκε στα 180 λεπτά (3 ώρες).

Οι ποσότητες και οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν, ήταν παρόμοιες με αυτές των παραπάνω ερευνών, αφού τα διαλύματα ήταν μεταξύ 50 και 200ml και οι τιμές των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν στην πλειονότητά τους μεταξύ 5 – 20 mg/l. Μιας και ο σκοπός της εργασίας είναι μια πιλοτική αναπαράσταση επεξεργασίας λυμάτων, που έχουν ήδη απαλλαχθεί από το μεγαλύτερο μέρος των αμμωνιακών, αυτό το εύρος των συγκεντρώσεων είναι ιδανικό. Ωστόσο, λιγότερα από 200ml δεν ευνοούν στη διαρκή λήψη δειγμάτων ελέγχου της προόδου της ιοντοανταλλαγής, συνεπώς η μεγαλύτερη «διαθέσιμη» ποσότητα είναι ουσιαστικός παράγοντας. Αντίστοιχα προσαυξήθηκε και η ποσότητα του κλινοπτιλόλιθου, χρησιμοποιώντας 1 και 2g για τα συγκεκριμένα ml υδατικού διαλύματος.

### 1.8.6 Κινητική προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης έχει μελετηθεί κυρίως δύο τύπους συστημάτων, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (fixed bed reactor) και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors) (Lebedynets et al., 2004). Για τη μελέτη της προσρόφησης μικρών συγκεντρώσεων ιόντων από κλινοπιπλόλιθο, έχει καθιερωθεί να γίνεται σε κατάλληλα δοχεία (vessels) συνεχούς ανάδευσης (batch reactors) (Du et al., 2005; Ji et al., 2007). Η ταχύτητα ανάδευσης ρυθμίζεται σε ήπιες ταχύτητες, γιατί οι υψηλότερες δρουν ανασταλτικά στην ισορροπία της ιοντοανταλλαγής λόγω των κυρίαρχων επιφανειακών αντιδράσεων, ενώ σε χαμηλότερες δεν ευνοείται η κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων. Η ταχύτητα των 200rpm στο κλειστό σύστημα, δηλαδή χωρίς συνεχή ροή αντιδρώντων να εισέρχονται στο σύστημα ή προϊόντων να εξέρχονται από το αυτό, είναι κατάλληλη.

Η κινητική προσρόφησης περιγράφει τον ρυθμό πρόσληψης διαλυμένης ουσίας στη διεπιφάνεια στερεού μέσα στο υδατικό διάλυμα, και ως εκ τούτου αποτυπώνεται ο απαιτούμενος χρόνος προσρόφησης του κατιόν αναφοράς, προκειμένου να σχεδιαστούν κατάλληλες μονάδες επεξεργασίας στραγγισμάτων (Ho & McKay, 1999). Ανάλογα τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης επιλέγεται η καλύτερη εφαρμογή τους σε διάφορα κινητικά μοντέλα (T. A. Saleh, 2022).

Πίνακας 7: Διαφορετικά κινητικά μοντέλα και αντίστοιχες κινητικές εξισώσεις (T. A. Saleh, 2022).

Κινητικό μοντέλο	Εξίσωση
Ψευδοπρώτης τάξης (PFO)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Ψευδοδεύτερης τάξης (PSO)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Elovich	$q_t = \ln(\alpha\beta)/\beta + \ln t/\beta$
Intra-Particle Diffusion (IPD)	$q_t = k_i t^{0.5} + C$

Οι κινητικές προσρόφησης συνήθως μοντελοποιούνται χρησιμοποιώντας τους νόμους ρυθμού ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-first order, PFO, και pseudo-second order, PSO, models) (Revellame κ.ά., 2020). Αυτά τα δύο μοντέλα έχουν εφαρμοστεί σε μια μεγάλη ποικιλία συστημάτων προσρόφησης, από τη βιομάζα έως τα νανοϋλικά ως προσροφητικά και από τα βαρέα μέταλλα έως τα φαρμακευτικά προϊόντα ως προσροφητικά υλικά ή ρυπαντές. Η εργασία των Ho και McKay (Ho & McKay, 1999) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι, για 12 από τα 12 συστήματα προσρόφησης που ανέλυσαν, η κινητική PSO παρείχε την καλύτερη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων. Αυτό εφαρμόστηκε και στα περισσότερα από τα συστήματα προσρόφησης στην ερευνητική βιβλιογραφία, όπου περίπου το 87% ταιριάζει με το μοντέλο PSO (Revellame κ.ά., 2020). Ένας ακόμα διαχωρισμός της εφαρμογής των μοντέλων είναι η αρχική συγκέντρωση που μελετάται. Σε υψηλές συγκεντρώσεις χρησιμοποιείται το PFO, ενώ σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις το PSO μοντέλο (Azizian, 2004).



## 2. Σκοπός εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την διερεύνηση της απομάκρυνση του  $\text{NH}_3\text{-N}$  που συναντάται στα στραγγίσματα των ΧΥΤΑ, αφού έχει ήδη προηγηθεί μια επεξεργασία καθαρισμού τους με τη διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης. Το σύνολο των πειραμάτων βασίστηκε σε μια χαμηλή αρχική συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$  8-15mg/L, που συναντώνται στην εκροή των μονάδων επεξεργασίας στραγγισμάτων και θα πρέπει να μειωθεί περαιτέρω με βάση τα ισχύοντα νομοθετικά όρια από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ, την αναθεώρηση αυτής με την Οδηγία 2024/3019 και με βάση την ύπαρξη ευαίσθητου οικοσυστήματος στην εκροή της μονάδας. Η παρούσα διπλωματική εργασία αξιοποιεί την ικανότητα προσρόφησης του κλινοπτιλόλιθου να προσροφήσει τα  $\text{NH}_4^+$ , η μορφή του  $\text{NH}_3\text{-N}$  στα υδατικά διαλύματα. Η απόδοση του κλινοπτιλόλιθου εξετάστηκε σε υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης  $\text{NH}_3\text{-N}$  8-15mg/L, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με την προσθήκη  $\text{NH}_3$  σε απιονισμένο νερό και σε τιμές pH από 4 έως 8, οι οποίες είναι οι συνήθειες στα στραγγίσματα από τα ΧΥΤΑ. Οι διάφορες τιμές που επιλέχθηκαν για μελέτη, βασίζονται στην ένταξη των περισσότερων συνθηκών pH που συναντώνται στα στραγγίσματα, που επηρεάζονται από το χρόνο λειτουργίας της μονάδας, τη (χημική) σύσταση των αποβλήτων που αποσυντίθενται ή από έντονα καιρικά φαινόμενα, των οποίων οι κατακρημνίσεις περνούν στα στραγγίσματα. Επίσης, ο κλινοπτιλόλιθος προστέθηκε σε προεπεξεργασμένο στράγγισμα που λήφθηκε από την ΜΕΣ των ΧΥΤΑ Μαυροράχης, το οποίο αποτελεί το διήθημα της διαδικασίας της αντίστροφης ώσμωσης που χρησιμοποιείται στη μονάδα. Το στράγγισμα είχε επίσης χαμηλή συγκέντρωση σε  $\text{NH}_3\text{-N}$ , ώστε να εξεταστεί η προσροφητική ικανότητα τόσο σε χαμηλό εύρος τιμών συγκέντρωσης, όσο και με την παρουσία και άλλων ιόντων, σύμφωνα με τον Πίνακα 4. Ωστόσο, βάσει της ιδιότητας CEC (1.8.4 Κλινοπτιλόλιθος), ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει ιδιαίτερη εκλεκτικότητα στην προσρόφηση κατιόντων, όπως τα  $\text{NH}_4^+$ , σε σύγκριση με άλλα που περιέχονται στο στράγγισμα, που αφορούν κυρίως κατιόντα βαρέων μετάλλων, όπως  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  κ.ά. Σημαντικό μέρος της διερεύνησης απομάκρυνσης  $\text{NH}_3\text{-N}$  ήταν και ο τρόπος επεξεργασίας του κλινοπτιλόλιθου. Έγιναν δοκιμές προσρόφησης με πλυμένο και ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο, με χημικά ενεργοποιημένο, και με χημικά και θερμικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο. Η παρακολούθηση της προσρόφησης έγινε σε αναδευόμενους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Η φυσικοχημική προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$  είναι μια σύντομη διεργασία, επομένως επιλέχθηκαν μετρήσεις πριν την ολοκλήρωση της μιας ώρας και ταυτόχρονα, θέλοντας να διερευνηθεί η εξέλιξη και η σταθερότητα του φαινομένου, επιλέχθηκαν και μερικά μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

### 3. Μεθοδολογία

#### 3.1 Προετοιμασία κλινοπτιλόλιθου

##### 3.1.1 Κοσκίνισμα κλινοπτιλόλιθου

Η προετοιμασία του ορυκτού και η παρασκευή των επιθυμητών κλασμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, το οποίο ήταν εξοπλισμένο με όλα τα απαραίτητα εργαλεία για αυτό το σκοπό. Ο κλινοπτιλόλιθος είχε μεγάλο εύρος κοκκομετρίας, επομένως κοσκινίστηκε στα ακόλουθα κλάσματα μεγέθους κόσκινου - 600 $\mu$ m και +355 $\mu$ m, ώστε να απομονωθούν οι κόκκοι του επιθυμητού μικρότερου διαμετρήματος που παρουσιάζουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (Lebedynets et al., 2004). Από τα 4kg (2kg + 2kg) ζέολιθου που χρησιμοποιήθηκε, το ενδιάμεσο κλάσμα που προέκυψε ήταν ~530g και 540g αντίστοιχα.



Εικόνα 10: Αριστερά: Μέγεθος πρώτου κόσκινου (πάνω) 600 $\mu$ m, μέγεθος δεύτερου κόσκινου (στη μέση) 355 $\mu$ m, Δεξιά: Τα 3 τελικά μεγέθη κόκκων +600 $\mu$ m, -600+355 $\mu$ m και -355 $\mu$ m.

Για τη δημιουργία του πρώτου δείγματος κλινοπτιλόλιθου, ο κοσκινισμένος κλινοπτιλόλιθος πλύθηκε τρεις φορές με απιονισμένο νερό, για την αφαίρεση διαλυτών ακαθαρσιών, όπως υπολειμμάτων σκόνης ή άλλης φύσης υλικού, ξηράθηκε στους 90°C για 1 μέρα στο φούρνο ξήρανσης και τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα κενού (vacuum desiccator), ώστε να διαφυλαχθεί από την υγρασία του περιβάλλοντος έως το πέρας της πειραματικής διαδικασίας. Με αυτό τον τρόπο, προκύπτει το δείγμα του πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου που θα χρησιμοποιηθεί στην προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$ .





Εικόνα 11: Από αριστερά προς τα δεξιά: Οι πλύσεις με το απιονισμένο νερό, η ξήρανση στο φούρνο, η παραμονή στον ξηραντήρα.

### 3.1.2 Χημική ενεργοποίηση

Για τη χημική ενεργοποίηση ο ζεόλιθος ενοποιήθηκε με διάλυμα άλατος 3M (3mol/L) ή ισότιμα  $22,4 \frac{w}{v}$  (Dong κ.ά., 2017). Για την παρασκευή του αλατόνερου επιλέχθηκε NaCl σε στερεά μορφή, το οποίο αναδεύτηκε με τη βοήθεια του shaker σε νερό για 30 λεπτά στις 500rpm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Έπειτα προστέθηκε ο ζεόλιθος και ακολούθησε ανάδευση στο shaker στις 300rpm για 2h στους 25°C. Βάσει Y. Dong, 2017 χρειάζονται 2L αλατόνερο για 4g ζεόλιθο, ακολούθως υπολογιζόταν η αναλογία αλατόνερου – ζεόλιθου για κάθε παρτίδα.



Εικόνα 12: Αριστερά: Στερεό NaCl για την παρασκευή αλατόνερου, Δεξιά: Ανάδευση αλατόνερου και ζεόλιθου για χημική ενεργοποίηση

Αφού απομακρύνθηκε προσεχτικά το αλατισμένο νερό, ο χημικά ενεργοποιημένος ζεόλιθος πλύθηκε με απιονισμένο νερό τέσσερις φορές, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια ποσότητα NaCl (Muscarella et al., 2021), αφυδατώθηκε στους 105°C για 3h και φυλάχθηκε στο cooler για μία μέρα.

### 3.1.3 Θερμική ενεργοποίηση

Η θερμική ενεργοποίηση είναι ένα διαφορετικό στάδιο επεξεργασίας από την αφυδάτωση που λαμβάνει χώρα σε εργαστηριακό φούρνο ρυθμισμένο στους 105°C για 3h (Lin κ.ά., 2013; Muscarella κ.ά., 2021). Στη θερμική ενεργοποίηση χρησιμοποιείται ο φούρνος πύρωσης. Μετά την ξήρανση, η απαιτούμενη ποσότητα κλινοπτιλόλιθου για ένα σετ πειραμάτων συλλέγεται και τοποθετείται σε ειδικό σκεύος πορσελάνης (κάψα) μέσα στο φούρνο πυρώσεως για 2,5 ώρες στους 500°C (Christidis κ.ά., 2003; Dong κ.ά., 2017). Μετά τη χημική ενεργοποίηση, η θερμική σταθεροποιεί τις αλλαγές στη δομή του ορυκτού, τις ασθενέστερες συνδέσεις, που έχουν ως αποτέλεσμα περισσότερα διαθέσιμα ανταλλάξιμα κατιόντα που βρίσκονται μέσα στα κανάλια (Cruciani, 2006a).



Εικόνα 13: Φούρνος πυρώσεως

### 3.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Με την ανάμειξη  $\text{NH}_3$  σε στερεά μορφή και απιονισμένου νερού από τη στήλη του εργαστηρίου, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης  $\text{NH}_3\text{-N}$ , των οποίων η συγκέντρωση προσδιοριζόταν με τη μέθοδο Nessler που αναλύεται παρακάτω. Σε κάθε υδατικό διάλυμα των 200ml γινόταν έλεγχος θερμοκρασίας και pH. Η θερμοκρασία ήταν στους  $25^\circ\text{C}$  και το pH ρυθμιζόταν ανάλογα, για κάθε σετ πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου και 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου, εξετάστηκαν κάτω από όλες τις ενδεδειγμένες τιμές pH, από 4 έως 8.

Για τη μέτρηση pH χρησιμοποιήθηκε ένα pH ηλεκτρόδιο και πολύμετρο HQ40D Multi της Hach, με οποίο γινόταν και παρακολούθηση της θερμοκρασίας του στραγγίσματος. Πριν τη λήψη μέτρησης, το όργανο υποβλήθηκε σε καλιμπράρισμα (βαθμονόμηση) με τη βοήθεια πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων (buffer solutions), που έχουν προκαθορισμένες pH τιμές 4, 7 και 11, για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια και η αξιοπιστία των μετρήσεων pH. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τη χρήση και των 3 σημείων, pH 4, 7 και 11, για να καλυφθεί σωστά το εύρος τιμών που εξετάζεται, από 4 έως 8 συγκεκριμένα.



Εικόνα 14: Ψηφιακό φορητό pH-μετρο της εταιρείας Hach, μοντέλο HQ30d flexi (αριστερά), ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε κατάλληλο διάλυμα συντήρησης, για όσο δε χρησιμοποιείται (στη μέση), ρυθμιστικά διαλύματα (buffer solutions) γνωστών τιμών pH (δεξιά)

Για τη διαδικασία μέτρησης, το διάλυμα ανακινούνται καλά στην αρχή και ρυθμιζόταν το pH του, κάθε φορά, πριν την έναρξη των πειραμάτων, κοντά στην επιθυμητή ακέραια τιμή. Το καλιμπράρισμα του pH γινόταν με διάλυμα βάσης NaOH 0,25M και οξέος HCL 0,25M, με τη χρήση σιφωνίων, πουάρ (ελαστική σφαίρα αναρρόφησης) ή και αραιώσεων των πρωτότυπων διαλυμάτων.



Εικόνα 15: Αριστερά: pH ηλεκτρόδιο και πολύμετρο HQ30D Multi της Hach και απιονισμένο νερό για ξέπλυμα ηλεκτροδίου, Δεξιά: Διαλύματα βάσης NaOH 0,25M και οξέος HCL 0,25M

### 3.3 Πειραματική διαδικασία

Τα Πειράματα Προσρόφησης Παρτίδας (Batch Adsorption Experiments, BAE) είναι από τα πιο κοινά τεστ που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της ισορροπίας και της κινητικής προσρόφησης από διαλύματα (Dong et al., 2017). Συνίσταται στην προσθήκη γνωστής μάζας δείγματος (1g ή 2g κλινοπτιλόλιθου) σε σταθερό όγκο υγρού (200ml) σε αρχική συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$  (Du et al., 2005), η οποία ήταν κυμαινόμενη στα δείγματα και γι' αυτό το λόγο, πριν τη δειγματοληψία, γινόταν τιτλοδότηση των αρχικών υδατικών διαλυμάτων  $\text{NH}_3\text{-N}$  με τη μέθοδο Nessler. Η ζύγιση των δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου έγινε σε εργαστηριακό ζυγό ακριβείας Mettler AT261 DeltaRange με προστατευτικό θάλαμο (ανεμόθαλαμο), μέσα σε πλαστική κάψα ζύγισης, η οποία ζυγιζόταν και το βάρος της αποτελούσε το απόβαρο (tare). Αφού αφαιρεθεί το απόβαρο με το κουμπί “Re-Zero”, μετράται το καθαρό βάρος του κλινοπτιλόλιθου που θα χρησιμοποιηθεί.



Εικόνα 16: Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας Mettler AT261 DeltaRange®, πλαστική κάψα ζύγισης δείγματος κλινοπτιλόλιθου (αριστερά), Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, γυάλινα ποτήρια ζέσεως και ογκομετρικές φιάλες (δεξιά)

Για την φασματοφωτομετρική μέθοδο Nessler χρειάζονται τα αντιδραστήρια Mineral stabilizer, Polyvinyl alcohol, Nessler Reagent, σιφώνια και πουάρ. Το εργαστήριο ήταν εξοπλισμένο με το φασματοφωτόμετρο HACH DR2800, που χρησιμοποιείται για τη φωτομετρική ανάλυση χημικών παραμέτρων σε δείγματα νερού και είναι εφοδιασμένο με το πρόγραμμα Hach 380 N Αμμωνία (Nessler) με εύρος μέτρησης 0,02 – 2,50 mg/l συγκέντρωσης  $\text{NH}_3\text{-N}$ .





Εικόνα 17: Αριστερά: Αντιδραστήρια Mineral stabilizer (διάφανο), Polyvinyl alcohol (κόκκινο), Nessler Reagent, ποτήρια ζέσεως δειγματοληψίας, κυψελίδες 25mL, ογκομετρικοί κύλινδροι με πώμα, Δεξιά: Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800

Έχοντας αναλύσει την αρχική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος  $\text{NH}_3\text{-N}$  πριν από την κάθε σειρά πειραμάτων, ξεκινάει η ανάδευση σε σταθερή ταχύτητα 200rpm και με τη βοήθεια χρονομέτρου, λαμβάνονται δείγματα σε διαστήματα χρόνου των 10 λεπτών, των 30 λεπτών, της 1 ώρας, των 2 και ο τελευταίο έπειτα από 3 ώρες. Το δείγμα συλλέγεται από τα γυάλινα δοχεία ανάδευσης με τη χρήση σιφωνιού και πλαστικής αντλίας σιφωνιού ακριβείας και υπόκειται σε αραίωση, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο, ώστε οι συγκεντρώσεις να είναι μέσα στο πεδίο τιμών που μπορεί να «διαβάσει» το φασματοφωτόμετρο. Για τις πρώτες μετρήσεις η αραίωση γινόταν με τη μεταγγίση 1ml υδατικού διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 10ml και προσθήκη απιονισμένου νερού από τη στήλη του εργαστηρίου, μέχρι τη χαραγή. Με τη χρήση πώματος, η φιάλη ανακινούνταν αρκετές φορές με ελεγχόμενη κίνηση και αρκετές φορές. Κατά τη καταγραφή της μέτρησης από το φασματοφωτόμετρο, λαμβάνεται υπόψιν η αραίωση. Ωστόσο, όταν η μέτρηση του  $\text{NH}_3\text{-N}$  γινόταν πολύ χαμηλή, με κίνδυνο να χαθεί, ουσιαστικά, η ακρίβεια της μέτρησης λόγω του εύρους τιμών του οργάνου, τότε γινόταν λήψη των 10ml απευθείας από το διάλυμα, και μεταγγιζόταν στις κυψελίδες ανάγνωσης του φασματοφωτόμετρο, αφού γινόταν, πρώτα, η πρόσθεση των κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων της Hach. Η λήψη δείγματος γίνεται παράλληλα από 3 δοχεία με την ίδια αρχική συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$ , ίδιο ρυθμισμένο pH, στις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες θερμοκρασίας, που ελεγχόταν από το θερμόμετρο του εργαστηρίου και ίδια ποσότητα του εκάστοτε κλινοπιπλόλιθου, για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη ακρίβεια στην καταγραφή των αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά σιφώνια, ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι και κυψελίδες, και για τα 3 υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$  που είχαν τοποθετηθεί στο batch, όσο και για τις διαφορετικές χρονικές μετρήσεις, για να μην επηρεαστεί η συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$  που κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα και χρειαζόταν περισσότερη ακρίβεια. Για την βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρο, στην αρχή των μετρήσεων, δημιουργήθηκε ένα τυφλό διάλυμα με την προσθήκη των ίδιων αντιδραστηρίων σε απιονισμένο νερό, με το οποίο ορίστηκε η μηδενική συγκέντρωση σε αμμωνία.

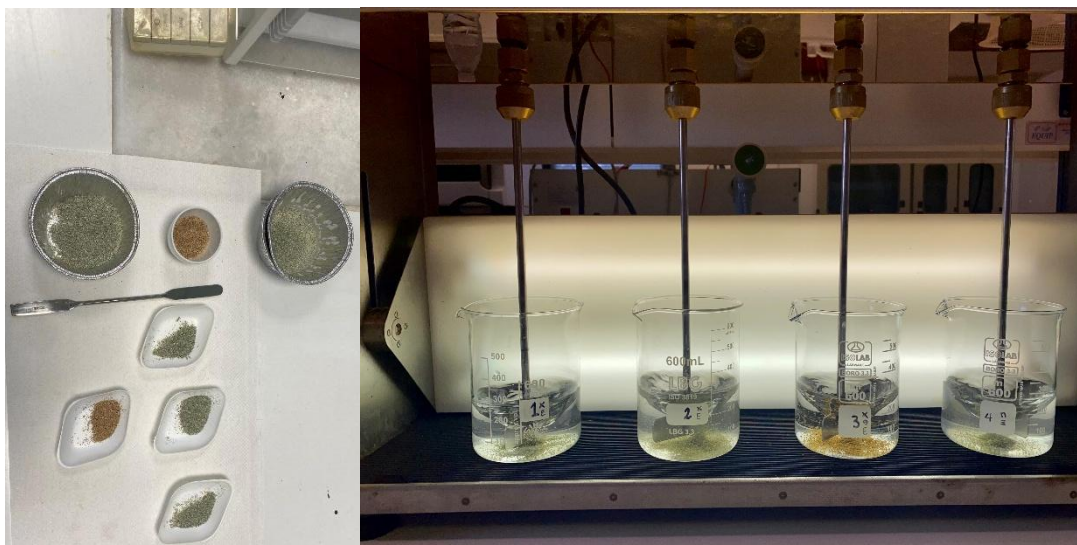
### 3.4 Προεπεξεργασμένα στραγγίσματα

Από την ΜΕΣ των ΧΥΤΑ Μαυροράχης και συγκεκριμένα από το διήθημα της διεργασίας της αντίστροφης ώσμωσης, συλλέχθηκε και στάλθηκε δείγμα στραγγίσματος σε ποσότητα 5L (4 μπουκάλια) από τον κ. Κωνσταντίνο Τσομπάνογλου, ΠΕ Περιβαλλοντολόγων, Α' Βαθμού στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4: Ενδεικτικές αναλύσεις της περιόδου 10/10/2024 – 16/10/24 από την είσοδο της ΜΕΣ Χ. Μαυροράχης (ανεπεξέργαστο στράγγισμα) και την έξοδο της αντίστροφης ώσμωσης (διήθημα), το στράγγισμα εμπεριείχε συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$  στα ίδια χαμηλά επίπεδα, τα οποία μελετώνται με τη βοήθεια των παρασκευασμένων υδατικών διαλυμάτων  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τις αναλύσεις της περιόδου 10/10/2024 – 16/10/24, το Αμμωνιακό Άζωτο ( $\text{N-NH}_4$ ) ήταν 13,87mg/L και για την περίοδο ανάλυσης 04/04/2024 - 15/04/2024 βρέθηκε 4,65 mg/L. Οι συγκεκριμένες τιμές ήταν κοντά στην διερεύνηση απομάκρυνσης του  $\text{NH}_3\text{-N}$  από τον κλινοπτιλόλιθο σε χαμηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες αποτελούν την εκροή μιας μονάδας και αποτελούν το τελικό στάδιο επεξεργασίας και καθαρισμού του στραγγίσματος.



Εικόνα 18: Δείγμα προεπεξεργασμένου στραγγίσματος (διηθήματος) από την έξοδο της αντίστροφης ώσμωσης, Φωτογραφία Κ. Τσομπάνογλου

Αρχικά, συλλέχθηκαν και ζυγίστηκαν εκ νέου τα δείγματα κλινοπτιλόλιθου που είχαν παραχθεί, ώστε να εξεταστεί η απόδοσή τους σε πραγματικές συνθήκες στραγγισμάτων, παρουσία και άλλων κατιόντων, πέρα των  $\text{NH}_4^+$ , σύμφωνα με τον Πίνακα 4.



Εικόνα 19: Ζύγιση δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου (αριστερά), η πειραματική διάταξη των 4 δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου ανά 200mL στραγγίσματος (δεξιά)

Το δείγμα προεπεξεργασμένου στραγγίσματος, ανακινήθηκε καλά και χωρίστηκε ισόποσα σε 4 ποτήρια ζέσεως έως τα 200mL, σε καθένα από τα οποία προστέθηκαν τα διαφορετικά επεξεργασμένα δείγματα κλινοπτιλόλιθου, συγκεκριμένα 1g και 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, 1g χημικά-θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου και 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου. Οι αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας, pH και αρχικής συγκέντρωσης ήταν επομένως κοινές για τα 4 στραγγίσματα, στα οποία προστέθηκαν οι διαφορετικοί τύποι ζεόλιθου και συλλεγόταν δείγμα στα 10', 30', 60', 120' και 180 λεπτά, ώστε να μελετηθεί η προσρόφηση  $\text{NH}_3\text{-N}$  που έχει επιτύχει το καθένα, με τη μέθοδο Hach 380 N.

## 4. Αποτελέσματα και συζήτηση

### 4.1 Υδατικά διαλύματα $\text{NH}_3\text{-N}$

Για τη μελέτη της απομάκρυνσης  $\text{NH}_3\text{-N}$  από υδατικά διαλύματα με χαμηλή ( $<15\text{mg/L}$ ) συγκέντρωση, που προσομοιάζουν προεπεξεργασμένα στραγγίδια, επιλέχθηκε ο κλινοπτιλόλιθος, λόγω της ιδιότητας CEC που μπορεί να δεσμεύσει τα  $\text{NH}_4^+$ , στα οποία έχει μετατραπεί το  $\text{NH}_3\text{-N}$  με την επαφή του με το νερό των στραγγισμάτων. Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένα οικονομικό ορυκτό και μπορεί να βρεθεί και σε ελληνικό έδαφος, ιδανικό για να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα με ή χωρίς επεξεργασία. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν τα υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$  σε σταθερό όγκο 200mL και την προσθήκη των δειγμάτων:

- 1g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος
- 2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος
- 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος
- 1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος

που υποβλήθηκαν σε μετρήσεις τιμών pH 4, 5, 6, 7 και 8, και ανά χρονικά διαστήματα των 10, 30, 60, 120 και 180 λεπτών (min). Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων (σε mg/L) που εξήγαγε το όργανο αφορούσαν τη συγκέντρωση σε  $\text{NH}_3\text{-N}$  που έχει παραμείνει στο διάλυμα και παρατίθενται αναλυτικά στους Πίνακες 13 έως 16 στην ενότητα 7. Παραρτήματα. Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν σε πιο σύντομο χρονικό διάστημα, γνωρίζοντας ότι η μεγάλη διαθεσιμότητα κενών θέσεων στην αρχή, στη δομή του ορυκτού θα επιτύχουν γρήγορη προσρόφηση των αμμωνιακών, η οποία θα αποτυπωθεί μέσω γραφικής παράστασης. Παράλληλα, είναι κρίσιμο να βρεθεί αν το σύστημα καταφέρνει να φτάσει σε ισορροπία, αν επιτυγχάνεται σημαντική μείωση αμμωνιακών και τελικά αν αυτά παραμένουν προσροφημένα. Για τη διερεύνηση αυτών των ερωτημάτων, συνεχίστηκε η λήψη δειγμάτων στραγγίσματος, μετά από μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Τα υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$  ως προσομοιωτικά στραγγίσματα που παρασκευάστηκαν με τη βοήθεια διαλυμάτων NaOH και HCl, ήταν όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην ακέραια τιμή του εύρους τιμών μελέτης pH. Γινόταν έλεγχος και καταγραφή της τιμής πριν την έναρξη του πειράματος, ώστε να επιτευχθεί μια αληθοφανής τελική εικόνα της συμπεριφοράς του ζεόλιθου σε όξινες, ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες.

Ουσιαστικό παράγοντας της πειραματικής διαδικασίας ήταν ο προσδιορισμός της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων σε αμμωνιακά. Ο κύριος σκοπός είναι η παρασκευή διαλυμάτων με χαμηλή αρχική συγκέντρωση για να καθοριστεί η δυνατότητα του κλινοπτιλόλιθου να λειτουργήσει αποτελεσματικά.

Η σύνθεση του πειράματος με τη χρήση αντιδραστήρα προσρόφησης παρτίδας είχε στόχο την ταυτόχρονη παρατήρηση και συλλογή 3 δειγμάτων διαλύματος με κλινοπτιλόλιθο, για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια και η αξιοπιστία στα αποτελέσματα. Με τη λήψη πολλών δειγμάτων, μπορεί να μειωθεί η επίδραση των τυχαίων σφαλμάτων, που ανήκουν στον παρατηρητή ή στις φυσιολογικές διακυμάνσεις. Για να δοθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα των δεδομένων του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε, τελικά, ο

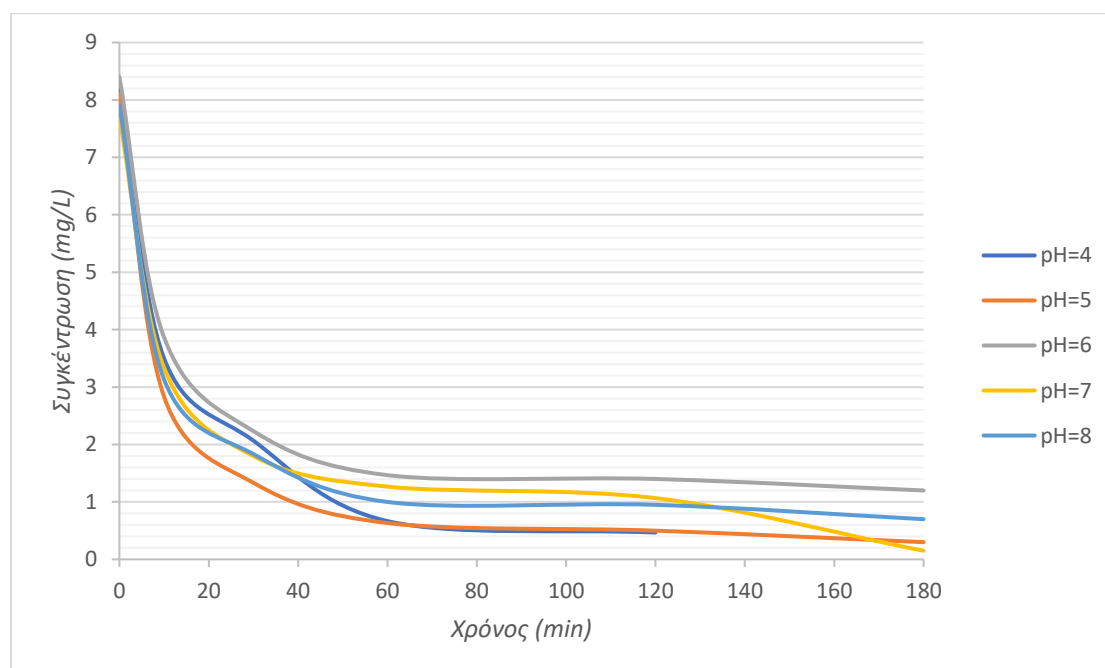


μέσος όρος των τιμών των συγκεντρώσεων  $\text{NH}_3\text{-N}$  που καταγράφηκε από το φασματοφωτόμετρο μετά τη μέθοδο Nessler που εφαρμόστηκε σε κάθε ένα από αυτά. Συνεπακόλουθα, υπολογίστηκε και η τυπική απόκλιση που είχαν οι παρατηρήσεις, δεδομένου ότι στην περίπτωση μεγάλης διακύμανσης των δεδομένων από το μέσο όρο, συνεπάγεται με επανάληψη της δειγματοληψίας ή ολόκληρης της πειραματικής διάταξης.

Συνδυάζοντας κατάλληλα τα δεδομένα των τιμών των συγκεντρώσεων, το κάθε χρονικού διαστήματος και τις αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνιακών του διαλύματος παρτίδας, προκύπτει η ποσοστιαία απομάκρυνση που δείχνει ουσιαστικά, σε τι βαθμό ο κλινοπτιλόλιθος κατάφερε να προσροφήσει τα αμμωνιακά ιόντα από το εκάστοτε στράγγισμα. Η καταγραφή της απομάκρυνσης είναι από τα πιο βασικά αποτελέσματα του πειράματος, γιατί καθορίζει ποιά επεξεργασία στο κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου ήταν περισσότερη αποδοτική και πόσο γρήγορα παράγει αυτό το αποτέλεσμα. Συγχρόνως, είναι εποικοδομητικό να γνωρίζουμε και το ποσοστό απομάκρυνσης σε κάθε (χρονικό) βήμα του πειράματος, γιατί αν το αποτέλεσμα είναι ικανοποιητικό σε σύντομο χρονικό διάστημα, αυτομάτως γίνεται και πιο οικονομικό για μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων.

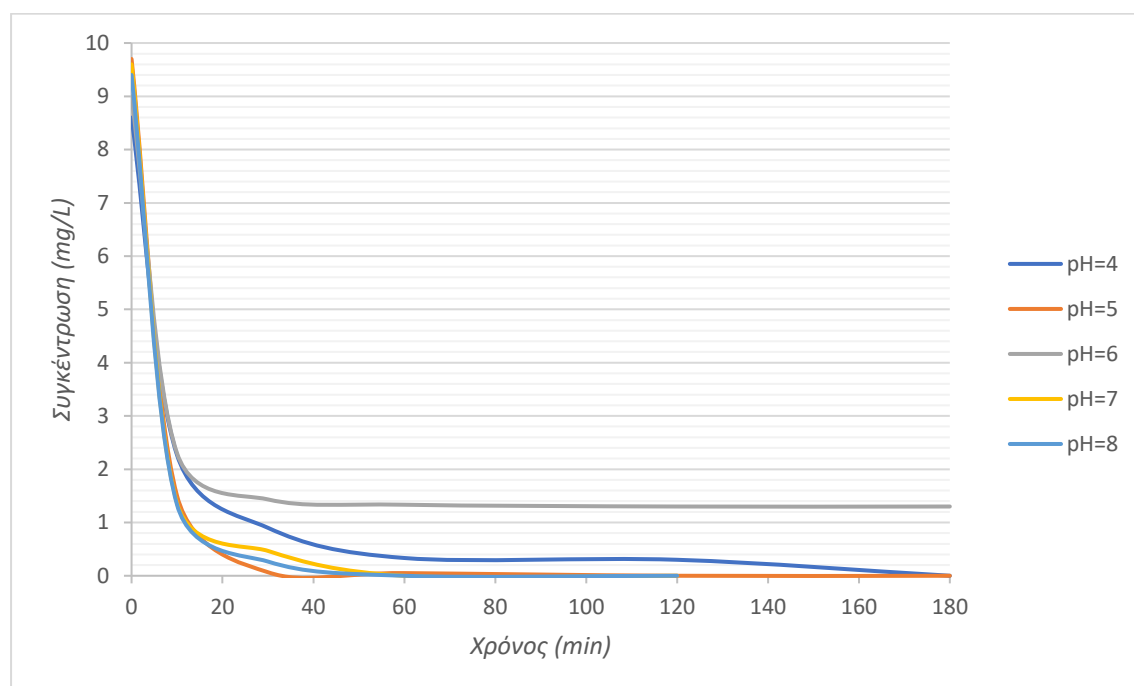
#### 4.1.1 Προσρόφηση δειγμάτων

Το Διάγραμμα 4 απεικονίζει τις συγκεντρώσεις κάθε δείγματος κλινοπτιλόλιθου και τις αντιδράσεις τους στην παράμετρο μεταβλητού pH. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα για κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου και πώς αντιδρούν στη μεταβλητή παράμετρο του pH. Στο Διάγραμμα 4 εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου στις τιμές pH από 4 έως 8 με τις αρχικές συγκεντρώσεις των υδατικών διαλυμάτων  $\text{NH}_3\text{-N}$  να είναι περίπου στα 8mg/L.



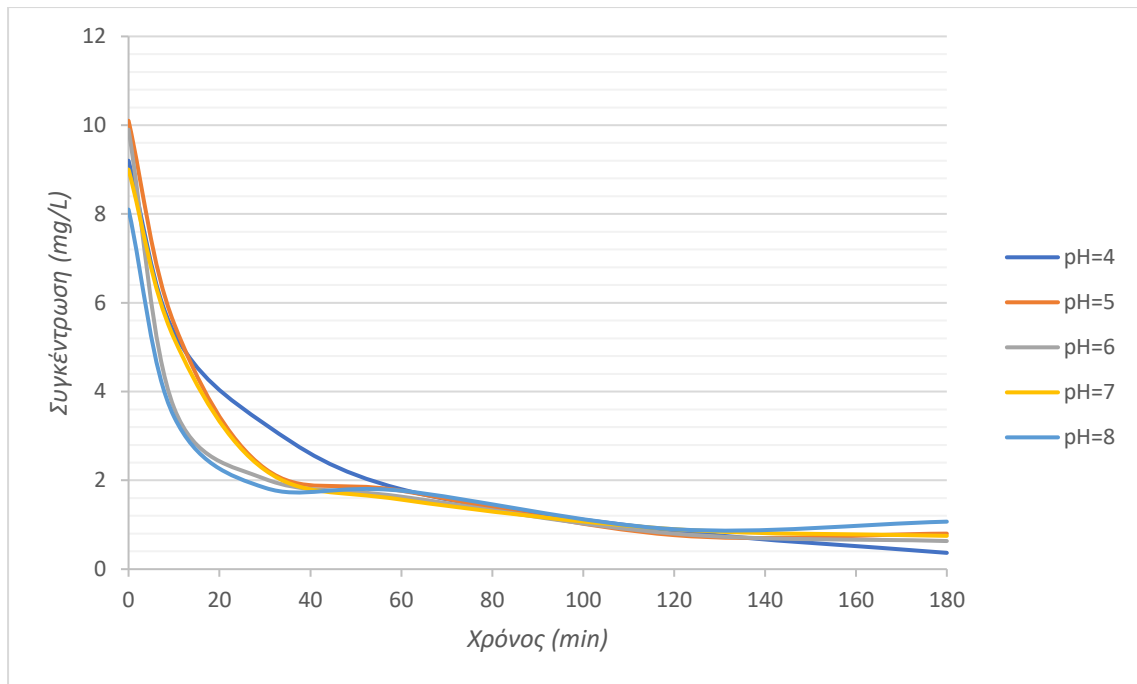
Διάγραμμα 4: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης  $\text{NH}_3\text{-N}$  από 1g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH

Λαμβάνοντας υπόψιν τις πολύ κοντινές αρχικές συγκεντρώσεις, φαίνεται λίγο πιο καθαρά η σύγκριση στην απόδοση απομάκρυνσης  $\text{NH}_3\text{-N}$  του 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθο στις διαφορετικές συνθήκες pH. Στο  $\text{pH} = 5$  έχει καταφέρει να προσροφήσει τη μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνίας, δηλαδή τη μικρότερη εναπομένουσα συγκέντρωση  $\text{N-NH}_4^+$  και σε συντομότερο χρόνο σε σχέση με τις άλλες συνθήκες pH. Σε  $\text{pH}=6$  διακρίνεται η μικρότερη προσροφητική ικανότητα του χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, ωστόσο με μικρή διαφορά στην τελική απομάκρυνση, δεδομένου και της μεγαλύτερης αρχικής συγκέντρωσης.



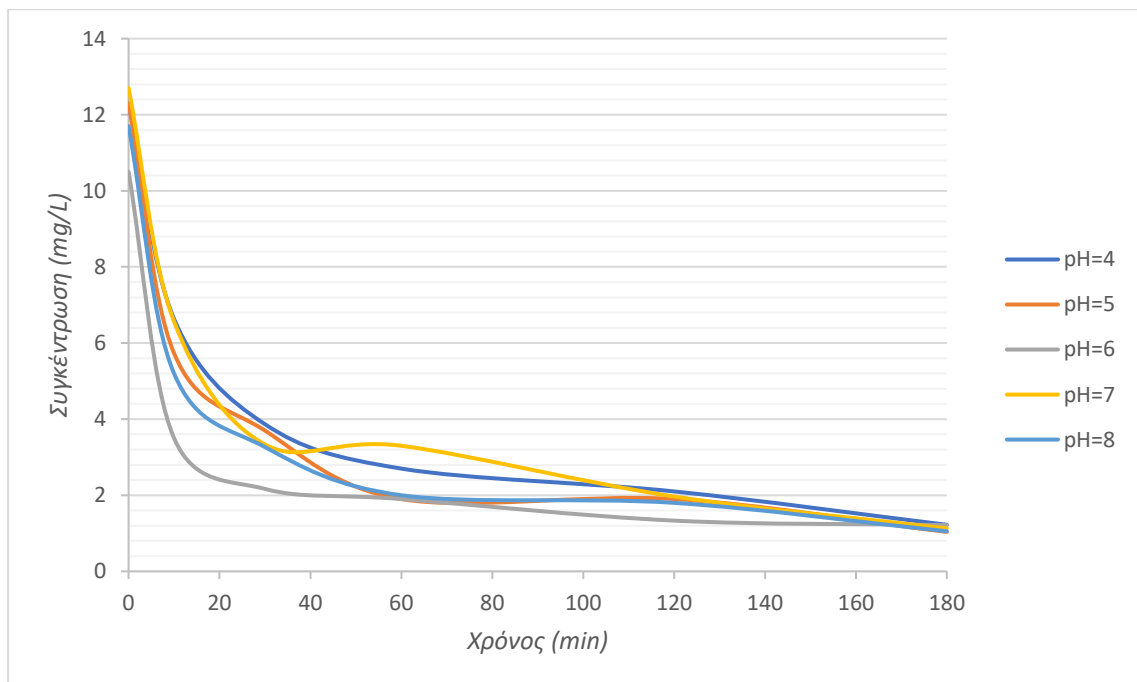
Διάγραμμα 5: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης  $\text{NH}_3\text{-N}$  από 2g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH

Για τις συνθήκες pH 5, 7 και 8 φαίνεται καθαρά η ολική απομάκρυνση της αμμωνίας μετά τις 2 ώρες ανάδευσης των υδατικών διαλυμάτων με τα 2g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο. Στην τιμή pH ίση με 4, τα αποτελέσματα κυμαίνονται σε κοντινές τιμές με τα προαναφερθέντα pH, ενώ για την τιμή 6 φαίνεται ότι υπάρχει κάποια επιβράδυνση στην προσρόφηση της αμμωνίας, που, όμως, η τελική τιμή της συγκέντρωσης καταφέρει να είναι λίγο πάνω από τη μονάδα.



Διάγραμμα 6: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης  $\text{NH}_3\text{-N}$  από 1g χημικά - θερμικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH

Οι καμπύλες προσρόφησης για το 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο μοιάζουν στις διαφορετικές συνθήκες pH, έχοντας μικρή κλίση και με άλλα λόγια, πιο αργή ταχύτητα προσρόφησης στην αρχή και ειδικότερα στο pH=4, που τελικά τείνουν στην ίδια χαμηλή τελική συγκέντρωση υπολειπόμενης αμμωνίας κατά τη διάρκεια των 180 λεπτών.



Διάγραμμα 7: Διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης  $\text{NH}_3\text{-N}$  από 1g πλυμένο - ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο σε διαφορετικές συνθήκες pH

Το 1g από τον πλυμένο και ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο φαίνεται να ευνοείται από το  $\text{pH}=6$ , όπου έχει πιο μεγάλη κλίση και επομένως πιο σύντομη προσρόφηση των διαθέσιμων  $\text{NH}_4^+$ . Στο  $\text{pH}=7$  υπάρχει μια μικρή άνοδος στην τιμή της συγκέντρωσης που μετρήθηκε στις 2 ώρες, η οποία μπορεί να οφείλεται είτε σε πειραματικό λάθος είτε σε μερική εκρόφηση της αμμωνίας που είχε δεσμευτεί. Ωστόσο, το φαινόμενο ήταν παροδικό, αφού η επόμενη μέτρηση στις 3 ώρες δείχνει μια ικανοποιητική προσρόφηση, στα ίδια επίπεδα με τις μετρήσεις στα υπόλοιπα pH.

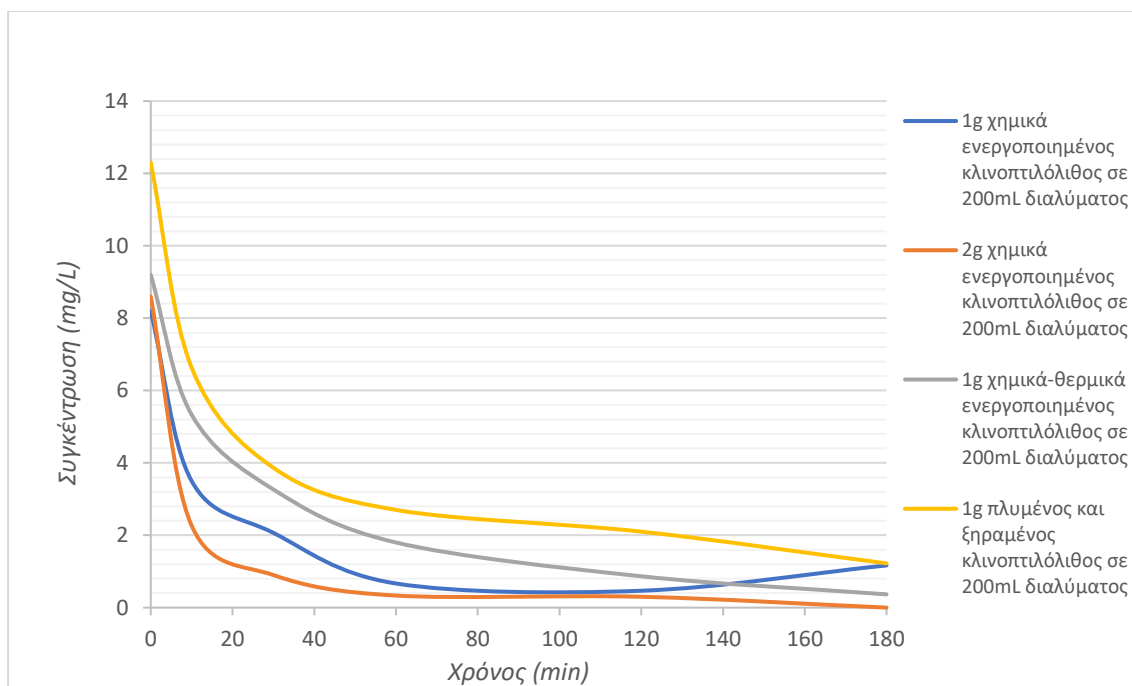
Γενικά, παρατηρείται ότι ο ρυθμός προσρόφησης των αμμωνιακών από τον κλινοπτιλόλιθο, έχει αρχικά έντονη πτωτική κλίση στα πρώτα 30 λεπτά και στη συνέχεια τείνει προς το 0, όπου η συγκέντρωση του στραγγίσματος είναι πολύ χαμηλή. Η μεταβλητή παράμετρος του pH σε κάθε πείραμα, δείχνει να μην επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία της προσρόφησης, που αποτυπώνεται στις πανομοιότυπες γραφικές παραστάσεις μεταξύ των διαγραμμάτων.

Οι καμπύλες των διαφορετικά επεξεργασμένων δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου, φαίνεται παράλληλα να μοιάζουν και αυτές μεταξύ τους. Η προσρόφηση των αμμωνιακών έχει σχεδόν ολοκληρωθεί μετά το πέρας των 80 λεπτών και το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία μετά τις 2 ώρες, αφού η καμπύλη δεν παρεκκλίνει από την πορεία της προς τις συγκεντρώσεις κάτω των 2 mg/l. Η λήψη δειγμάτων στη συνέχεια, επιβεβαιώνει ότι το σύστημα παραμένει σε σταθερή κατάσταση.

Χρησιμοποιώντας τις γραμμές τάσης στα διαγράμματα 4 έως 7, έχουμε μια καλύτερη εικόνα της κλίσης των καμπυλών και σε ποιες περιπτώσεις ευνοήθηκε η προσρόφηση του κάθε δείγματος. Γενικά, το δείγμα του 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, έχει τον πιο αργό ρυθμό προσρόφησης. Διπλασιάζοντας την ποσότητα του ίδιου δείγματος (2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος), επιτυγχάνεται καλύτερη προσρόφηση, συγκεκριμένα σε βασικές συνθήκες διαλύματος, είναι παραπάνω από 100% η αύξηση του ρυθμού. Οι κλίσεις των δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου που υποβλήθηκαν σε θερμική και χημική επεξεργασία, καθώς και σε πλύση και ξήρανση, είναι σχετικά παρόμοιες. Ωστόσο, η τελευταία αποδίδει οριακά ανώτερα αποτελέσματα, εκτός από όταν δοκιμάζεται σε  $\text{pH} = 6$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δοκιμές με  $\text{pH} > 6$  φαίνεται να ευνοούν μόνο την αυξημένη ποσότητα δείγματος κλινοπτιλόλιθου, ενώ όλα τα άλλα δείγματα εμφανίζουν ταχύτερη ικανότητα προσρόφησης υπό όξινες συνθήκες.

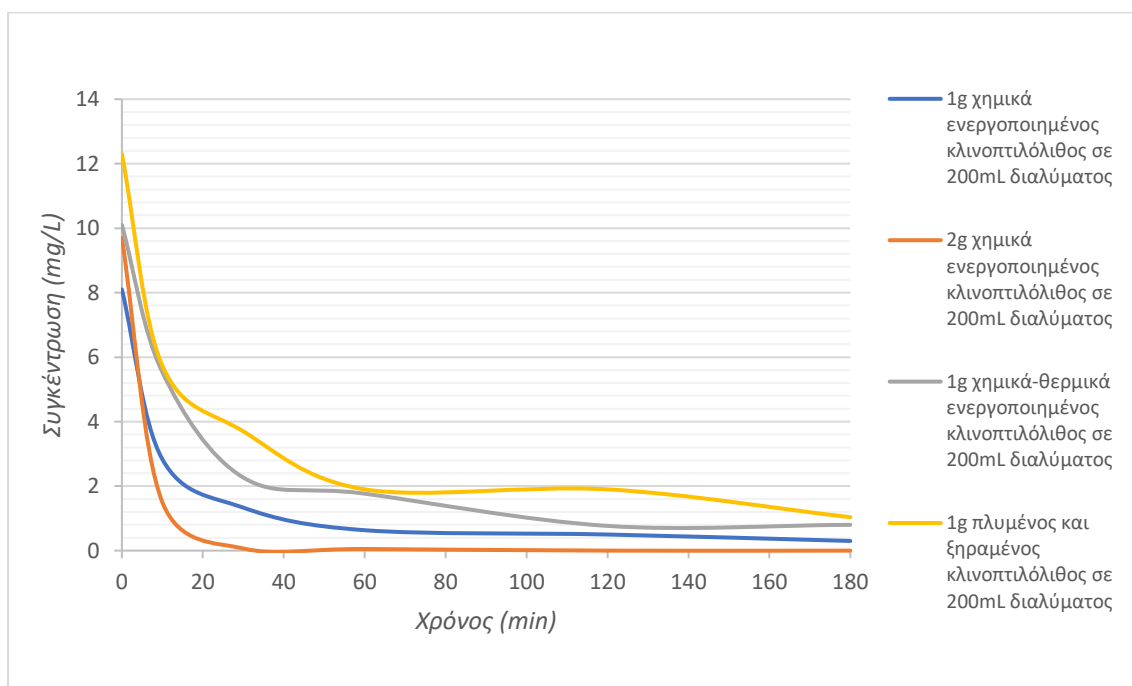
#### 4.1.2 Δεδομένο pH

Εξυπηρετεί ιδιαίτερα στο σκοπό της εργασίας, να αποτυπωθεί σχεδιαστικά η πρόοδος του κάθε δείγματος σε διάγραμμα αμετάβλητου pH, ώστε να αποδοθεί η λειτουργικότητα του σε μεμονωμένη συνθήκη, σε περίπτωση που αυτή έχει τον πρωταρχικό ρόλο στην επεξεργασία του στραγγίσματος.



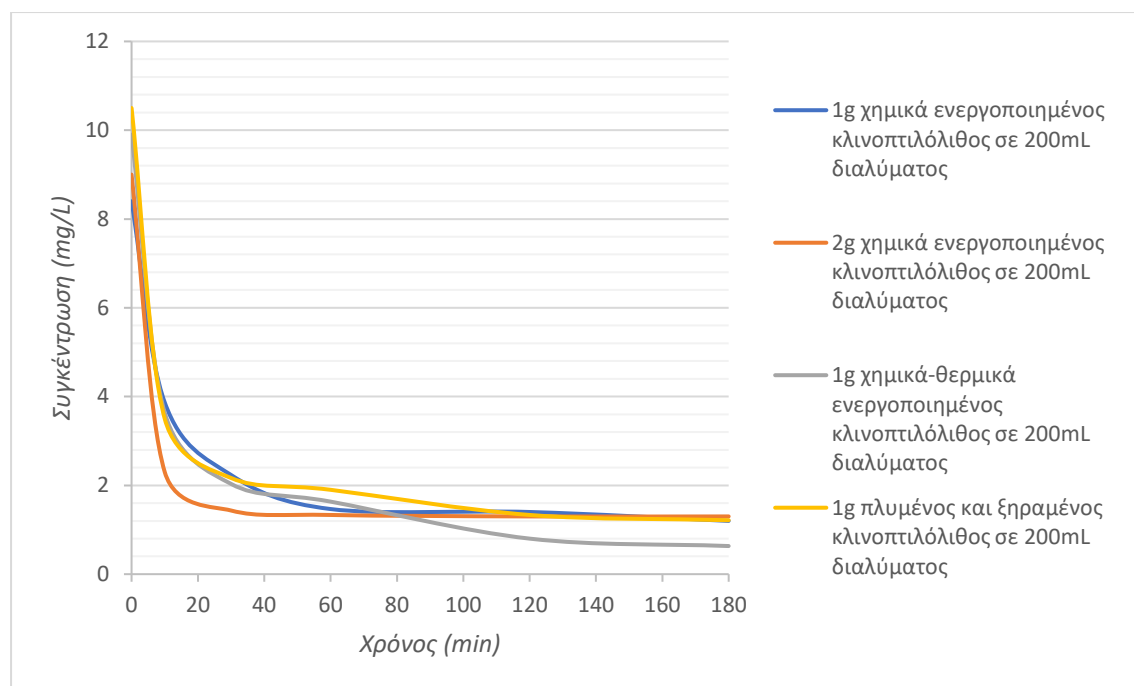
Διάγραμμα 8: Επίδραση του pH=4 στην προσρόφηση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου

Για την τιμή pH=4 η ποσότητα των 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου έχει την ταχύτερη και την πιο αποδοτική προσρόφηση  $\text{N-NH}_4$ , κρίνοντας από την μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης και από τη μικρότερη τελική συγκέντρωση που έχει επιτύχει το δείγμα. Οι τελικές συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων είναι πολύ χαμηλές, ανάλογα πάντα και με την αρχική συγκέντρωση των υδατικών διαλυμάτων  $\text{NH}_3\text{-N}$ .



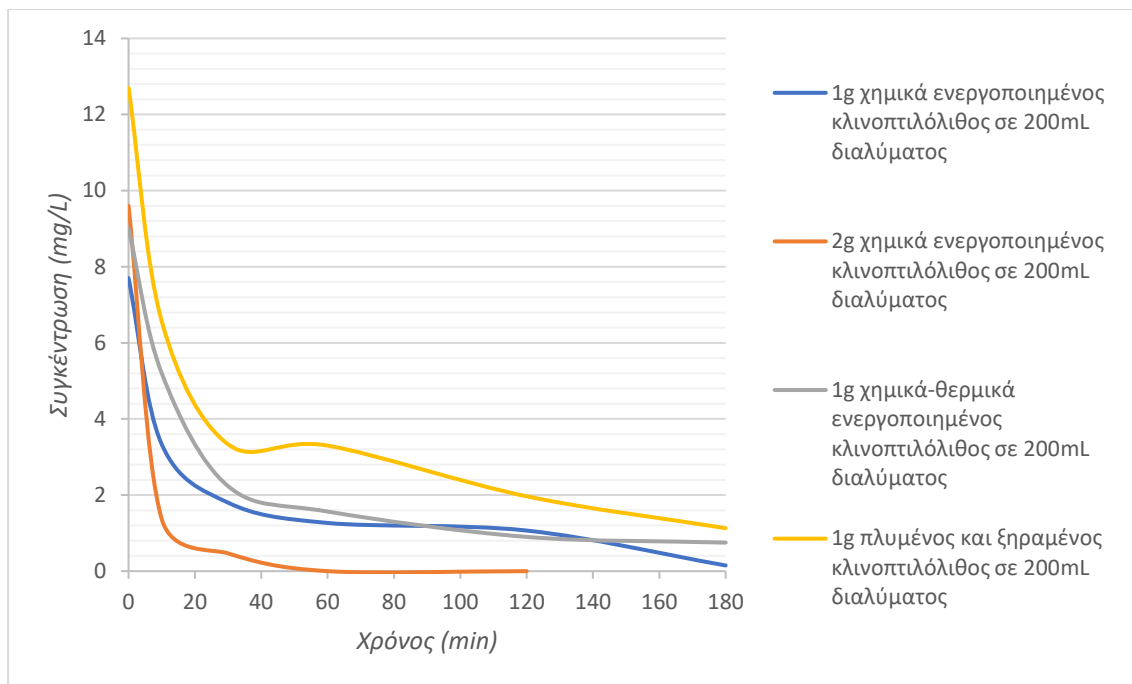
Διάγραμμα 9: Επίδραση του pH=5 στην προσρόφηση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου

Σε συνθήκες pH=5, η ποσότητα των 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου έχει την ταχύτερη και την πιο αποδοτική προσρόφηση  $\text{N-NH}_4$ , επιτυγχάνοντας ολική απομάκρυνση. Παρόμοια απόδοση όλα τα δείγματα κλινοπτιλόλιθου, ενώ μια μικρή καθυστέρηση στη δέσμευση αμμωνίας φαίνεται να έχει το 1g από τον πλυμένο και ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο, που, όμως, καταφέρνει τελικά να φέρει στα ίδια επίπεδα με τα υπόλοιπα δείγματα κλινοπτιλόλιθου.



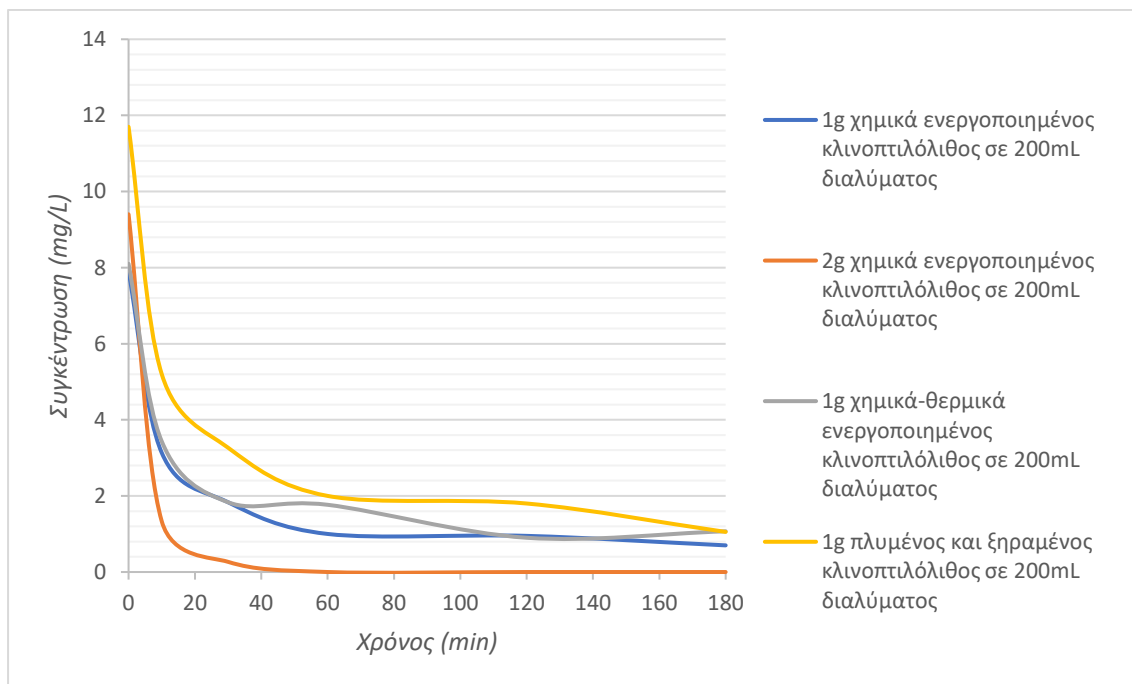
Διάγραμμα 10: Επίδραση του pH=6 στην προσρόφηση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου

Οι καμπύλες προσρόφησης για το pH=6 κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα για όλα τα δείγματα κλινοπτιλόλιθου, παρόμοιες κλίσεις και τελικές απομακρύνσεις αμμωνίας, με ένα μικρό προβάδισμα για το δείγμα των 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου.



Διάγραμμα 11: Επίδραση του pH=7 στην προσρόφηση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου

Για το pH=7, τα αποτελέσματα προσρόφησης ποικίλουν με το δείγμα των 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου να επιτυγχάνει ολική αφαίρεση  $\text{NH}_4^+$  και με ταχεία προσρόφηση, ενώ με τη σειρά αναφοράς 1g ίδιας επεξεργασίας, το 1g χημικά-θερμικά ενεργοποιημένου και πλυμένου-ξηραμένου η ταχύτητα προσρόφησης μειώνεται σταδιακά.



Διάγραμμα 12: Επίδραση του pH=8 στην προσρόφηση NH<sub>3</sub>-N από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου

Βασιζόμενοι στα διαγράμματα 4.2 Δεδομένο pH, συμπεραίνουμε ότι η αλλαγή των συνθηκών οξύτητας, δεν επηρεάζουν σημαντικά το ρυθμό προσρόφησης. Φαίνεται ότι η ταχύτητα κάθε δείγματος να προσροφήσει το διαθέσιμο προσροφούμενο υλικό εξαρτάται περισσότερο από τη δυναμικότητα του ίδιου, και όχι σε αντιληπτό βαθμό από τις μεταβολές του pH. Πιο συγκεκριμένα, για τα δείγματα του ενός γραμμαρίου χημικά και χημικά – θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου είναι ελάχιστα πιο ευνοϊκό το όξινο περιβάλλον, αντίθετα με το δείγμα των 2 γραμμαρίων επεξεργασμένου χημικά δείγματος που ευνοείται πολύ περισσότερο σε αλκαλικό. Ο κλινοπτιλόλιθος που πλύθηκε και ξηράθηκε σε φούρνο, έχει αυξητική τάση προσρόφησης τόσο σε όξινες συνθήκες, όσο και σε βασικές σε σύγκριση με ένα ουδέτερο pH στραγγίσματος. Γενικά, η τιμή 6 του pH στα διαλύματα στραγγίσματος παρουσιάζει τη μικρότερη απόδοση στην πλειονότητα των δοκιμών, εκτός του 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου που η μικρότερη βρίσκεται στο pH = 7, μεταξύ των ήδη χαμηλότερων τιμών κλίσης από των υπόλοιπων δειγμάτων.

#### 4.1.3 Ποσοστιαία απομάκρυνση αμμωνιακών

Εκτός από το ρυθμό προσρόφησης, είναι ουσιώδες να γνωρίζουμε και την ποσοστιαία απομάκρυνση των αμμωνιακών που καταφέρνουν τα διάφορα δείγματα κλινοπτιλόλιθου, που δεν αποτυπώνεται στα παραπάνω διαγράμματα λόγω των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων, αλλά και την τελική απομάκρυνση που επιτεύχθηκε σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 7: Η ποσοστιαία απομάκρυνση NH<sub>3</sub>-N των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH = 4

	1g χημικά ενεργοποιημένο ς κλινοπτιλόλιθος	2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g χημικά- θερμικά ενεργοποιη- μένος κλινοπτιλόλιθος	1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος
10 min	57%	74%	42%	46%
30 min	75%	90%	64%	69%
60 min	92%	96%	80%	78%
120 min	94%	97%	91%	83%
180 min	86%	100%	96%	90%

Πίνακας 8: Η ποσοστιαία απομάκρυνση NH<sub>3</sub>-N των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε pH = 5

	1g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g χημικά- θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος
10 min	65%	85%	45%	53%
30 min	84%	99%	78%	70%
60 min	92%	99%	83%	85%
120 min	94%	100%	92%	85%
180 min	96%	100%	92%	92%



Πίνακας 9: Η ποσοστιαία απομάκρυνση  $\text{NH}_3\text{-N}$  των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε  $\text{pH}=6$

	1g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g χημικά- θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος
10 min	54%	74%	63%	67%
30 min	73%	84%	79%	79%
60 min	83%	85%	84%	82%
120 min	83%	86%	92%	87%
180 min	86%	86%	94%	88%

Πίνακας 10: Η ποσοστιαία απομάκρυνση  $\text{NH}_3\text{-N}$  των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε  $\text{pH}=7$

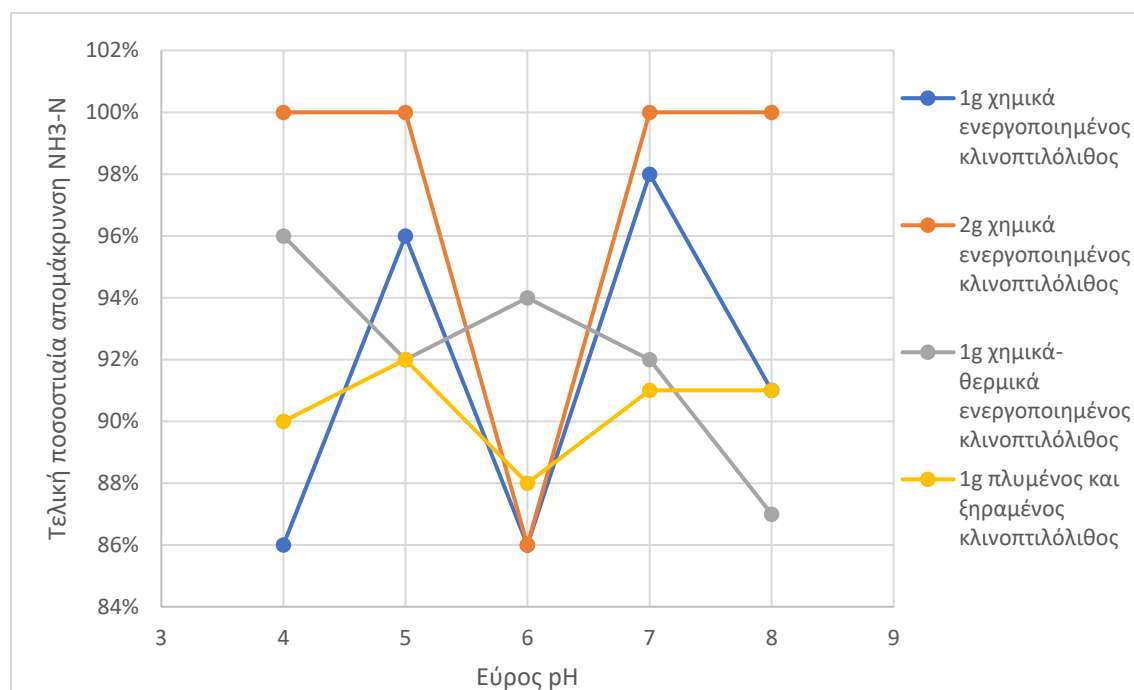
	1g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g χημικά- θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος
10 min	57%	86%	42%	48%
30 min	77%	95%	75%	74%
60 min	84%	100%	83%	74%
120 min	86%	100%	90%	85%
180 min	98%	100%	92%	91%

Πίνακας 11: Η ποσοστιαία απομάκρυνση  $\text{NH}_3\text{-N}$  των δειγμάτων σε 200ml διαλύματος σε  $\text{pH}=8$

	1g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g χημικά- θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος	1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος
10 min	60%	86%	58%	56%
30 min	77%	97%	77%	72%
60 min	87%	100%	78%	83%
120 min	88%	100%	89%	85%
180 min	91%	100%	87%	91%

Από τα ποσοστά αφαίρεσης που αναλύονται παραπάνω, γίνεται προφανές ότι από τα πρώτα 10 λεπτά, όλα τα είδη κλινοπτιλόλιθου προσροφούν σχεδόν τη μισή συγκέντρωση αμμωνιακών, ενώ σε περιπτώσεις το ορυκτό φτάνει σε επιθυμητό στόχο, ακόμη και στο διάστημα της μίας ώρας. Τα δύο δείγματα των χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, καταφέρνουν καλύτερη απομάκρυνση σε μικρότερο χρονικό διάστημα, 10min και 30min, σχεδόν σε όλες τις μεταβολές του  $\text{pH}$  (εξαιρουμένου του  $\text{pH} = 6$ , για δείγμα 1g χημικά ενεργοποιημένου, στα 30min). Στα 60min, τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται στο 86%, ενώ εμφανίζονται τιμές έως και 100%, δηλαδή ολοκληρωτικής απομάκρυνσης των αμμωνιακών με τη χρήση 2g χημικά

ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου. Ο μέσος όρος της τελικής απομάκρυνσης είναι 93%, που είναι επίσης ένα υψηλό ποσοστό αφαίρεσης των αμμωνιακών από το δείγμα μετά από 3 ώρες.



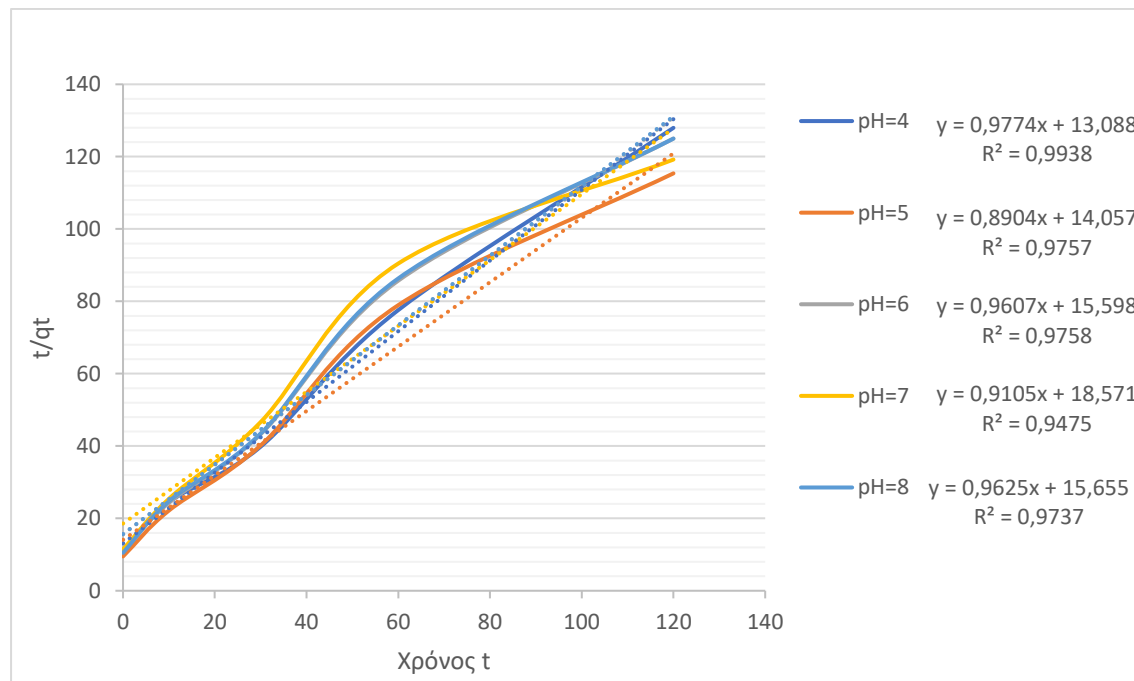
Διάγραμμα 13: Η ποσοστιαία αποτελεσματικότητα αφαίρεσης  $\text{NH}_3\text{-N}$  κάθε δείγματος κλινοπτιλόλιθου στο διάστημα μελέτης pH 4 έως 8.

Η επίδραση του pH στην τελική αφαίρεση των αμμωνιακών ιόντων αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 13, και αφορά για τις τιμές pH 4, 5, 6, 7 και 8, την τελική ποσοστιαία απομάκρυνση που καταφέρνει κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου, του 1g χημικά ενεργοποιημένου, των 2g χημικά ενεργοποιημένου, του 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου και του 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου. Στις ακραίες τιμές pH=4 και pH=8 υπάρχει μια «ποικιλομορφία» κατά την εξαγωγή δεδομένων από την παρουσία μέγιστων (100%) τιμών έως και των ελάχιστων (86%). Τα 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, δεν επηρεάζονται από τις όξινες ή τις αλκαλικές συνθήκες προσρόφησης στο υδατικό διάλυμα αμμωνιακών, ενώ στη μισή ποσότητα του 1<sup>ος</sup> γραμμαρίου, οι ίδιες συνθήκες φαίνεται να καθυστερούν ή και να εμποδίζουν το αποτέλεσμα αφαίρεσης κατιόντων. Με την αυξητική πρόοδο των τιμών pH, το δείγμα του 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, παρουσιάζει μείωση στην ικανότητα προσρόφησης, έχοντας κατακτήσει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης (96%) σε όξινο περιβάλλον και πέφτει 10 μονάδες, σε ποσοστό 87%, σε πιο αλκαλικό. Το δείγμα 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου, παρουσιάζει πιο ομαλή συμπεριφορά στις διάφορες εναλλαγές του pH και επομένως να επιτυγχάνει ένα μέσο όρο απομάκρυνσης ~90% χωρίς σημαντικές αποκλίσεις. Συγκεντρωτικά, οι τιμές pH 5 και 7 δείχνουν μια εύνοια στην προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$ , συγκεντρώνοντας τις τελικές τιμές απομάκρυνσης σε υψηλότερα επίπεδα, πάνω από 90% για κάθε

δείγμα που επιλέχθηκε. Αντίθετα, σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον, για την τιμή pH=6, τα ποσοστά απομάκρυνσης συγκεντρώνονται χαμηλότερα σε όλα τα είδη δείγματος.

#### 4.1.4 Κινητική προσρόφησης δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου

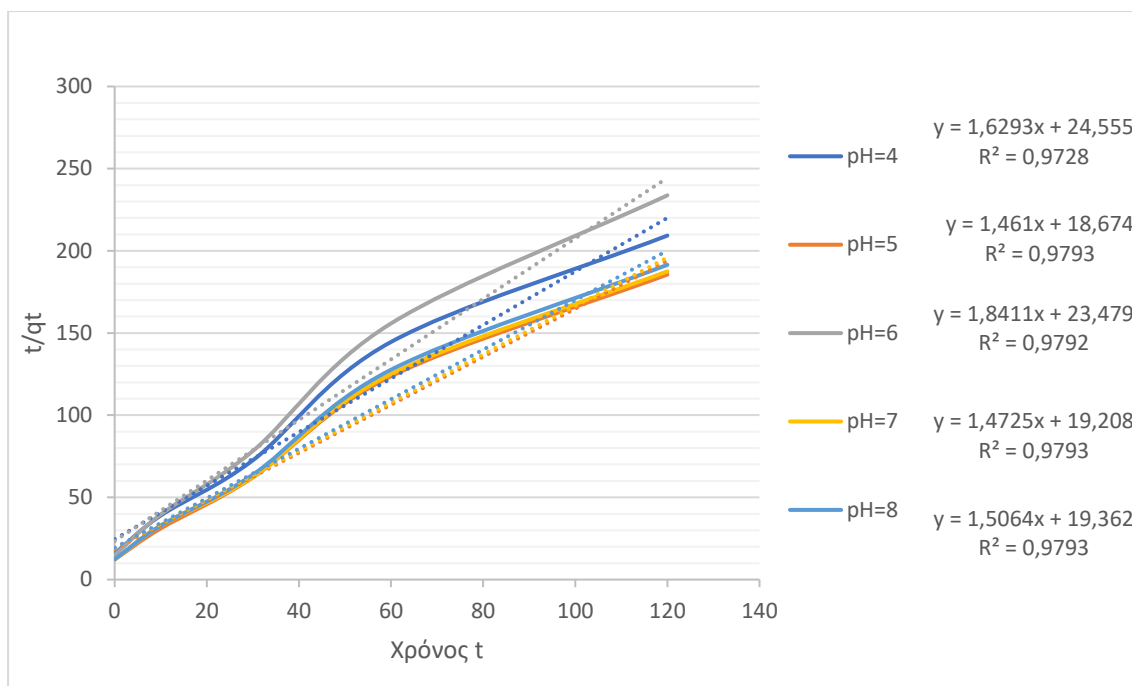
Χρησιμοποιώντας το μοντέλο δεύτερης τάξης που προσαρμόζεται καλύτερα στην κινητική προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από τον κλινοπτιλόλιθο, δημιουργήθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα και οι πίνακες με τις σταθερές  $q_e$ ,  $k_2$  και  $R^2$ , οι οποίες μπορούν να περιγράψουν την ικανότητα προσρόφησης του κλινοπτιλόλιθου.



Διάγραμμα 14: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 1g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο

Πίνακας 12: Οι σταθερές του 2<sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για το 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος NH<sub>3</sub>-N

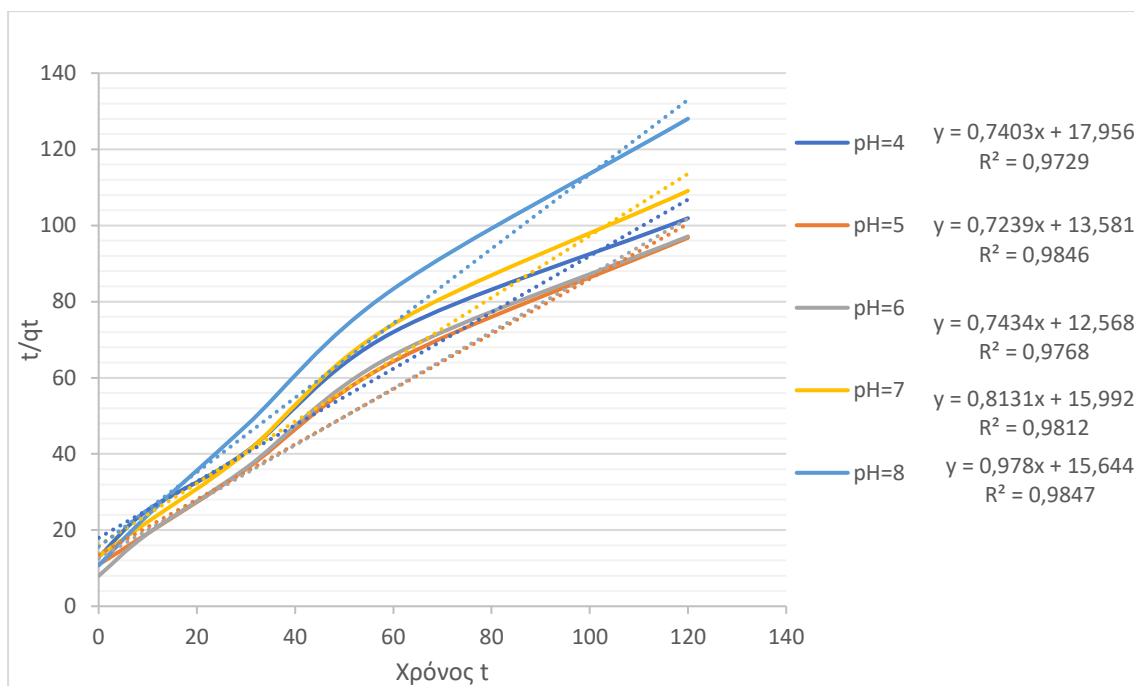
pH	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
4	1,4769	0,2381	0,9774
5	1,6007	0,1199	0,8904
6	1,4838	0,1150	0,9607
7	1,5479	0,0601	0,9105
8	1,4794	0,1163	0,9625



Διάγραμμα 15: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 2g χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο

Πίνακας 13: Οι σταθερές του 2<sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για τα 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος  $\text{NH}_3\text{-N}$

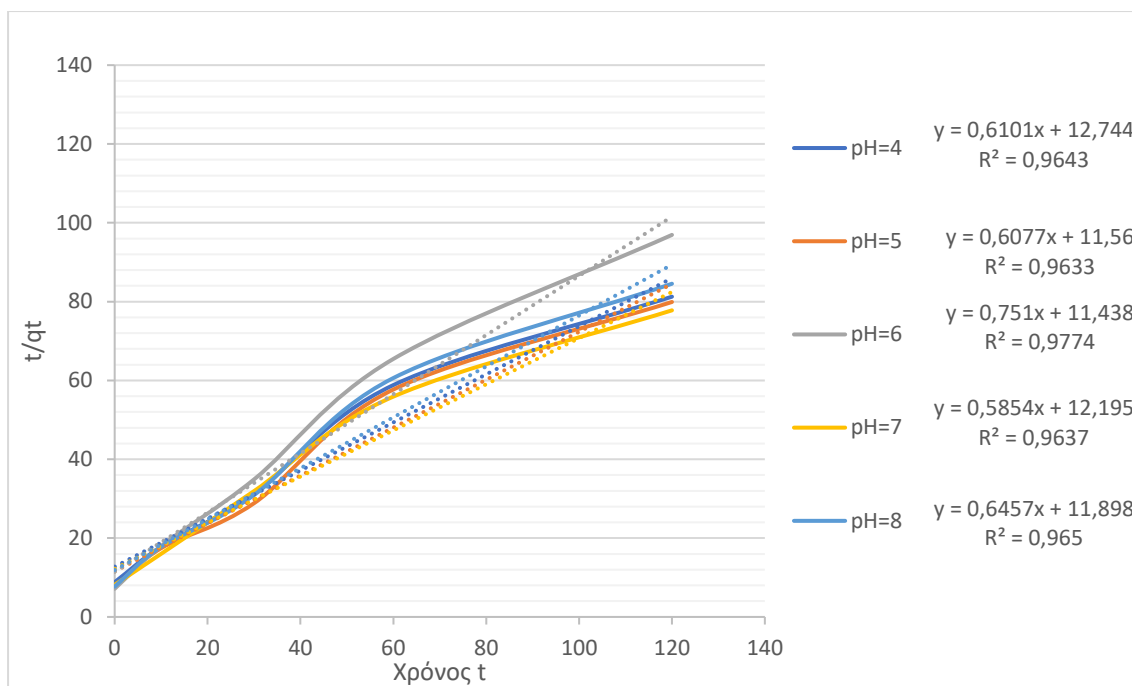
pH	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
4	0,8735	0,2811	0,9728
5	0,9773	0,9527	0,9793
6	0,7754	1,2582	0,9792
7	0,9270	1,3310	0,9793
8	0,9478	0,8994	0,9793



Διάγραμμα 16: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο

Πίνακας 14: Οι σταθερές του 2<sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για το 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος  $\text{NH}_3\text{-N}$

pH	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
4	1,9230	0,0303	0,9729
5	0,5059	0,7817	0,9846
6	0,5215	1,0270	0,9768
7	0,5691	0,4930	0,9812
8	0,6836	0,5256	0,9847



Διάγραμμα 17: Μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου από 1g πλυμένο και ξηραμένο κλινοπτιλόλιθο

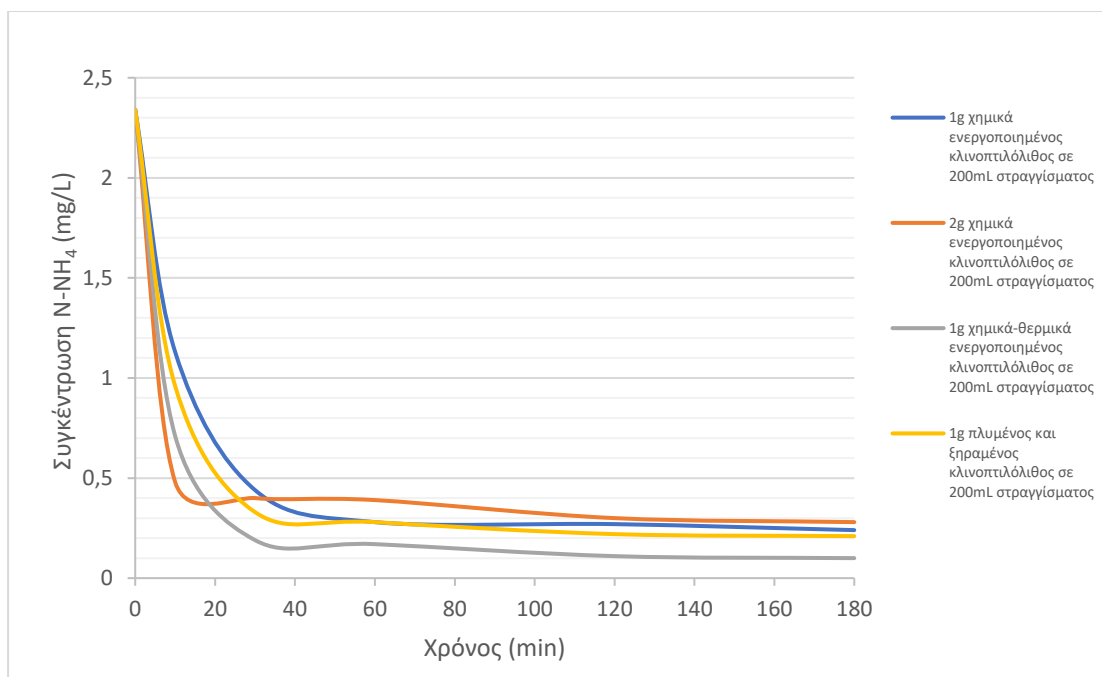
Πίνακας 15: Οι σταθερές του 2<sup>ου</sup> μοντέλου κινητικής προσρόφησης για το 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml διαλύματος NH<sub>3</sub>-N

pH	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg·min)	R <sup>2</sup>
4	2,3244	0,0358	0,9643
5	2,3328	0,0459	0,9633
6	1,8994	0,1172	0,9774
7	2,4235	0,0344	0,9637
8	2,1967	0,0532	0,9650

#### 4.2 Προεπεξεργασμένο στραγγίσμα

Τα προεπεξεργασμένα στραγγίσματα που συλλέχθηκαν από την ΜΕΣ των ΧΥΤΑ Μαυροράχης, υποβλήθηκαν πρώτα σε έναν έλεγχο pH και συγκέντρωσης NH<sub>3</sub>-N, από τον οποίο προέκυψαν αρχικό pH = 6,25 και αρχική συγκέντρωση 2,34mg/L, η οποία είναι ιδιαίτερα χαμηλή και εντός νομοθετικού ορίου. Ωστόσο, λαμβάνουμε υπόψιν ότι πρόκειται για ένα μεμονωμένο δείγμα, για το οποίο έγινε μια “ex-situ” εξέταση ποιοτικών χαρακτηριστικών, τα οποία ενδέχεται να έχουν σφάλμα, λόγω αποθήκευσης και μεταφοράς. Ενδεικτικά, αναφέρονται και προηγούμενες τιμές συγκεντρώσεων NH<sub>3</sub>-N, όπως αυτές ανακτήθηκαν από τα επίσημα αποτελέσματα αναλύσεων της ΜΕΣ Χ. Μαυροράχης, από την έξοδο της ΜΕΣ, με τη μέθοδο Hack LCK 304.

- Για την περίοδο ανάλυσης 04/04/2024 – 15/04/2024, η τιμή του αμμωνιακού αζώτου μετρήθηκε 4,65 mg/L
- Για την περίοδο ανάλυσης 10/10/2024 – 16/10/2024, η τιμή του αμμωνιακού αζώτου μετρήθηκε 13,87 mg/L



Διάγραμμα 18: Η προσρόφηση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από το κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου σε προπεξεργασμένο στράγγισμα με  $\text{pH} = 6,25$  και αρχική συγκέντρωση 2,34 mg/L

Όλα τα δείγματα κλινοπτιλόλιθου προσροφούν την πλειονότητα των  $\text{NH}_4^+$  στο διάστημα των πρώτων 30 λεπτών και καταφέρνουν να φτάσουν την υπολειπόμενη συγκέντρωση περίπου στα 0,34 mg/L (μέση τιμή) από τα 2,34 mg/L που είχε αρχικά το στράγγισμα. Η προσρόφηση γίνεται αρχικά σε γρήγορο ρυθμό σε όλες τις περιπτώσεις δειγμάτων, λαμβάνοντας υπόψιν την έντονα φθίνουσα πορεία της καμπύλης μέχρι το διάστημα των 30 λεπτών, ενώ μετά το πέρας τους, οι καμπύλες μοιάζουν σχεδόν επίπεδες. Αυτό συμβαίνει γιατί έχει προσροφηθεί το μεγαλύτερο μέρος του  $\text{NH}_3\text{-N}$  και μειώνονται τα διαθέσιμα κατιόντα, ενώ ταυτόχρονα έχει καλυφθεί και μέρος από τα ελεύθερα κελιά της δομής των κλινοπτιλόλιθων. Ωστόσο, η προσρόφηση συνεχίζει να διενεργείται μέσα στα διαλύματα, αφού υπάρχει μια μικρή, αλλά σημαντική μείωση στις τιμές των συγκεντρώσεων, από τα 60 έως τα 180 λεπτά. Αυτό υποδεικνύει ότι τα δείγματα κλινοπτιλόλιθων είναι ακόμα ικανά να προσροφήσουν  $\text{NH}_4^+$ , αφού σε διαφορετική περίπτωση οι τιμές θα παρέμειναν ίδιες σε κάθε χρονικό βήμα ή μπορεί να είχαν μια μικρή αύξηση, αν το σύστημα είχε περάσει το σημείο της ισορροπίας και ξεκινούσε το φαινόμενο της εκρόφησης της αμμωνίας από το ζεόλιθο. Το δείγμα του χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, έχει την καλύτερη απόδοση, έχοντας μια αρκετά μεγάλη κλίση στην καμπύλη προσρόφησης, δηλαδή μια γρήγορη απομάκρυνση του  $\text{NH}_3\text{-N}$  στα πρώτα 30 λεπτά, ενώ καταφέρνει παράλληλα και τη μεγαλύτερη ποσότητα προσρόφησης  $\text{NH}_4^+$  από τα 30 λεπτά και καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων.

Πίνακας 16: Η ποσοστιαία απομάκρυνση  $\text{NH}_3\text{-N}$  των δειγμάτων σε 200ml προεπεξεργασμένο στραγγίσμα με  $\text{pH} = 6,25$  και αρχική συγκέντρωση 2,34 mg/L

	1g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος σε 200mL στραγγίσματος	2g χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος σε 200mL στραγγίσματος	1g χημικά-θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος σε 200mL στραγγίσματος	1g πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος σε 200mL στραγγίσματος	Μέσος όρος τιμών
<b>10 min</b>	52%	79%	70%	59%	<b>65%</b>
<b>30 min</b>	81%	83%	92%	86%	<b>85%</b>
<b>60 min</b>	88%	83%	93%	88%	<b>88%</b>
<b>120 min</b>	88%	87%	95%	91%	<b>90%</b>
<b>180 min</b>	90%	88%	96%	91%	<b>91%</b>

Από τον Πίνακα 13 με τις ποσοστιαίες απομακρύνσεις ανά τα χρονικά διαστήματα που πάρθηκαν οι μετρήσεις των εναπομεινάντων  $\text{NH}_4^+$ , προκύπτει μια καλύτερη εικόνα από τις καμπύλες των διαγραμμάτων για την τελική απόδοση του κλινοπτιλόλιθου μετά από τις διαφορετικές επεξεργασίες του, αλλά και μια πιο γενική εικόνα με την παρουσίαση των μέσων όρων των ποσοστιαίων τιμών. Συγκεκριμένα, το 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου και το 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου σε 200ml στραγγίσματος έκαστος, ξεκινάει με τη μικρότερη προσρόφηση το πείραμα, αλλά η τελική απομάκρυνση κυμαίνεται κοντά στο μέσο όρο. Τα 2g του ίδιου κλινοπτιλόλιθου καταφέρνουν από τα πρώτα 10 λεπτά να απομακρύνουν το 80% των διαθέσιμων  $\text{NH}_4^+$ , και να κρατήσουν, ωστόσο, σχεδόν την ίδια προσροφημένη ποσότητα (88%) έως το τέλος των μετρήσεων. Αυτό το γεγονός μπορεί να αποδειχθεί ωφέλιμο για μια μονάδα στραγγισμάτων, στην οποία ο σχεδιασμός λειτουργίας της για το χρόνος επαφής πρέπει να είναι σύντομος και με προβλεπόμενα αποτελέσματα. Την καλύτερη απόδοση προσρόφησης  $\text{NH}_3\text{-N}$  καταφέρει το 1g χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, αφού έχει μια ανταγωνιστικά καλή τιμή εκκίνησης για την προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$ , όσο αυτά βρίσκονται ακόμα σε διαθεσιμότητα, αλλά συνεχίζει να προσροφά το 96% αυτών των κατιόντων στη μέτρηση των 180 λεπτών, που υποδεικνύει ότι δυνητικά θα μπορούσε να προσροφήσει το σύνολό τους. Η δυναμικότητα αυτού του συστήματος σε σύγκριση με τα άλλα, ίσως βασίζεται στη θερμική επεξεργασία που δημιουργήσε την κατάλληλη ορυκτολογική δομή για τη μέγιστη προσρόφηση.



### 4.3 Συζήτηση

Συμπερασματικά, ο κλινοπτιλόλιθος πρόκειται για ένα ορυκτό με μια υψηλή προσροφητική ικανότητα, βασιζόμενοι στην αποτελεσματική απομάκρυνση του  $\text{NH}_3\text{-N}$ , φτάνοντας το 100% με το δείγμα των 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε όλες τις συνθήκες pH, εκτός για την τιμή 6. Από τα πρώτα 10 λεπτά ο κλινοπτιλόλιθος καταφέρνει να δεσμεύσει πάνω από το 60% διαθέσιμων κατιόντων ως μέσος όρος τιμών παρατήρησης, και στη μισή ώρα ο ίδιος όρος κυμαίνεται στα 80%, που αποδεικνύει και μια υψηλή ταχύτητα προσρόφησης. Μετά την ολοκλήρωση των 2 ωρών ανάδευσης, ο κλινοπτιλόλιθος, γενικά, επιτυγχάνει να προσροφήσει το 90% της συγκέντρωσης του  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Άξιο παρατήρησης είναι η συνέπεια των καλών αποτελεσμάτων σε κάθε περίπτωση δείγματος και pH, και στη διατήρηση του φαινομένου, αφού καμία ευθεία αποτελεσμάτων δεν παρεκκλίνει από τη σταθερή πορεία της προς το 0.

Η προσρόφηση της αμμωνίας από τον κλινοπτιλόλιθο είναι μια πολύ σύντομη διεργασία που ολοκληρώνεται σχεδόν στα 15 λεπτά (Du et al., 2005), γι' αυτό η πρώτη δειγματοληψία έγινε στα 10 λεπτά. Σύμφωνα με τη μελέτη του Du et al., 2005, για αρχικές συγκεντρώσεις 18,3mg/L, 8,4mg/L και 2,1mg/L σε συνθήκες pH 4 έως 8, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις διαμορφώθηκαν από 50% για τα 18,3mg/L, ως τα 90% και 100% για τις δύο μικρότερες στη διάρκεια της ανάδευσης 1g κλινοπτιλόλιθου σε 200mL αμμωνιακού διαλύματος. Στην παρούσα πειραματική διάταξη, ακόμα στην περίπτωση που η αρχική συγκέντρωση ήταν περίπου 12mg/L, τελική προσρόφηση ήταν ~90%. Γενικά, στο εύρος τιμών που εξετάστηκε στα υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$ , από 7,7 έως 12,7mg/L, η ποσοστιαία αφαίρεση ήταν από 86% έως 100%, που υποδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις ήταν ιδιαίτερα χαμηλές και ο κλινοπτιλόλιθος είχε πολύ καλή προσροφητική ικανότητα. Η καλύτερη απόδοση του κλινοπτιλόλιθου σε αυτή τη μελέτη, βασίζεται και στην μικρότερη κοκκομετρία που επιλέχθηκε, συγκριτικά με την 0,45-0,90 mm του Du et al., 2005. Η κοκκομετρία που επιλέχθηκε στην παρούσα διπλωματική, ήταν 0,355-0,600 (mm), η οποία, με βάση διάφορες μελέτες (Dong et al., 2017; Lebedynets et al., 2004) λειτουργεί καταλυτικά στην προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$ , όσο μειώνεται, δηλαδή, η διάμετρος των κόκκων του κλινοπτιλόλιθου.

Σε πραγματικές συνθήκες, παρουσία και άλλων κατιόντων που ανταγωνίζονται τις ελεύθερες αρνητικά φορτισμένες θέσεις (κελιά) του κλινοπτιλόλιθου, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης σε προεπεξεργασμένο στραγγίσμα από την ΜΕΣ Χ. Μαυροράχης. Η έξοδος της εγκατάστασης αφήνει μια υπολειπόμενη συγκέντρωση αμμωνίας από περίπου 5-15 mg/L, τα οποία μπορούν να μειωθούν σε ακόμα πιο ασφαλή επίπεδα για τον υδάτινο αποδέκτη τους. Επομένως, εξετάστηκαν τα 4 δείγματα κλινοπτιλόλιθου με σκοπό την περαιτέρω μείωση του αμμωνιακού φορτίου, η οποία αποδείχθηκε σε κάθε περίπτωση με τη λήψη μετρήσεων ανά χρονικά διαστήματα των 10, 30, 60, 120 και 180 λεπτών. Η αρχική συγκέντρωση σε  $\text{NH}_3\text{-N}$  στα προεπεξεργασμένα στραγγίσματα που συλλέχθηκαν μετά τη διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, ήταν 2,34 mg/L, η οποία μετρήθηκε στο εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών με τη μέθοδο Hach 380 N. Η τιμή είναι πολύ χαμηλή, ωστόσο μπορούμε ακόμα να μελετήσουμε την ικανότητα προσρόφησης του κλινοπτιλόλιθου παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων σε  $\text{NH}_4^+$ . Σε ελαφρώς όξινες και

ουδέτερες συνθήκες pH, ο κλινοπτιλόλιθος, βάσει των πειραμάτων με τα υδατικά διαλύματα αμμωνίας, έχει μειωμένη προσροφητική ικανότητα. Στην πράξη, στην τιμή  $\text{pH} = 6,25$  όπως μετρήθηκε εργαστηριακά, ο κλινοπτιλόλιθος καταφέρνει γενικά να απομακρύνει την ίδια ποσότητα  $\text{NH}_3\text{-N}$ , με την περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων αμμωνίας με  $\text{pH} = 6$ . Ο μέσος όρος ποσοστιαίων απομακρύνσεων των 10 λεπτών ήταν και στις δύο περιπτώσεις 65%, με τη γενική εικόνα των καμπυλών προσρόφησης να συγκλίνει κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και οι τιμές της τελικής απομάκρυνσης να είναι κοντινές ανά ζεύγη (υδατικό διάλυμα – στράγγισμα) για κάθε δείγμα κλινοπτιλόλιθου. Επομένως, ο παράγοντας του pH φαίνεται να είναι πρώτιστης σημασίας, αφού στα δύο πειράματα, υδατικό διάλυμα με  $\text{pH} = 6$  και προεπεξεργασμένο στράγγισμα με  $\text{pH} = 6,25$ , διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 8,4 έως 10,5 mg/L, σε σύγκριση με τα 2,34 mg/L που περιείχε αρχικά το στράγγισμα. Συνεπώς, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το δείγμα των 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου ανά 200ml για μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης σε συντομότερο χρόνο επαφής ή το δείγμα του 1g χημικά – θερμικά ενεργοποιημένου ανά 200 ml για μεγαλύτερη τελική προσροφητική απόδοση, ανεξάρτητα των αρχικών, αλλά χαμηλών συγκεντρώσεων.

## 5. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

### 5.1 Συμπεράσματα

Η παρουσία του  $\text{NH}_3\text{-N}$  στα στραγγίσματα των ΧΥΤΑ μπορεί άμεσα ή δυνητικά να δημιουργήσει το φαινόμενο του ευτροφισμού ή το πρόβλημα τοξικότητας στον κοντινότερο υδροφόρο που διαρρέουν ή στο οικοσύστημα του υδάτινου αποδέκτη που εκβάλλουν από την εγκατάσταση. Τα νομοθετικά όρια ποικίλουν σε κάθε περίπτωση, ανάλογα τον όγκο των στραγγισμάτων, τον ισοδύναμο πληθυσμό ή την ευαισθησία του υδάτινου οικοσυστήματος, ωστόσο η αφαίρεση της αμμωνίας από τις εκροές, ωφελεί στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η απομάκρυνση του  $\text{NH}_3\text{-N}$  με τη φυσικοχημική διεργασία της προσρόφησης με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου συγκεκριμένης κοκκομετρίας, ο οποίος υποβλήθηκε σε διάφορες επεξεργασίες (θερμικές, χημικές) και σε διάφορες συνθήκες pH (από 4 έως 8), οι οποίες συναντώνται στα στραγγίσματα. Η διεργασία της προσρόφησης έλαβε χώρα σε υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$  και σε στραγγίσματα με χαμηλή αρχική συγκέντρωση αμμωνίας, η οποία είναι ήδη επιτρεπτή στην εκροή μιας μονάδας επεξεργασίας.

Τα υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$  παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, ώστε να αποτελούνται από απιονισμένο νερό και  $\text{NH}_3$ , η οποία μετατρέπεται σε  $\text{NH}_4^+$  μέσα στο υδατικό διάλυμα. Σκοπός της παρασκευής των διαλυμάτων ήταν οι ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, στις οποίες μελετάται η προσροφητική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου. Παράλληλα, έγινε παραλαβή δείγματος προεπεξεργασμένου στραγγίσματος από τη διαδικασία της αντίστροφης ώσμωσης, που λειτουργεί η ΜΕΣ Χ.Μαυροράχης και αποτελεί το τελικό στάδιο αφαίρεσης των  $\text{NH}_4\text{-N}$  πριν την έξοδο (εκροή). Ο στόχος της μελέτης ενός τέτοιου στραγγίσματος, είναι η παρουσία μικρής, αλλά υπολογίσιμης συγκέντρωσης σε  $\text{NH}_3\text{-N}$ , τα οποία οφείλουν να είναι κάτω από τα ισχύοντα νομοθετικά όρια της ΚΥΑ 37507 (ΦΕΚ3525/Β/25-5-2023) και 2013/51/ΕΥΡΑΤΟΜ 22-10-2013, αλλά και αποβλέπουν και στην προστασία του υδάτινου φορέα σε βάθος χρόνου. Η συνεχής εκροή στραγγισμάτων, εμπλουτισμένα σε  $\text{NH}_4^+$ , μπορούν δυνητικά να προκαλέσουν το φαινόμενο του ευτροφισμού, ειδικά σε πιο περιορισμένους υδάτινους αποδέκτες με μικρό ρυθμό ανανέωσης υδάτων, ή μπορεί να υπάρξει ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα και κατ' επέκταση του πόσιμου νερού από τη συνεχή έκχυση. Ταυτόχρονα, επεξεργάστηκε ο κλινοπτιλόλιθος στο εργαστήριο και παρασκευάστηκαν 4 δείγματα, συγκεκριμένα πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος, χημικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος, χημικά και θερμικά ενεργοποιημένος κλινοπτιλόλιθος, ώστε να εξεταστεί η πιο αποδοτική μορφή του.

Η απόδοση των δειγμάτων του χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου είναι παρόμοια σε όξινες συνθήκες, ενώ σε pH = 7 και 8, η απόδοση του προσαυξημένου δείγματος έχει μια αυξημένη ικανότητα προσρόφησης στα υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Οι ρυθμοί προσρόφησης του χημικά - θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου και του πλυμένου – ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου παρέχουν ένα γενικά καλό αποτέλεσμα, αφού πετυχαίνουν ένα σταθερό αποτέλεσμα σε όλες τις μεταβολές του pH, με το δεύτερο να έχει συγκριτικά μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στις περισσότερες

δοκιμές. Συγκεκριμένα, έχει καταφέρει τον καλύτερο ρυθμό προσρόφησης από όλα σε όξινο περιβάλλον, το οποίο συναντάται στην αρχική φάση της υγειονομικής ταφής. Όμως, εκεί που σίγουρα υπερτερεί ο πλυμένος και ξηραμένος κλινοπτιλόλιθος σε σχέση με τα υπόλοιπα, είναι η ελάχιστη και συντομότερη επεξεργασία, στην οποία έχει υποβληθεί. Αυτό το δείγμα πλύθηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο ξηράνσεως για μία μέρα, υποβλήθηκε δηλαδή σε μια επεξεργασία που δεν απαιτούσε ιδιαίτερα υλικά ή εξοπλισμό για ένα εργαστήριο επεξεργασίας στραγγισμάτων, δεν καταναλώθηκε κάποια ουσία για χημική ενεργοποίηση, όπως επίσης δε χρειάστηκε να καταναλωθεί επιπλέον χρόνος και ενέργεια για τη θερμική ενεργοποίησή του. Συνοψίζοντας, είναι ένα δείγμα με συντομότερη και πιο οικονομική διαδικασία παρασκευής του που προσφέρει ανταγωνιστικά αποτελέσματα προσρόφησης.

Από την άλλη πλευρά, πρέπει να επισημανθεί ότι η διπλάσια ποσότητα κλινοπτιλόλιθου καταφέρει πιο άμεση προσρόφηση, που φέρνει το δίλημμα μεταξύ οικονομίας και ταχύτητας. Σίγουρα η αφθονία του ορυκτού στη φύση, το καθιστά ευρέως διαθέσιμο και οικονομικό στην απόκτηση, όμως είναι ουσιαστικός παράγοντας η μη σπατάλη των πόρων ως μέρος της κυκλικής οικονομίας. Το ισοζύγιο εισόδου και εξόδου στραγγισμάτων μιας εγκατάστασης, είναι το κρίσιμο σημείο, αφού ανάλογα την ποσότητα που εισέρχεται στην εγκατάσταση, της δυναμικότητας του έργου και τις εκάστοτε νομοθεσίες που ισχύουν για την εκροή, εξάγεται το ιδανικότερο συμπέρασμα. Η πειραματική διάταξη, ο εξοπλισμός της, τα πειραματικά ζητούμενα και δεδομένα, συντελούν στη δημιουργία μιας θετικής εικόνας για το ορυκτό. Υψηλότερες ή χαμηλότερες συγκεντρώσεις (προεπεξεργασμένων) στραγγιδίων σε όξινο, βασικό ή αλκαλικό περιβάλλον, δεν φαίνεται να επηρεάζουν την απόδοση απομάκρυνσης  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Τα υλικά που χρειάστηκαν για την έρευνα της προσρόφησης είναι εύκολα προσβάσιμα, οι batch, οι χημικές ουσίες και το σημαντικότερο, ο ίδιος ο κλινοπτιλόλιθος. Ακόμα, το μεγαλύτερο μέρος, περίπου το 80% των  $\text{NH}_4^+$  καταφέρνει να δεσμευτεί στα πρώτα 30', επομένως η συγκέντρωση της εκροής θα είναι ήδη κατάλληλη προς τροφοδοσία συστήματος ή διοχέτευση σε υδάτινο φορέα.

Η συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$  του προεπεξεργασμένου στραγγίσματος που προσδιορίστηκε εργαστηριακά με τη μέθοδο Hach 380 N, ήταν μόλις 2,34 mg/L, που όμως δίνει την ευκαιρία μελέτης της προσροφητικής ικανότητας. Το δείγμα του χημικά και θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου είχε την καλύτερη απόδοση προσρόφησης, έχοντας επιτύχει την υψηλότερη (>90%) απομάκρυνση  $\text{NH}_4^+$  στο μικρότερο χρόνο επαφής. Δεύτερη επιλογή είναι και η χρήση διπλάσιας ποσότητας ανά 200ml στραγγίσματος από το δείγμα του χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου, το οποίο είχε μεγαλύτερη αφαίρεση  $\text{NH}_3\text{-N}$  από τα πρώτα 10 λεπτά. Επομένως, η επιλογή είναι ανάλογα με το χρόνο διάθεσης της μονάδας για τον καθαρισμό του στραγγίσματος ή την τελική απαίτηση χαμηλότερων τιμών συγκεντρώσεων στην εκροή.

## 5.2 Μελλοντική έρευνα

Η διερεύνηση της σωστής θερμοκρασίας ξήρανσής του κλινοπτιλόλιθου και η χρήση μικρότερης ποσότητας χρήζουν περισσότερη μελέτη πάνω στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης και συγχρόνως μικρότερη σπατάλη πόρων. Επιπλέον, η επιλογή

μικρότερης κοκκομετρίας κλινοπτιλόλιθου, μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα. Όπως επίσης, θα βοηθούσε μια ορυκτολογική έρευνα πάνω στη δομή του επιλεγμένου κλινοπτιλόλιθου και γενικότερα, μια χαρτογράφηση ακριβείας των διαθέσιμων κοιτασμάτων ζεόλιθου στη χώρα. Παρόλα αυτά, μια επιθυμητή κατάληξη του χρησιμοποιημένου ζεόλιθου, θα ήταν και η προσπάθεια αναγέννησής του, ώστε να μειωθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, κατά τη εξόρυξη και την ογκώδη χρήση του. Η διαδικασία αναγέννησης περιλαμβάνει την απομάκρυνση των προσροφημένων ουσιών από το πορώδες ορυκτό, ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί για νέες διεργασίες προσρόφησης, μειώνοντας την ανάγκη για νέα ποσά ζεόλιθου και περιορίζει τη συσσώρευση αποβλήτων. Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμο να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ της αναστρέψιμης συμπεριφοράς λόγω αναγέννησης και των αντιδράσεων δομικής κατάρρευσης, που το ορυκτό μπορεί να φτάσει λόγω της απώλειας νερού.

Δόκιμη λύση στην επιλογή κατάλληλου δείγματος είναι και ο προσδιορισμός του pH που ήδη έχουν τα στραγγίσματα, όπως έχει ήδη αναλυθεί στις ενότητες 1.5.1 Χαρακτηριστικά στραγγισμάτων και 5.1 Συμπεράσματα. Ένα στρώμα πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου κατά τη δημιουργία ενός νέου ΧΥΤΑ, θα απομάκρυνε αποτελεσματικά ένα μεγάλο ποσοστό αμμωνιακών, αφού τα στραγγίσματα που θα διέρρεαν, θα ήταν σε πρώιμη φάση με χαμηλό pH. Σε παλαιότερους χώρους ταφής, που έχουν ήδη κατασκευαστεί τα ενδιάμεσα και τελικά στρώματα, και που ακόμα, έχει σταματήσει η νέα εναπόθεση αποβλήτων, η συλλογή των στραγγισμάτων και η επεξεργασία τους σε ειδική μονάδα εργαστηρίου με χημικά ενεργοποιημένο κλινοπτιλόλιθο, θα μπορούσε να λειτουργήσει πιο αποδοτικά.

Σίγουρα, και η αύξηση της χρονικής περιόδου της έρευνας και συμπερασματικά, της χρονικής επαφής του κλινοπτιλόλιθου με το υδατικό διάλυμα του  $\text{NH}_3\text{-N}$ , θα μπορούσε να αποδείξει εις βάθος την προσροφητική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου. Συγχρόνως, εύλογη πρόταση, είναι η έρευνα σε στραγγίσματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αμμωνιακών και οποιαδήποτε άλλη διαφοροποίηση μπορεί να υπάρξει λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών, αντίθετα με το ελεγχόμενο περιβάλλον του εργαστηρίου, τα υδατικά διαλύματα και τα προεπεξεργασμένα στραγγίσματα, που έχουν ήδη χαμηλή συγκέντρωση σε  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Στόχος είναι η αξιοποίηση του κλινοπτιλόλιθου σε κάθε περίπτωση δέσμευσης αμμωνίας, ακόμα και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και παροχής πόσιμου νερού. Το πείραμα με τη χαμηλή συγκέντρωση  $\text{NH}_3\text{-N}$  στα προεπεξεργασμένα στραγγίσματα, έδειξε ότι η προσρόφηση των  $\text{NH}_4^+$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη συμμόρφωση των συγκεντρώσεων του πόσιμου νερού μέσα στα ισχύοντα νομοθετικά όρια, τα οποία είναι χαμηλότερα από εκείνα των στραγγισμάτων που προορίζονται μόνο για την εκροή τους σε έναν υδάτινο αποδέκτη.

Ο κλινοπτιλόλιθος έχει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης για το  $\text{NH}_3\text{-N}$ , αλλά για τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στα στραγγίσματα. Παράλληλα, στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων υπάρχουν κι άλλες επικίνδυνες ουσίες ή ιόντα, τα οποία θα μπορούσαν να απομακρυνθούν με ένα συνδυασμό προσροφητικών υλικών. Σε τελικά στάδια καθαρισμού, θα μπορούσε να εφαρμοστεί συνδυαστικά ζεόλιθος με ενεργό άνθρακα που καταφέρνει να δεσμεύσει τοξικές οργανικές ενώσεις, ή με τον

μπετονίτη, επίσης ορυκτό, που προσροφά βαρέα μέταλλα, αλλά και οργανικές ενώσεις. Τέλος, διάφορα είδη βιοάνθρακα ή τέφρας σε συνδυασμό με τον κλινοπτιλόλιθο, είτε μόνα τους, θα μπορούσαν να ερευνηθούν περαιτέρω, αφού παράγονται από καύση βιομάζας και με τη σωστή διαχείρισή τους, να θεωρηθούν και περιβαλλοντικά ωφέλιμοι.

## 6. Βιβλιογραφία

### 6.1 Ελληνική βιβλιογραφία

- Γιαννής, Α. (2025). *Αστικά Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων*. <https://www.chenveng.tuc.gr/el/spoydes/proptychiakes/proptychiaka-mathimata/7o-examino/mathima-7oy-examinoy-mp-338>
- Γρηγορόπουλος, Ν. (2003). *Συναρτήσεις κόστους και υπολογισμός όγκου διασταλλαγμάτων, διαρροών και εκπομπών από ΧΥΤΑ*. <https://doi.org/10.26233/HEALLINK.TUC.11623>
- Δ. Σκούρτης. (2021). Διαχείριση Αστικών Στερεών Αποβλήτων στην Ελλάδα: Πόσο απέχει από τη μετάβαση στη Κυκλική Οικονομία. *ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ*.
- Διαχείριση Απορριμμάτων στην Ελλάδα. (2025). *WWF Ελλάς*. [https://www.contentarchive.wwf.gr/images/pdfs/fact\\_sheet\\_sterea\\_apovlita.pdf](https://www.contentarchive.wwf.gr/images/pdfs/fact_sheet_sterea_apovlita.pdf)
- Διονυσίου. (2010). *Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης*. <https://drive.google.com/file/d/0B79REHei-i4aZXE1VF9NdG5nZ00/view?resourcekey=0-leW7dpVf9lNYv9CvprwuXGg>
- Εργοστάσια καύσης -πυρόλυσης. (2010, Αύγουστος 24). Διαχείριση Απορριμμάτων στην Ερμιονίδα
- Ζαγγανά, Ε. (2015). Στερεά απόβλητα και Αστική Ρύπανση . Στο *ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας.
- Κοκονάκη Φωτεινή. (2023). *Επίδραση βιοδιεγερτών στην ανάπτυξη, φυσιολογία και στην ανθεκτικότητα έναντι του παθογόνου μύκητα Botrytis cinerea σε γενετικό υλικό μαρουλιού*.
- ΚΥΡΩΣΗΣ, Μ. Ν. (2015). *Χωροθέτηση ΧΥΤΑ με βάση γεωπεριβαλλοντικά κριτήρια*. <http://oceanis.lib2.uniwa.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/2636/%CE%A7%CF%89%CF%81%CE%BF%CE%B8%CE%AD%CF%84%CE%B7%CF%83%CE%B7%20%CE%A7%CE%A5%CE%A4%CE%91.pdf?sequence=3&isAllowed=y>
- ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΑΕ. (2025). *Προμήθεια, εγκατάσταση και λειτουργία μονάδας αντίστροφης όσμωσης για την επεξεργασία στραγγισμάτων του ΧΥΤΑ Μαυροράχης του Περιφερειακού ΦΟΣΔΑ Κεντρικής Μακεδονίας - Μεσόγειος Α.Ε.* <https://mesogeos.gr/%cf%80%cf%81%ce%bf%ce%bc%ce%ae%ce%b8%ce%b5%ce%b9%ce%b1-%ce%b5%ce%b3%ce%ba%ce%b1%cf%84%ce%ac%cf%83%cf%84%ce%b1%cf%83%ce%b7-%ce%ba%ce%b1%ce%b9-%ce%bb%ce%b5%ce%b9%cf%84%ce%bf%cf%85%cf%81%ce%b3%ce%af/>

- Μωραΐτη, Π. Λ. (2019). Απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου από στραγγίσματα ΧΥΤΑ με προσρόφηση σε ενεργοποιημένο ζεόλιθο. <https://doi.org/10.26233/HEALLINK.TUC.83546>
- Παναγιωτακόπουλος, Δ. Χ. . (2007). Βιώσιμη διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων. <https://www.politeianet.gr/books/9789608065314-panagiotakopoulos-ch-dimitrios-zugos-biosimi-diacheirisi-astikon-stereon-apobliton-164227>
- Παπούλης, Δ. (2021). ΧΩΡΟΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ (ΧΥΤΑ) ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ. Πανεπιστήμιο Πάτρας.
- Ρουσούλη Κωνσταντίνα. (2015). Στερεά απόβλητα και η διαχείρισή τους στο Δήμο Μεσσήνης. ΑΤΕΙ Πελοποννήσου, Σχολή Διοίκησης και οικονομίας, Τμήμα Διοίκησης επιχειρήσεων και οργανισμών .
- Σιγούρου, Σ. Ι. (2016). Διαχείριση ομβρίων και στραγγισμάτων σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής. Η περίπτωση του ΧΥΤΥ Αλεξανδρούπολης. <https://doi.org/10.26262/HEAL.AUTH.IR.284567>
- Υ.Α. Η.Π. 50910/2727/2003 (ΦΕΚ 1909/Β` 22.12.2003) | ΕΛΙΝΥΑΕ. (χ.χ.). Ανακτήθηκε 28 Ιανουάριος 2025, από <https://www.elinyae.gr/ethniki-nomothesia/ya-ip-5091027272003-fek-1909b-22122003>
- Χατζηλιόντος, Χ. Ι. (2017). Στραγγίδια Χώρου Υγειονομικής Ταφής - Άδεια συλλογής και μεταφοράς. 095gr. <https://kemioteke.gr/index.php/news/252-095gr-straggidia-xorou-ygeionomikis-tafis-adeia-syllogis-kai-metaforas>

## 6.2 Διεθνής βιβλιογραφία

- Akkoca, D. B., Yilgin, M., Ural, M., Akçin, H., & Mergen, A. (2013). Hydrothermal and thermal treatment of natural clinoptilolite zeolite from Bigadiç, Turkey: An experimental study. *Geochemistry International*, 51(6), 495–504. <https://doi.org/10.1134/S0016702913040022/METRICS>
- Arena, U. (2012). Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 32(4), 625–639. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2011.09.025>
- Ateş, E. B. (2022). Investigating the Chemical and Thermal Based Treatment Procedure on the Clinoptilolite to Improve the Physicochemical Properties. *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 5(2), 39–58. <https://dergipark.org.tr/en/pub/jotcsb/issue/70634/1094838>
- Baykal, B. B., & Guven, D. A. (1997). Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 35(7), 47–54. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0259>
- Behin, J., Ghadamnan, E., & Kazemian, H. (2019). Recent advances in the science and technology of natural zeolites in Iran. *Clay Minerals*, 54(2), 131–144. <https://doi.org/10.1180/CLM.2019.19>
- Bish, D. L., & Carey, J. W. (2001). Thermal Behavior of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 403–452 | 10.2138/rmg.2001.45.13. Στο *Los Alamos National Laboratory Hydrology, Geochemistry, and Geology, MS D469 Los Alamos, New Mexico 87545*. <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.13>



- Bo, X., -Guo, M.-X., -Li, -Wu, J.-J., -Liu, S.-X., & Wang, -. (2024). *THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SALT MODIFIED ZEOLITE TO AMMONIA NITROGEN*. [https://doi.org/10.15666/aeer/2203\\_28352857](https://doi.org/10.15666/aeer/2203_28352857)
- Cadar, O., Senila, M., Hoaghia, M. A., Scurtu, D., Miu, I., & Levei, E. A. (2020). Effects of Thermal Treatment on Natural Clinoptilolite-Rich Zeolite Behavior in Simulated Biological Fluids. *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 2570, 25(11), 2570. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25112570>
- Campos, V., Morais, L. C., & Buchler, P. M. (2007). Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite. *Environmental Geology*, 52(8), 1521–1525. <https://doi.org/10.1007/S00254-006-0596-3/FIGURES/6>
- Carol, E. S., Kruse, E. E., Laurencena, P. C., Rojo, A., & Deluchi, M. H. (2012). Ionic exchange in groundwater hydrochemical evolution. Study case: The drainage basin of El Pescado creek (Buenos Aires province, Argentina). *Environmental Earth Sciences*, 65(2), 421–428. <https://doi.org/10.1007/S12665-011-1318-Z/TABLES/2>
- Chemical Modification Effect on the Sorption Capacities of Natural Clinoptilolite - Kurama - 2002 - Chemical Engineering & Technology - Wiley Online Library*. (2002). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4125%28200203%2925%3A3%3C301%3A%3AAID-CEAT301%3E3.0.CO%3B2-%23>
- Chmielewská-Horváthová, E., Konečný, J., & Bošan, Z. (1992). Ammonia Removal from Tannery Wastewaters by Selective Ion Exchange on Slovak Clinoptilolite. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 20(5), 269–272. <https://doi.org/10.1002/AHEH.19920200504>
- Christidis, G. E., Moraetis, D., Keheyan, E., Akhalbedashvili, L., Kekelidze, N., Gevorkyan, R., Yeritsyan, H., & Sargsyan, H. (2003). Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, 24(1–2), 79–91. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
- Costa, A. M., Alfaia, R. G. de S. M., & Campos, J. C. (2019). Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. *Journal of Environmental Management*, 232, 110–116. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.11.006>
- Cruciani, G. (2006a). Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9–10), 1973–1994. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2006.05.057>
- Cruciani, G. (2006b). Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9–10), 1973–1994. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2006.05.057>
- Dabros, T. M. H., Stummann, M. Z., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J. D., Gabrielsen, J., Mortensen, P. M., & Jensen, A. D. (2018). Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 268–309. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2018.05.002>
- Devi, P., Das, U., & Dalai, A. K. (2016). In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of The Total Environment*, 571, 643–657. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.07.032>
- Dong, Y., Lin, H., & He, Y. (2017). Correlation between physicochemical properties of modified clinoptilolite and its performance in the removal of ammonia-nitrogen.

- Environmental Monitoring and Assessment*, 189(3), 1–10.  
<https://doi.org/10.1007/S10661-017-5806-9/TABLES/5>
- Dong, Y., Yuan, H., Zhang, R., & Zhu, N. (2019a). Removal of Ammonia Nitrogen from Wastewater: A Review. *Transactions of the ASABE*, 62(6), 1767–1778.  
<https://doi.org/10.13031/TRANS.13671>
- Dong, Y., Yuan, H., Zhang, R., & Zhu, N. (2019b). Removal of Ammonia Nitrogen from Wastewater: A Review. *Transactions of the ASABE*, 62(6), 1767–1778.  
<https://doi.org/10.13031/TRANS.13671>
- Du, Q., Liu, S., Cao, Z., & Wang, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 44(3), 229–234.  
<https://doi.org/10.1016/J.SEP PUR.2004.04.011>
- ELSTAT ΔΕΛΤΙΟ ΤΥΠΟΥ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ: 2020. (2022). *Ελληνική Δημοκρατία, Ελληνική Στατική Αρχή*.  
<https://www.statistics.gr/documents/20181/793f9deb-017a-cfdd-2438-11836eaf5498>
- Epa, U. (2020). *FRTR Technology Screening Matrix: Air Stripping (Ex Situ)*.  
<https://frtr.gov/matrix/Air-Stripping-Ex-Situ/>
- Erdoğan, B. C., & Ülkü, S. (2011). Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen. *Applied Clay Science*, 54(3–4), 217–225.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.09.005>
- Faisal Ibney Hai, M. A. A. (2005). *A Study on Solid Waste Management System of Dhaka City Corporation: Effect of Composting and Landfill Location*. Hai, F. Ibney. & Ali, M. (2005). A Study on Solid Waste Management System of Dhaka City Corporation: Effect of Composting and Landfill Location. *UAP Journal of Civil and Environmental Engineering*, 1 (1), 18-26. [https://www.researchgate.net/profile/Faisal-Hai/publication/266165260\\_A\\_Study\\_on\\_Solid\\_Waste\\_Management\\_System\\_of\\_Dhaka\\_City\\_Corporation\\_Effect\\_of\\_Composting\\_and\\_Landfill\\_Location\\_A\\_Study\\_on\\_Solid\\_Waste\\_Management\\_System\\_of\\_Dhaka\\_City\\_Corporation\\_Effect\\_of\\_Composting\\_an/links/54b508670cf2318f0f9710c0/A-Study-on-Solid-Waste-Management-System-of-Dhaka-City-Corporation-Effect-of-Composting-and-Landfill-Location-A-Study-on-Solid-Waste-Management-System-of-Dhaka-City-Corporation-Effect-of-Composting-an.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Faisal-Hai/publication/266165260_A_Study_on_Solid_Waste_Management_System_of_Dhaka_City_Corporation_Effect_of_Composting_and_Landfill_Location_A_Study_on_Solid_Waste_Management_System_of_Dhaka_City_Corporation_Effect_of_Composting_an/links/54b508670cf2318f0f9710c0/A-Study-on-Solid-Waste-Management-System-of-Dhaka-City-Corporation-Effect-of-Composting-and-Landfill-Location-A-Study-on-Solid-Waste-Management-System-of-Dhaka-City-Corporation-Effect-of-Composting-an.pdf)
- Feng, L., Qiu, T., Yan, H., Liu, C., Chen, Y., Zhou, X., & Qiu, S. (2023). Removal of Ammonia Nitrogen from Aqueous Media with Low-cost Adsorbents: a Review. *Water, Air, & Soil Pollution 2023 234:4*, 234(4), 1–21. <https://doi.org/10.1007/S11270-023-06285-W>
- Feng, N. Q., & Peng, G. F. (2005). Applications of natural zeolite to construction and building materials in China. *Construction and Building Materials*, 19(8), 579–584.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2005.01.013>
- Filippidis, A., & Tsirambides, A. (2015). *Quality characteristics-Reserves and Value-Industrial, environmental and agricultural applications (in Greek)*.  
<http://users.auth.gr/anantias>
- Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M. A., Cape, J. N., Reis, S., Sheppard, L. J., Jenkins, A., Grizzetti, B., Galloway, J. N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A. F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M., & Voss, M. (2013). The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621).  
<https://doi.org/10.1098/RSTB.2013.0164>

- Gikas, P. (2017). Ultra high temperature gasification of municipal wastewater primary biosolids in a rotary kiln reactor for the production of synthesis gas. *Journal of Environmental Management*, 203, 688–694. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.02.043>
- Gkika, D., Liakos, E. V., Vordos, N., Kontogoulidou, C., Magafas, L., Bikiaris, D. N., Bandekas, D. V., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2019). Cost Estimation of Polymeric Adsorbents. *Polymers* 2019, Vol. 11, Page 925, 11(5), 925. <https://doi.org/10.3390/POLYM11050925>
- Gogina, E., & Pelipenko, A. (2016). Research of Methods, Technologies and Materials for Drainage Water Treatment at the Municipal Solid Waste Landfill in Salaryevo. *MATEC Web of Conferences*, 73, 03007. <https://doi.org/10.1051/MATECCONF/20167303007>
- Grifasi, N., Ziantoni, B., Fino, D., & Piumetti, Marco. (2024a). Environmental Science and Pollution Research Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33656-5>
- Grifasi, N., Ziantoni, B., Fino, D., & Piumetti, M. (2024b). Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. *Environmental Science and Pollution Research* 2024, 1–36. <https://doi.org/10.1007/S11356-024-33656-5>
- Haggerty, G. M., & Bowman, R. S. (1994). Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 452–458. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Hankins, N. P., Pliankarom, S., & Hilal, N. (2005). An Equilibrium Ion-Exchange Study on the Removal of  $\text{NH}_4^+$  Ion from Aqueous Effluent Using Clinoptilolite. *Separation Science and Technology*, 39(15), 3639–3663. <https://doi.org/10.1081/SS-200038180>
- Haydn Murray, P. (2002). *Mining, Minerals and Sustainable Development Industrial Clays Case Study*.
- Horn, M. (1995). A new theory of adsorption for the quantitative description of gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(1–3), 217–219. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01590-E](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01590-E)
- Hrad, M., Gamperling, O., & Huber-Humer, M. (2013). Comparison between lab- and full-scale applications of in situ aeration of an old landfill and assessment of long-term emission development after completion. *Waste Management*, 33(10), 2061–2073. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2013.01.027>
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). Handbook of natural zeolites. *Handbook of Natural Zeolites*. <https://doi.org/10.2174/97816080526151120101>
- Jänchen J., Herzog T.H., & Thrun E. (2015). *NATURAL ZEOLITES IN THERMAL ADSORPTION STORAGE AND BUILDING MATERIALS FOR SOLAR ENERGY UTILIZATION IN HOUSES*. [https://www.researchgate.net/profile/Jochen\\_Jaenchen/publication/276939123\\_NATURAL\\_ZEOLITES\\_IN\\_THERMAL\\_ADSORPTION\\_STORAGE\\_AND\\_BUILDING\\_MATERIALS\\_FOR\\_SOLAR\\_ENERGY\\_UTILIZATION\\_IN\\_HOUSES/links/555c6c6008ae6aea08175af5.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Jochen_Jaenchen/publication/276939123_NATURAL_ZEOLITES_IN_THERMAL_ADSORPTION_STORAGE_AND_BUILDING_MATERIALS_FOR_SOLAR_ENERGY_UTILIZATION_IN_HOUSES/links/555c6c6008ae6aea08175af5.pdf)
- Ji, Z. Y., Yuan, J. S., & Li, X. G. (2007). Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 483–488. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.010>

- Judd, S. (2008). The status of membrane bioreactor technology. *Trends in Biotechnology*, 26(2), 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.11.005>
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Armagan, B. (2006a). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 604–609. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.12.042>
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Armagan, B. (2006b). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 604–609. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.12.042>
- Karak, T., Bhagat, R. M., & Bhattacharyya, P. (2012). Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: The World Scenario. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(15), 1509–1630. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.569871>
- Kirschhock, C. E. A., Sultana, A., Godard, E., & Martens, J. A. (2004). Adsorption Chemistry of Sulfur Dioxide in Hydrated Na–Y Zeolite. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(28), 3722–3724. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200454266>
- Kochubei, V., Yaholnyk, S., Bets, M., & Malovanyy, M. (2020). USE OF ACTIVATED CLINOPTILOLITE FOR DIRECT DYE-CONTAINED WASTEWATER TREATMENT. *CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY Chem. Chem. Technol*, 14(3), 386–393. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.386>
- Lebedynets, M., Sprynskyy, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R., & Buszewski, B. (2004). Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite. <http://dx.doi.org/10.1260/0263617043026541>, 22(9), 731–742. <https://doi.org/10.1260/0263617043026541>
- Liguori, R., & Faraco, V. (2016). Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. *Bioresource Technology*, 215, 13–20. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.04.054>
- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D. J., & Tay, J. H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, 103, 15–20. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.10.005>
- Lombardi, L., Carnevale, E., & Corti, A. (2015). A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. *Waste Management*, 37, 26–44. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.11.010>
- Makisha, N., & Yantsen, O. (2014). Laboratory Modeling and Research of Waste Water Treatment Processes in Biofilters with Polymer Feed. *Applied Mechanics and Materials*, 587–589, 640–643. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.587-589.640>
- Malaeb, L., & Ayoub, G. M. (2011). Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination*, 267(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.09.001>
- Mandal, P., Dubey, B. K., & Gupta, A. K. (2017). Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*, 69, 250–273. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.08.034>
- Martinen, S. K., Kettunen, R. H., Sormunen, K. M., Soimasuo, R. M., & Rintala, J. A. (2002). Screening of physical–chemical methods for removal of organic material, nitrogen and

- toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, 46(6), 851–858.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00150-3)
- Mazloomi, F., & Jalali, M. (2016a). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 240–249.  
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.11.001>
- Mazloomi, F., & Jalali, M. (2016b). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 240–249.  
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.11.001>
- Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (2018). Zeolites in Soils. *Minerals in Soil Environments*, 873–911. <https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER1.2ED.C18>
- Mondal, M., Biswas, B., Garai, S., Sarkar, S., Banerjee, H., Brahmachari, K., Bandyopadhyay, P. K., Maitra, S., Brestic, M., Skalicky, M., Ondrisik, P., & Hossain, A. (2021). Zeolites Enhance Soil Health, Crop Productivity and Environmental Safety. *Agronomy* 2021, Vol. 11, Page 448, 11(3), 448.  
<https://doi.org/10.3390/AGRONOMY11030448>
- Muscarella, S. M., Badalucco, L., Cano, B., Laudicina, V. A., & Mannina, G. (2021). Ammonium adsorption, desorption and recovery by acid and alkaline treated zeolite. *Bioresource Technology*, 341, 125812.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125812>
- Naveen, B. P., Mahapatra, D. M., Sitharam, T. G., Sivapullaiah, P. V., & Ramachandra, T. V. (2017). Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. *Environmental Pollution*, 220, 1–12.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.09.002>
- Olusola Oke, E., Kolapo Salam, K., Deborah Oluwole, T., Eze Okere, A., Darlington, N., Ayoola Babatunde, K., Umar, Y., & Omolara Ibrahim, S. (2024). Zeolite-Y-catalyst production from locally sourced Meta-kaolin: Computer-Aided scale-up process design and economic analysis with Monte-Carlo-Simulation. *Cleaner Materials*, 11, 100233.  
<https://doi.org/10.1016/J.CLEMA.2024.100233>
- Pan, M., Zhang, M., Zou, X., Zhao, X., Deng, T., Chen, T., & Huang, X. (2019). The investigation into the adsorption removal of ammonium by natural and modified zeolites: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Water SA*, 45(4), 648–656.  
<https://doi.org/10.17159/WSA/2019.V45.I4.7546>
- Park, J.-B., Lee, S.-H., Lee, J.-W., & Lee, C.-Y. (2002). Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *Journal of Hazardous Materials* (τ. 95).
- Popa, M., Peptu, C. A., & Vasile, A. (2017). *Development of a Modified-release Drug Delivery System with Bexarotene Loaded in Clinoptilolite LACRAMIOARA OCHIUZ 1# , CRISTINA GHICIUC 2# , MARIA IGNAT*. <http://www.revmaterialeplastice.ro>
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 468–493. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.09.077>
- Rosca, V., Duca, M., DeGroot, M. T., & Koper, M. T. M. (2009). Nitrogen Cycle Electrocatalysis. *Chemical Reviews*, 109(6), 2209–2244.  
<https://doi.org/10.1021/CR8003696>

- Roy, M., & Saha, R. (2021). Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, 127–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00006-3>
- Saleh, M. S., & Hamad, H. T. (2020). Adsorption Technique for Drainage Water Treatment. *E3S Web of Conferences*, 199, 00003. <https://doi.org/10.1051/E3SCONF/202019900003>
- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187–240. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2018.05.006>
- Statistics | Eurostat. (2025). [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV\\_WASGEN\\_\\_custom\\_3472369/default/map?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV_WASGEN__custom_3472369/default/map?lang=en)
- Stehlik, P., Puchyr, R., & Oral, J. (2000). Simulation of processes for thermal treatment of wastes. *Waste Management*, 20(5–6), 435–442. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00008-8)
- Thomas, W. J. J., Crittenden, B., & Guy, P. K. (1998). Adsorption Technology & Design. *Adsorption Technology & Design*, 288. [https://books.google.com/books/about/Adsorption\\_Technology\\_and\\_Design.html?hl=el&id=tXOqBBn8m-sC](https://books.google.com/books/about/Adsorption_Technology_and_Design.html?hl=el&id=tXOqBBn8m-sC)
- Travar, I., Andreas, L., Kumpiene, J., & Lagerkvist, A. (2015). Development of drainage water quality from a landfill cover built with secondary construction materials. *Waste Management*, 35, 148–158. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.09.016>
- Trebouet, D., Schlumpf, J. P., Jaouen, P., & Quemeneur, F. (2001). Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. *Water Research*, 35(12), 2935–2942. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00005-7)
- Trigueiro, F. E., Monteiro, D. F. J., Zotin, F. M. Z., & Falabella Sousa-Aguiar, E. (2002). Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations. *Journal of Alloys and Compounds*, 344(1–2), 337–341. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00381-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00381-X)
- Vaverková, M. D. (2019). Landfill Impacts on the Environment—Review. *Geosciences* 2019, Vol. 9, Page 431, 9(10), 431. <https://doi.org/10.3390/GEOSCIENCES9100431>
- Vidalis, A., Malamis, D., Moustakas, K., Valta, K., Bolzonella, D., Grammelis, P., & Loizidou, M. (2011). *Development and implementation of a demonstration system on Integrated Solid Waste Management for Tinos in line with the Waste Framework Directive*. <http://uest.ntua.gr/iswm-tinos/>.
- Weatherley, L. R., & Miladinovic, N. D. (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38(20), 4305–4312. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.08.026>
- What is Reverse Osmosis? | Avidity Science. (χ.χ.). Ανακτήθηκε 28 Μάρτιος 2025, από [https://www.avidityscience.com/en\\_gb/news/what-is-reverse-osmosis](https://www.avidityscience.com/en_gb/news/what-is-reverse-osmosis)
- Wu, D., Zhang, B., Li, C., Zhang, Z., & Kong, H. (2006). Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(2), 300–306. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.09.011>
- Yuan, M. H., Chen, Y. H., Tsai, J. Y., & Chang, C. Y. (2016). Removal of ammonia from wastewater by air stripping process in laboratory and pilot scales using a rotating

- packed bed at ambient temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 488–495. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.11.016>
- Zeolife.gr. (2025). Ζεόλιθος για βιομηχανική χρήση - Διαδικτυακό κατάστημα | Zeolife.gr. <https://shop.zeolife.gr/product-category/industrial-use/zeolite-industrial-use/>
- Zhao, L., Duan, J., Yang, S., Li, X., Liu, Q., & Martyniuk, C. J. (2018). Cu promoted hydrotalcite-based NiAl mixed oxides in adsorption and oxidation of SO<sub>2</sub> reaction: Experimental and theoretical study. *Separation and Purification Technology*, 207, 231–239. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.06.034>
- Zouboulis, A. I., Jun, W., & Katsoyiannis, I. A. (2003). Removal of humic acids by flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 231(1–3), 181–193. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2003.09.004>



## 7. Παραρτήματα

Παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ανά τύπο επεξεργασμένου ζεόλιθου σε υδατικά διαλύματα  $\text{NH}_3\text{-N}$

Πίνακας 17: Συνολικές μετρήσεις του 1g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος

pH	4	5	6	7	8
<b>Αρχική συγκέντρωση <math>\text{NH}_3\text{-N}</math> (mg/L)</b>	8,2	8,1	8,4	7,7	7,9
<b>10 min</b>	3,50	2,83	3,87	3,33	3,13
<b>30 min</b>	2,07	1,33	2,23	1,80	1,83
<b>60 min</b>	0,67	0,63	1,47	1,27	1,00
<b>120 min</b>	0,47	0,50	1,40	1,07	0,95
<b>180 min</b>	1,17	0,30	1,20	0,15	0,70

Πίνακας 18: Συνολικές μετρήσεις του 2g χημικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος

pH	4	5	6	7	8
<b>Αρχική συγκέντρωση <math>\text{NH}_3\text{-N}</math> (mg/L)</b>	8,6	9,7	9	9,6	9,4
<b>10 min</b>	2,27	1,50	2,30	1,37	1,33
<b>30 min</b>	0,90	0,07	1,43	0,47	0,27
<b>60 min</b>	0,33	0,05	1,33	0,00	0,00
<b>120 min</b>	0,30	0,00	1,30	0,00	0,00
<b>180 min</b>	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00

Πίνακας 19: Συνολικές μετρήσεις του 1g χημικά-θερμικά ενεργοποιημένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος

pH	4	5	6	7	8
<b>Αρχική συγκέντρωση <math>\text{NH}_3\text{-N}</math> (mg/L)</b>	9,2	10,1	9,9	9	8,1
<b>10 min</b>	5,33	5,53	3,63	5,20	3,43
<b>30 min</b>	3,27	2,27	2,03	2,23	1,83
<b>60 min</b>	1,80	1,77	1,63	1,57	1,77
<b>120 min</b>	0,87	0,77	0,80	0,90	0,90
<b>180 min</b>	0,37	0,80	0,63	0,75	1,07

Πίνακας 20: Συνολικές μετρήσεις του 1g πλυμένου και ξηραμένου κλινοπτιλόλιθου σε 200mL διαλύματος

pH	4	5	6	7	8
<b>Αρχική συγκέντρωση <math>\text{NH}_3\text{-N}</math> (mg/L)</b>	12,3	12,3	10,5	12,7	11,7
<b>10 min</b>	6,63	5,73	3,50	6,57	5,20
<b>30 min</b>	3,87	3,70	2,17	3,33	3,27
<b>60 min</b>	2,70	1,90	1,90	3,30	2,00
<b>120 min</b>	2,10	1,90	1,33	1,97	1,80
<b>180 min</b>	1,22	1,04	1,22	1,13	1,05