



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

ΑΠΟ ΔΙΗΘΗΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ

ΜΕ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΣΤΡΟΥΒΙΤΗ

Αλίκη Κόκκα

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Καθ. Κωνσταντίνος Κορνίτσας

Επικ. καθ. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015

*Στους γονείς μου,
Ευρυδίκη & Γιώργο*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ- ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014-2015 στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή Ευάγγελου Διαμαντόπουλου. Κατατίθεται από την Αλίκη Κόκκα στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των εκπαιδευτικών της υποχρεώσεων για την κατοχύρωση προπτυχιακού διπλώματος πενταετούς φοίτησης.

Στην παρούσα εργασία, όσον αφορά στο θεωρητικό μέρος, αναφέρεται αρχικά η ανάγκη επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων προτού διατεθούν στους υδάτινους αποδέκτες. Στη συνέχεια γίνεται μια αναφορά στην ανάγκη για απομάκρυνση, αλλά και την ανάκτηση των θρεπτικών συστατικών από τα αστικά υγρά απόβλητα. Τέλος, παρουσιάζονται κάποια στοιχεία για την καταβύθιση του στρουβίτη, ως μέθοδος ανάκτησης θρεπτικών συστατικών.

Όσον αφορά στο πειραματικό μέρος της εργασίας, μελετήθηκε η καταβύθιση του στρουβίτη σε δύο είδη διηθημάτων ιλύος προερχόμενα από το βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων. Η μελέτη έγινε με τη χρήση του Jar Test. Βρέθηκε η κατάλληλη τιμή του pH στην οποία καταβυθίζεται ο στρουβίτης, ενώ επίσης έγινε σύγκριση της αποτελεσματικότητας του $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και της βιομηχανικής μαγνησίας (περιεκτικότητα σε MgO (80%) και (92%)) ως προστιθέμενη πηγή μαγνησίου (Mg^{2+}). Η όλη διεργασία κρίνεται αποτελεσματική από την εναπομένουσα συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό, καθώς και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για την ταυτοποίηση του ιζήματος.

Τέλος, εξήχθησαν συμπεράσματα από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και αναφέρονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση αυτού του ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την συνεργασία και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα και τον επίκουρο καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, που δέχτηκαν να είναι στην εξεταστική επιτροπή και να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Ελισάβετ Κουκουράκη, υπεύθυνη του εργαστηρίου «Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος», για την πολύτιμη βοήθεια και την υπομονή της, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η επίτευξη της παρούσας διπλωματικής. Ακόμα, ευχαριστώ τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για το φιλικό περιβάλλον και την καλή συνεργασία μας.

Ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στον κ. Αντώνιο Στρατάκη, υπεύθυνο του εργαστηρίου «Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας» της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πολύτιμη βοήθειά του όσον αφορά στην ταυτοποίηση των ιζημάτων με το όργανο XRD.

Επίσης, ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στην εταιρία Ελληνικοί Λευκόλιθοι, για την παραχώρηση των δειγμάτων μαγνησίας, και πιο συγκεκριμένα στον κ. Θεόφιλο Ζαμπετάκη.

Δεν θα μπορούσα όμως, να παραλείψω τους ανθρώπους που δεν εμπλέκονται άμεσα με τη διπλωματική μου. Ευχαριστώ την Jo, τον Νίκο, τον Θοδωρή, τον Ιάκωβο, τον Σταύρο, τον Jojo, την Έφη, καθώς και τα υπόλοιπα άτομα γύρω μου, για όλες τις στιγμές που περάσαμε μαζί αυτά τα όμορφα έξι χρόνια.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου Ευρυδίκη και Γιώργο, για την αγάπη και τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΣΚΟΠΟΣ	1
2	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	2
2.1	Ανάγκη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων	2
2.2	Θρεπτικά συστατικά	3
2.2.1	Άζωτο & Φώσφορος	3
2.2.2	Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών	6
2.2.3	Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών	8
2.3	Στρουβίτης.....	10
2.3.1	Φυσικά & χημικά χαρακτηριστικά στρουβίτη.....	10
2.3.2	Μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη	14
2.3.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του στρουβίτη	17
2.3.4	Πηγές μαγνησίου	22
2.3.5	Μέθοδοι για την αύξηση του pH του διαλύματος	24
2.3.6	Ο στρουβίτης ως εναπόθεση στις βιομηχανικές μονάδες (scale formation)	25
2.3.7	Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα	27
2.3.8	Οικονομική αξιολόγηση στρουβίτη	31
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	34
3.1	Γενικά.....	34
3.1.1	Είδη Πειραμάτων	34
3.2	Πειραματική Διαδικασία Χημικής Κατακρήμνισης του Στρουβίτη.....	35
3.2.1	Jar Test	36
3.2.2	Εναιώρημα Μαγνησίας (MgO).....	36
3.3	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	37
3.3.1	4500-P E. Ascorbic Acid Method	37
3.3.2	Αμμωνιακά ιόντα (NH ₄ -N).....	37
3.3.3	pH.....	38
3.3.4	Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV-VIS).....	38
3.3.5	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS).....	38
3.3.6	Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD).....	38

4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	40
4.1	Αποτελέσματα συγκεντρώσεων	41
4.1.1	Διηθήματα αναερόβιας ιλύος (δείγμα 1 ^ο)	41
4.1.2	Διηθήματα αφυδατωμένης ενεργού ιλύος (δείγμα 2 ^ο)	48
4.2	Αποτελέσματα οργάνου XRD.....	52
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	60
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63
7	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	70
7.1	Καμπύλες βαθμονόμησης.....	70
7.1.1	Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$).....	70
7.1.2	Καμπύλη βαθμονόμησης αμμωνιακών ιόντων($\text{NH}_4\text{-N}$)	71
7.1.3	Καμπύλες βαθμονόμησης μαγνησίου(Mg^{2+})	72
7.1.4	Καμπύλες βαθμονόμησης ασβεστίου(Ca^{2+}).....	76
7.2	Απορροφήσεις πειραμάτων	78
7.3	Διαδικασία Μέτρησης Φωσφορικών ιόντων	81
7.4	Αμμωνιακό άζωτο	81

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Κατανομή της αμμωνίας και του αμμωνίου ως συνάρτηση του pH	4
Σχήμα 2.2: Παγκόσμια παραγωγή και ζήτηση ορυκτού φωσφόρου	9
Σχήμα 2.3: Διαφορετικοί τύποι κρυστάλλων, φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	13
Σχήμα 2.4: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ πρότυπου δείγματος στρουβίτη	14
Σχήμα 2.5: Εμφάνιση και ανάπτυξη κρυστάλλων στρουβίτη	15
Σχήμα 4.1: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} συναρτήσει του pH. Διηθήματα αναερόβιας ιλύος χωρίς προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)	41
Σχήμα 4.2: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} συναρτήσει του pH. Διηθήματα αναερόβιας ιλύος με προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)	45
Σχήμα 4.3: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} συναρτήσει του pH. Διηθήματα αφυδατωμένης ενεργού ιλύος. α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)	48
Σχήμα 4.4: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 1.A	53
Σχήμα 4.5: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 1.B	54
Σχήμα 4.6: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 1.C	55
Σχήμα 4.7: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 1.D	56
Σχήμα 4.8: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 2.A	57
Σχήμα 4.9: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 2.B	58
Σχήμα 7.1: Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών $0,028 < A < 0,45$	70
Σχήμα 7.2: Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών $0,45 < A < 1,19$	71
Σχήμα 7.3: Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών $0,865 < A < 1,45$	71
Σχήμα 7.4: Καμπύλη βαθμονόμησης αμμωνιακών ιόντων	72
Σχήμα 7.5: βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,2457 < A < 1,022$	73
Σχήμα 7.6: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,5294 < A < 1,301$	73

Σχήμα 7.7: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $1,022 < A < 1,29$	74
Σχήμα 7.8: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $1,629 < A < 1,79$	74
Σχήμα 7.9: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,1065 < A < 0,9967$	75
Σχήμα 7.10: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,9967 < A < 1,67$	75
Σχήμα 7.11: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $1,67 < A < 1,815$	76
Σχήμα 7.12: Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου, $0,02136 < A < 1,199$	76
Σχήμα 7.13: Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου, $0,02348 < A < 1,095$	77

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Συνηθισμένες αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα	3
Πίνακας 2.2: Επιτρεπόμενα όρια θρεπτικών συστατικών σε ευαίσθητες περιοχές	7
Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά στρουβίτη	11
Πίνακας 2.4: % συγκεντρώσεις Mg, NH_4 , PO_4 σε στρουβίτη	14
Πίνακας 2.5: Απαιτούμενη ποσότητα και κόστος πρόσθετων χημικών ενώσεων μαγνησίου	23
Πίνακας 2.6: Παραδείγματα επιπτώσεων του σχηματισμού στρουβίτη σε σωληνώσεις και παρόμοιες διεργασίες	27
Πίνακας 2.7: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε στρουβίτη παραγόμενο από διάφορα είδη λυμάτων	30
Πίνακας 2.8: Νόμιμα όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα λιπάσματα	30
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά μαγνησίας	37
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά δειγμάτων από τα στραγγίδια των φυγοκεντρικών αντλιών	40
Πίνακας 4.2: Αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+}	41
Πίνακας 4.3: % απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και Ca^{2+} . Διηθήματα αναερόβιας ιλύος χωρίς προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%) ...	43

Πίνακας 4.4: Αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+}	44
Πίνακας 4.5: % απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και Ca^{2+} . Διηθήματα αναερόβιας ιλύος με προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%) ...	47
Πίνακας 4.6: Αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+}	48
Πίνακας 4.7: % απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και Ca^{2+} . Διηθήματα αφυδατωμένης ενεργού ιλύος. α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)	50
Πίνακας 4.8: Κατάλληλη τιμή pH σε κάθε πείραμα.....	51
Πίνακας 7.1: Βαθμονόμηση φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)	70
Πίνακας 7.2: Βαθμονόμηση αμμωνιακών ιόντων (NH_4^{3-})	71
Πίνακας 7.3: Βαθμονόμηση μαγνησίου για δείγμα 1 ^ο	72
Πίνακας 7.4: Βαθμονόμηση μαγνησίου για δείγμα 2 ^ο	75
Πίνακας 7.5: Βαθμονόμηση ασβεστίου για δείγμα 1 ^ο	76
Πίνακας 7.6: Βαθμονόμηση ασβεστίου για δείγμα 2 ^ο	77
Πίνακας 7.7: Απορροφήσεις αρχικών συγκεντρώσεων από κάθε πείραμα.....	78
Πίνακας 7.8: Απορροφήσεις 1 ^ο πειράματος.....	78
Πίνακας 7.9: Απορροφήσεις 2 ^ο πειράματος.....	78
Πίνακας 7.10: Απορροφήσεις 3 ^ο πειράματος.....	79
Πίνακας 7.11: Απορροφήσεις 4 ^ο πειράματος.....	79
Πίνακας 7.12: Απορροφήσεις 5 ^ο πειράματος.....	79
Πίνακας 7.13: Απορροφήσεις 6 ^ο πειράματος.....	79
Πίνακας 7.14: Απορροφήσεις 7 ^ο πειράματος.....	80
Πίνακας 7.15: Απορροφήσεις 8 ^ο πειράματος.....	80
Πίνακας 7.16: Απορροφήσεις 9 ^ο πειράματος.....	80

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Εμφάνιση ευτροφισμού σε ύδατα.....	7
Εικόνα 2.2: Στρουβίτης	12

Εικόνα 2.3: Επικαθίσεις στρουβίτη σε σωλήνωση σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων	26
--	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Εξίσωση 2.1: Αντίδραση αμμωνιακών	4
Εξίσωση 2.2: Αντίδραση σχηματισμού στρουβίτη.....	11
Εξίσωση 2.3: Αντίδραση σχηματισμού υδροξυαπατίτη.....	21
Εξίσωση 2.4: Αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου	21
Εξίσωση 3.1: Αντίδραση σχηματισμού στρουβίτη για $n=0$	34

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΣΚΟΠΟΣ

Σήμερα η παρουσία φωσφόρου και αζώτου στα υγρά απόβλητα είναι ένα φλέγον περιβαλλοντικό ζήτημα. Οι αυξημένες ποσότητες φωσφόρου και αζώτου που υπάρχουν στα αστικά υγρά απόβλητα καθιστούν αναγκαία την επεξεργασία τους για την απομάκρυνσή τους πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που εμφανίζουν (ευτροφισμός). Πέρα από την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών, μια τεχνική η οποία συντελεί στην ανάκτησή τους ίσως είναι πιο θεμιτή, δεδομένου ότι ο αναγκαίος για χρήση φώσφορος προέρχεται από ορυκτά αποθέματα τα οποία δεν αποτελούν ανεξάντλητη πηγή.

Μία από τις μεθόδους ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου από τα αστικά λύματα, η οποία τα τελευταία χρόνια κερδίζει όλο και περισσότερο το ερευνητικό ενδιαφέρον, είναι η καταβύθισή τους υπό τη μορφή του στρουβίτη. Ο στρουβίτης ή αλλιώς εξαένυδρο εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) είναι ένα λευκό, αδιάλυτο, κρυσταλλικό ορυκτό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βραδέως αποδεσμευόμενο λίπασμα, καθώς περιέχει τρία από τα πιο βασικά θρεπτικά συστατικά P, N και Mg.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εύρεση της βέλτιστης τιμής του pH για την καταβύθιση του στρουβίτη σε στραγγίσματα ιλύων, καθώς και η μελέτη επίδρασης διαφορετικών πηγών μαγνησίου στην όλη διαδικασία.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ανάγκη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η μεγάλη αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, η έντονη αστικοποίηση, ο υπέρμετρος καταναλωτισμός και συνεπακόλουθα η συνεχώς εντεινόμενη εκμετάλλευση των φυσικών πόρων και η παραγωγή όλο και περισσότερων αγαθών αποτελούν παράγοντες που συμβάλλουν στην αύξηση των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα είναι αναγκαίο να υποβάλλονται πριν τη διάθεσή τους, σε κατάλληλη επεξεργασία, ώστε να αμβλύνονται οι επιπτώσεις στους αποδέκτες. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων έχει ως κύριο στόχο την προστασία των υδατικών πόρων και κατ' επέκταση την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Για την επιτυχή διαχείριση των υγρών αποβλήτων είναι απαραίτητη η γνώση της προέλευσης και των χαρακτηριστικών τους, ώστε να υποβληθούν σε κατάλληλη επεξεργασία και έτσι το τελικό προϊόν που θα διατεθεί να είναι κατάλληλο για τους ρυθμούς αυτοκαθαρισμού του κάθε αποδέκτη.

Τα υγρά απόβλητα που μπορεί να δέχεται ένας βιολογικός καθαρισμός είναι κυρίως αστικά υγρά απόβλητα (λύματα). Όπως ειπώθηκε και πιο πριν, για τη σωστή επεξεργασία τους θα πρέπει να γνωρίζουμε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων ενός βιολογικού καθαρισμού μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικά, χημικά και βιολογικά. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες αναλύσεις για την εκτίμηση των συστατικών των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 2.1: Συνηθισμένες αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα

Χαρακτηριστικά Λυμάτων			
Φυσικά	Χημικά		Βιολογικά
	Οργανικά	Ανόργανα	
Στερεά Θολότητα Χρώμα Οσμή Θερμοκρασία Αγωγιμότητα Πυκνότητα	BOD ₅ BOD COD TOC	Θρεπτικά συστατικά pH Αλκαλικότητα Χλωριούχα Ενώσεις θείου Μέταλλα Ποικίλα αέρια	Κολοβακτηρίδια Βακτήρια Πρωτόζωα Έλμινθες Ιοί Τοξικότητα

2.2 Θρεπτικά συστατικά

2.2.1 Άζωτο & Φώσφορος

Το άζωτο και ο φώσφορος είναι γνωστά ως θρεπτικά συστατικά, καθώς αποτελούν απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των φυτών και των ζώων.

Πιο συγκεκριμένα, το άζωτο είναι ένα συνηθισμένο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, καθόσον θεωρείται το πέμπτο πιο διαδεδομένο συστατικό του σύμπαντος. Στη Γη αποτελεί περίπου το 77% της ατμόσφαιρας του πλανήτη μας, και από αυτήν την άποψη είναι το πιο άφθονο ελεύθερο χημικό στοιχείο. Ενωμένο βρίσκεται σε όλους τους ζωντανούς ιστούς με τη μορφή πρωτεϊνών, αμινοξέων και άλλων χημικών ενώσεων. Επίσης, βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, στο νερό της βροχής και των θαλασσών, στο έδαφος και στα περιττώματα των ζώων με τη μορφή οξειδίων, αμμωνίας, νιτρικού οξέος, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων. Τέλος, το άζωτο χρησιμοποιείται για τη διατήρηση των τροφών, ως στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών στα λιπάσματα, ως ασφαλές κάλυμμα υγρών εκρηκτικών, στην παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και ανοξειδωτού χάλυβα.

Η παρουσία του αζώτου στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι σημαντική, καθώς αποτελεί μία από τις κυριότερες θρεπτικές ουσίες των μικροοργανισμών και κατ' επέκταση διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία

τους. Συνήθως οι αρχικές συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου των αστικών λυμάτων στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων είναι γύρω στα 35-100mg/L.

Οι μορφές του αζώτου που έχουν σημασία για το χαρακτηρισμό της ποιότητας των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων γενικότερα είναι οι εξής (Στάμος, και συν., 1994):

A) Οργανικό άζωτο (πρωτεΐνες, ουρία, αμινοξέα)

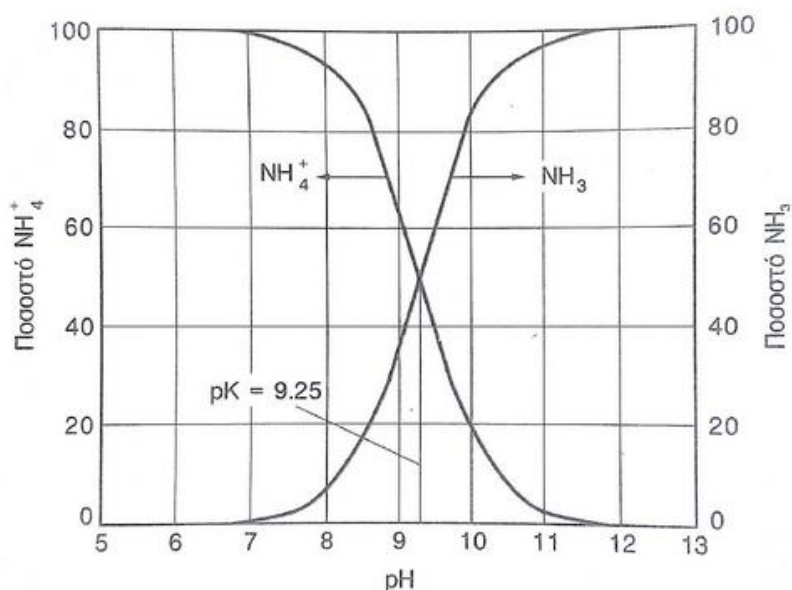
B) Αμμωνιακό άζωτο (άλατα NH_4^+ ή NH_3)

Γ) Οξειδωμένο άζωτο (NO_3^- ή NO_2^-)

Η επικρατούσα μορφή του αμμωνιακού αζώτου στα λύματα εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος. Όταν το pH αυξηθεί, η ισορροπία που αντιστοιχεί στην εξίσωση 2.1 οδηγείται προς τα δεξιά.



Η κατανομή του αμμωνίου και της αμμωνίας ως συνάρτηση του pH παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Κατανομή της αμμωνίας και του αμμωνίου ως συνάρτηση του pH (Metcalf & Eddy, 2003)

Όσον αφορά στο φώσφορο, δεν έχει βρεθεί ποτέ ως ελεύθερο χημικό στοιχείο στη Γη. Αντίθετα, ο φώσφορος περιέχεται σε ορυκτά και σχεδόν πάντα βρίσκεται στην ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα του, δηλαδή στην +5, σε ανόργανα φωσφορικά πετρώματα.

Ο φώσφορος αποτελεί ένα από τα πιο βασικά στοιχεία στους ζωντανούς οργανισμούς. Αποτελεί συστατικό σημαντικών βιολογικών μορίων (DNA, ATP), κυτταρικών μεμβρανών αλλά και βασικό συστατικό των οστών και των δοντιών των ανώτερων θηλαστικών. Ο άνθρωπος προσλαμβάνει τον φώσφορο από την διατροφή του, αποτελεί μακροστοιχείο μαζί με το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο, το χλώριο, το μαγνήσιο και το θείο, ενώ η συνιστώμενη ημερήσια δόση είναι 0,8 g. Η έλλειψη φώσφορου δημιουργεί ανορεξία και αδυναμία (Γαλανοπούλου, και συν., 2011)

Πέρα από απαραίτητο στοιχείο στη διατροφή του ανθρώπου, ο φώσφορος είναι απαραίτητος και στις αγροτικές καλλιέργειες, καθώς αποτελεί αναντικατάστατο στοιχείο των λιπασμάτων. Ευνοεί την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος, προκαλεί πρόωρη ωρίμανση των καρπών και αυξάνει την απόδοση των καλλιεργειών (Διονυσίου, 2010). Περίπου το 80%-90% της παγκόσμιας παραγωγής φωσφόρου χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων, μαζί με το άζωτο και το κάλιο.

Εκτός από τον αγροτικό τομέα, ο φωσφόρος χρησιμοποιείται επίσης στα προϊόντα καθαρισμού, αφού ελαττώνει τη σκληρότητα του νερού και διευκολύνει τη διαδικασία καθαρισμού. Ετησίως σε 25 χώρες της Ευρωπαϊκής ένωσης, με πληθυσμό 456 εκατομμύρια, καταναλώνονται 110.000 τόνοι φωσφόρου στα απορρυπαντικά (Nieminen, 2010). Τέλος χρησιμοποιείται και ως συστατικό των ζωοτροφών, αλλά και για την επιφανειακή επεξεργασία των μετάλλων.

Ο φωσφόρος στα απόβλητα εμφανίζεται με τις παρακάτω μορφές (Στάμος, και συν., 1994):

A) Ανόργανος φώσφορος ως ορθοφωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) και λιγότερο ως πολυφωσφορικά ιόντα (πχ. $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)

B) Οργανικός φώσφορος (σε μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τον ανόργανο)

Συνήθως οι αρχικές συγκεντρώσεις του ολικού φωσφόρου των αστικών λυμάτων στις ΕΕΛ κυμαίνονται στα 6-24 mg/L.

Στις Ε.Ε.Λ. ο φώσφορος είναι σημαντικός στους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διεργασίες. Στις βιολογικές διεργασίες τα πολυφωσφορικά μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά ιόντα και έτσι οι εκροές ενός βιολογικού αποτελούνται κατά 80% από ορθοφωσφορικά.

2.2.2 Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών

Σύμφωνα με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων», τα υγρά απόβλητα με μεγάλες συγκεντρώσεις σε άζωτο και φώσφορο απαγορεύεται να διατίθενται σε αποδέκτες, καθώς επιταχύνουν διεργασίες όπως είναι αυτή του ευτροφισμού.

Ο όρος ευτροφισμός χρησιμοποιείται για να εκφράσει τη δυσμενή απόκριση ενός οικοσυστήματος στην περίσσεια θρεπτικών συστατικών, κυρίως αζώτου και φωσφόρου, είτε λόγω ανθρώπινης παρέμβασης είτε λόγω φυσιολογικής εποχιακής αύξησης των στοιχείων αυτών (Κοφινά, 2006). Με την εμφάνιση της περίσσειας των θρεπτικών, τα βακτήρια και οι άλγες (algae) αυξάνονται σε αριθμό τόσο, που σχηματίζουν επικάλυμμα στις υδάτινες επιφάνειες, προκαλώντας σκίαση στο νερό κάτω από την επιφάνεια. Χωρίς φως, οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί στον πυθμένα θανατώνονται, προσφέροντας ακόμη μεγαλύτερη ποσότητα τροφής σε άλλα βακτήρια, που συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Καθώς ο αριθμός των βακτηρίων αυξάνεται, η κατανάλωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου αυξάνεται δραματικά, ενώ η παραγωγή ελαττώνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει οξυγόνο για τους μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, όπως π.χ. τα ψάρια. Τα ψάρια είναι οι πρώτοι οργανισμοί που πεθαίνουν, ενώ ακολουθούν και τα βακτήρια δημιουργώντας

ένα νεκρό οικοσύστημα. Αποτέλεσμα του ευτροφισμού, είναι η πτώση της ποιότητας του νερού, η μεταβολή της χλωρίδας και πανίδας των νερών, η μείωση της αισθητικής αξίας του περιβάλλοντος, καθώς και οι περιορισμένες δυνατότητες για αναψυχή.



*Εικόνα 2.1: Εμφάνιση ευτροφισμού σε ύδατα
(http://mychemistry2012b2.wikispaces.com/Eftrofismos_Viosysorefsi)*

Λόγω των παραπάνω προβλημάτων που εμφανίζει η περίσσεια των θρεπτικών συστατικών στους φυσικούς αποδέκτες, είναι απαραίτητη η επεξεργασία των αστικών λυμάτων πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Τα επιτρεπόμενα όρια θρεπτικών συστατικών για τη διάθεσή τους στους ευαίσθητους φυσικούς αποδέκτες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2: Επιτρεπόμενα όρια θρεπτικών συστατικών σε ευαίσθητες περιοχές

	Συγκεντρώσεις (mg/L)	Ελάχιστη μείωση
Ολικός φώσφορος, TP	2mg/L (10.000-100.000 ι.π.), 1mg/L (>100.000 ι.π.)	80%
Ολικό άζωτο, TN	15mg/L (10.000-100.000 ι.π.), 10mg/L (>100.000 ι.π.)	70-80%
* ι.π.: ισοδύναμος πληθυσμός		

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες τεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων με σκοπό την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου.

Διαθέσιμες τεχνολογίες για απομάκρυνση αζώτου:

- Χημική οξείδωση
- Βιολογική απομάκρυνση με νιτροποίηση - απονιτροποίηση
- Ιοντοεναλλαγή
- Απαέρωση

Διαθέσιμες τεχνολογίες για απομάκρυνση φωσφόρου:

- Βιολογική απομάκρυνση
- Χημική καθίζηση
- Προσρόφηση

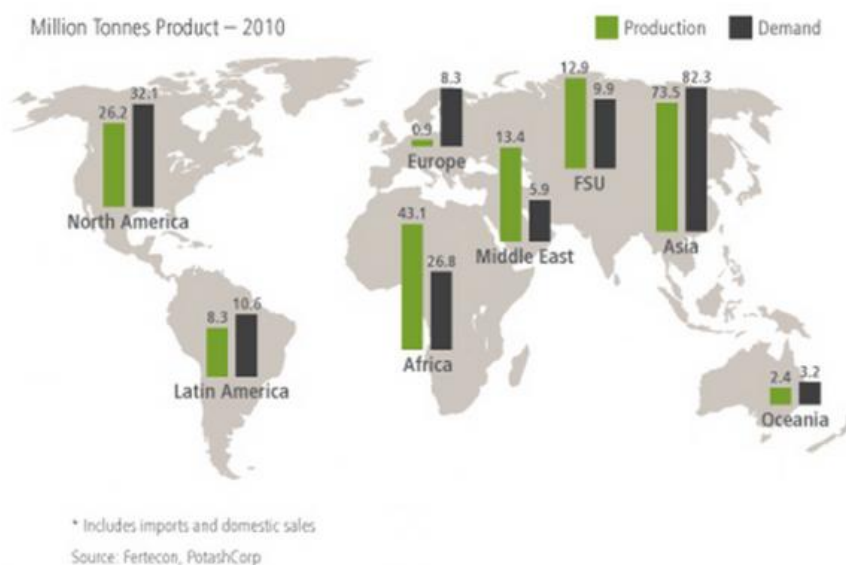
2.2.3 Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών

Εκτός από την επεξεργασία με σκοπό τον περιορισμό των θρεπτικών συστατικών εντός των επιτρεπόμενων ορίων διάθεσης, μια προσέγγιση που βασίζεται στην ανάκτηση των πόρων είναι προτιμώμενη και μπορεί να συμβάλει θετικά όχι μόνο στην ισορροπία αυτών και κατ' επέκταση στην αειφορία, αλλά και στον οικονομικό τομέα των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.).

Στα θρεπτικά συστατικά, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ανήκουν το άζωτο και ο φώσφορος. Το άζωτο είναι άφθονο στη φύση και οι πόροι του είναι επαρκείς και ως εκ τούτου δεν αποτελεί αιτία ανησυχίας. Ωστόσο, η ποσότητα των πόρων του φωσφόρου είναι μάλλον περιορισμένη.

Εκτιμάται ότι τα παρόντα εξορυσσόμενα αποθεματικά των ορυκτών του φωσφόρου είναι 7000 εκατομμύρια τόνοι με τη μορφή του P_2O_5 , από τα οποία 40 εκ. τόνοι χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο για την παραγωγή λιπασμάτων και την ανθρώπινη κατανάλωση (Florida Institute of Phosphate Research, 2005). Τα φωσφορικά ορυκτά δεν είναι κατανεμημένα ομοιόμορφα σε όλο τον κόσμο. Το Μαρόκο και η Κίνα καλούνται οι δεξαμενές των πετρωμάτων του φωσφόρου, καθώς κατέχουν περίπου το 68% του συνόλου των πετρωμάτων σε

όλο τον κόσμο. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή και ζήτηση των ορυκτών του φωσφόρου για το έτος 2010.



Σχήμα 2.2: Παγκόσμια παραγωγή και ζήτηση ορυκτού φωσφόρου, (Fertecon, PotashCorp, 2010)

Το 2001 η U.S. Geological Survey (USGS) εκτίμησε ότι τα φωσφορικά ορυκτά θα έχουν ένα χρονικό ορίζοντα περίπου 90 έτη σύμφωνα με την τότε παραγωγή και ζήτηση, εν αντίθεση με το 1996 όπου είχαν υπολογιστεί σε 160 έτη.

Προβλέπεται ότι η ζήτηση του φωσφόρου θα αυξάνεται με ρυθμό 1,5% ετησίως. Οι Shu, et al. (2006) αναφέρουν ότι όλα τα αποθεματικά πετρώματα του φωσφόρου θα εξαντληθούν μέχρι το έτος 2090 με βάση την αυξητική τάση χρησιμοποίησης του 1,5%. Εν αντιθέσει, τα παρόντα εξορυσσόμενα αποθεματικά των ορυκτών του φωσφόρου θα συνεχίσουν να υπάρχουν μέχρι το έτος 2200, εάν η χρήση τους μειώνεται κατά 1,5% κάθε χρόνο. Λόγω της μεγάλης εξάρτησης της γεωργίας από τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων, αυτή η μείωση θα είναι αδύνατη χωρίς την ανάκτηση του οργανικού φωσφόρου (κοπριά, ανθρώπινα περιττώματα και υπολείμματα τροφών).

Πολύ πρόσφατα, οι Elser, et al. (2011) περιέγραψαν ότι η μέγιστη παραγωγή των βεβαιωμένων αποθεμάτων του φωσφόρου θα συνεχίσει έως το 2030 και στη συνέχεια θα αρχίσει να μειώνεται, κάτι που θα μπορούσε να αυξήσει την

τιμή του. Επίσης πρότειναν να ληφθεί υπόψη το άμεσο πρόγραμμα ανακύκλωσης του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα.

Όταν εξαντληθούν οι πόροι του φωσφόρου, οι ρυθμοί εφαρμογής του θα πρέπει να μειωθούν σε περίπου 1 kg/ha ετησίως, ανάλογα με τον πληθυσμό (Shu, et al., 2006). Αν υποθέσουμε μια μέση ανάγκη των καλλιεργειών σε φώσφορο 11,1 kg/ha (Ελληνικά Λιπάσματα ELFE) ετησίως, τότε τα προβλήματα λίπανσης θα αυξηθούν. Αυτή η κατάσταση είναι πολύ ανησυχητική για την παραγωγή των καλλιεργειών και επίσης για την τροφοδότηση ενός ταχέως αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού. Επομένως, η ανάκτηση του φωσφόρου από οργανικές πηγές είναι επιτακτική ανάγκη για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής των καλλιεργειών και την κάλυψη των καταναλωτικών αναγκών των ανθρώπων.

Η ανάκτηση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να ξεπεραστεί αυτή η κατάσταση. Η έρευνα αυτή τη στιγμή είναι σε εξέλιξη για την ανάκτηση του φωσφόρου από τα λύματα, δεδομένου ότι τα οικιακά λύματα προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες για το φώσφορο που πρέπει να ανακτηθεί και να ανακυκλωθεί. Μελέτες έχουν δείξει ότι είναι εφικτή η ανάκτηση του φωσφόρου κατά 93% και του αζώτου κατά 40% μέσω της διαδικασίας της κρυστάλλωσης του στρουβίτη. Η αξιοποίηση του στρουβίτη ως λίπασμα θα βοηθούσε επομένως στη μείωση της απαίτησης των φωσφορικών στον γεωργικό τομέα.

2.3 Στρουβίτης

2.3.1 Φυσικά & χημικά χαρακτηριστικά στρουβίτη

Ο στρουβίτης ανακαλύφθηκε το 1846 και πήρε το όνομά του από τον Χάινριχ Κριστόφ Γκότφριντ Στρούβε (1722-1851) της ρωσικής διπλωματικής υπηρεσίας, ο οποίος διατελούσε πρόξενος στο Αμβούργο της Γερμανίας. Ο στρουβίτης ή αλλιώς εξαένδρο εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο (Magnesium Ammonium Phosphate, MAP) είναι ένας κρύσταλλος που σχηματίζεται κάτω από ίσο-μοριακές συγκεντρώσεις του μαγνησίου, του

αμμωνίου και των φωσφορικών ιόντων συνδυασμένες με έξι μόρια του νερού. Η βασική χημική αντίδραση για τον σχηματισμό του στρουβίτη εκφράζεται στην Εξίσωση 2.2.



Το μοριακό βάρος του είναι 245,43 g/mol, είναι ελάχιστα διαλυτός υπό ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες, αλλά εύκολα διαλυτός σε όξινες (Chirmuley, 1994). Η τιμή της διαλυτότητάς του είναι 0,018 g /100 ml στους 25 °C σε νερό (Le Corre, et al., 2009), και η σταθερά διαλυτότητας είναι $10^{-13,26}$ (Ohlinger, et al., 1998). Ο στρουβίτης θα μπορούσε να περιγραφεί ως ένα μαλακό ορυκτό με χαμηλό ειδικό βάρος 1,7 (Lee, et al., 2009). Ο Πίνακας 2.3 παραθέτει τα βασικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των κρυστάλλων του στρουβίτη.

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά στρουβίτη

ΣΤΡΟΥΒΙΤΗΣ	
Φύση	Ορυκτό άλας
Τύπος	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O
Όψη	Λευκό λαμπερό κρύσταλλο (Bassett & Bedwell, 1933)
Δομή	Ορθορομβική(space group Pmn2 ₁): κανονικά οκτάεδρα PO ₄ ³⁻ , παραμορφωμένα οκτάεδρα Mg(H ₂ O) ₆ ²⁺ και NH ₄ ⁺ ομάδες όλα μαζί συγκρατημένα με δεσμούς υδρογόνου (Abbona, et al., 1979)
Μοριακό Βάρος	245,43 g.mol ⁻¹
Ειδικό Βάρος	1,711 (ρ= 1,711 g.cm ⁻³ , Borgerding, 1972)
Διαλυτότητα	Χαμηλή στο νερό: 0,018g.100ml ⁻¹ στους 25°C Υψηλή στα οξέα: 0,033g.100ml ⁻¹ στους 25°C σε 0,001 HCl 0,178 g.100ml ⁻¹ στους 25°C σε 0,01 N HCl (Bridger, et al., 1961)
Σταθερά Διαλυτότητας	$10^{-13,26}$ (Ohlinger et al. , 1998)

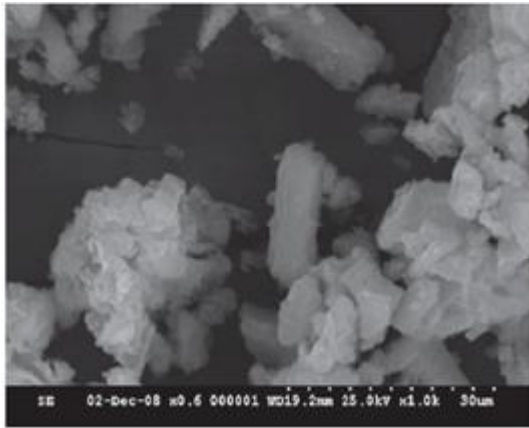
Ο αγνός στρουβίτης προκύπτει ως μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, αλλά επίσης μπορεί να προκύψει και με τη μορφή μεγάλων μονών κρυστάλλων, πολύ μικρών κρυστάλλων, στάλης ή μιας ζελατινώδους μάζας (Munch, et al., 2001). Κιτρινωπά ή καφετί-λευκά, ορθορομβικά (ίσια πρίσματα με ορθογώνια βάση) ή πυραμοειδή κρύσταλλα είναι επίσης διαθέσιμα ως δομές του MAP

(Lee, et al., 2009). Μερικές φορές εμφανίζονται και σαν σφιχτά συσσωματώματα λεπτών κρυστάλλων (Adnan, et al., 2003), σωματίδια με μορφή αστεριού (Regy, et al., 2002), ακανόνιστοι, αδιαμόρφωτοι, χονδροειδείς κρυσταλλοί (Zhang, et al., 2009; Westerman, et al., 2009; Rahman, et al., 2011), με επιμήκεις δομές (Le Corre, et al.; Kozik, et al., 2011; Hutnik, et al., 2013a; Matynia, et al., 2013)

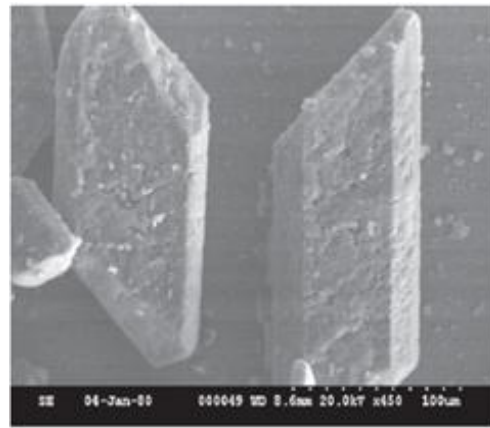


Εικόνα 2.2: Στρουβίτης, Skipton Caves, Mt. Widderin, Skipton, Corangamite Shire, Victoria, Australia

Το μέγεθος των κρυστάλλων στρουβίτη σε ποικίλες διαφορετικές συνθήκες παραγωγής προσδιορίστηκε από 15 μm (Zhang, et al., 2009) έως 3,5 mm (Adnan, et al., 2003) σε μήκος. Οι διαστάσεις των κρυστάλλων που βρέθηκαν από τις βιομηχανίες νερού Kurita στην Ιαπωνία ήταν $2,0 \pm 3,8$ mm (Abe, 1995). Επίσης ανέφεραν ότι το μέγεθος των κρυστάλλων είχε επηρεαστεί από τη συγκέντρωση του εισρέοντος φωσφόρου και τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων στον αντιδραστήρα. Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων ήταν 0,173 mm/d με υψηλή συγκέντρωση εισρέοντος P (> 200 mg/L) και μόνο 0,061 mm/d για μία συγκέντρωση P χαμηλής εισροής (34 ± 100 mg/L). Διαφορετικοί τύποι κρυστάλλων στρουβίτη φαίνονται στο Σχήμα 2.3 (SEM κρυστάλλων).



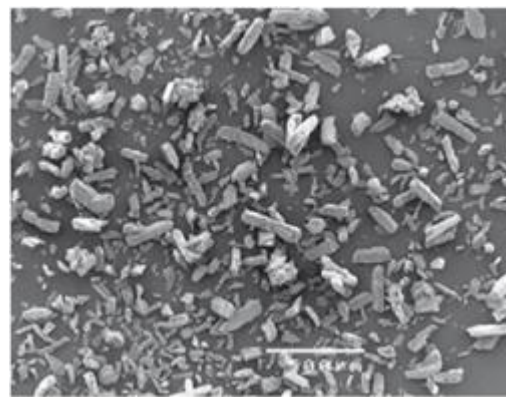
α) Ακανόνιστοι κρύσταλλοι (Rahman et al., 2011)



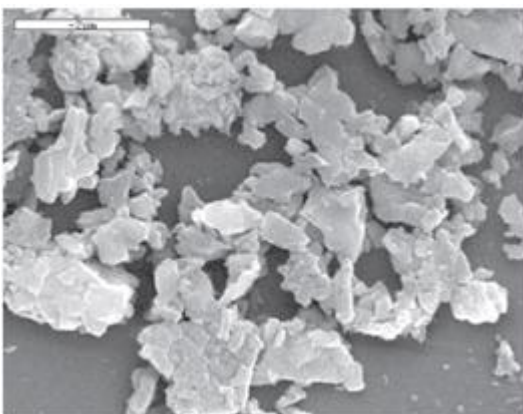
β) Κρύσταλλοι υπό μορφή κύβου (Cho et al., 2009)



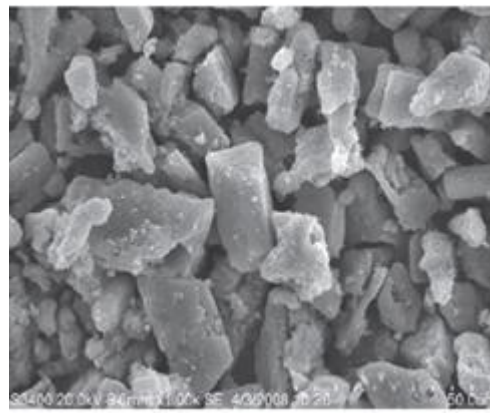
γ) Ραβδοειδείς ακανόνιστοι κρύσταλλοι (Le Corre et al., 2007)



δ) Ακανόνιστοι κρύσταλλοι (Ali, 2007)



ε) Ακανόνιστοι κρύσταλλοι (Kim et al., 2004)



ζ) Ακανόνιστοι κρύσταλλοι υπό μορφή κύβου (Zhang et al., 2009)

Σχήμα 2.3: Διαφορετικοί τύποι κρυστάλλων, φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

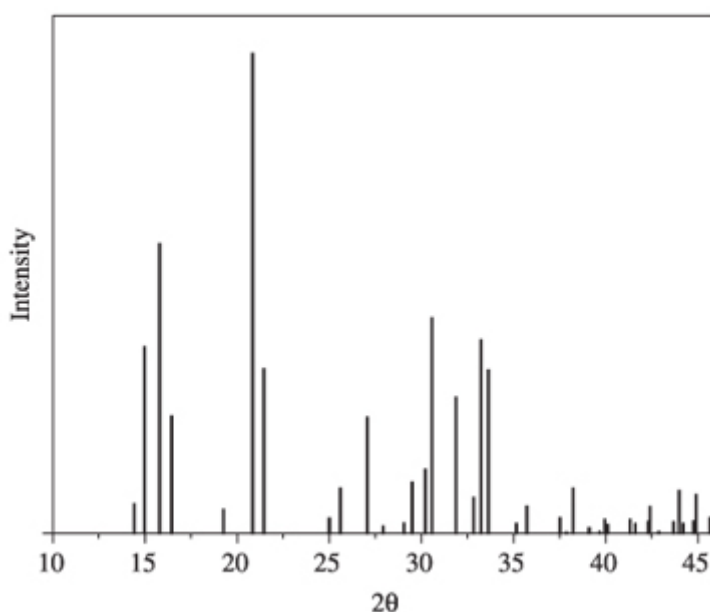
Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται αρχικά οι θεωρητικές τιμές υπολογισμένες βάσει της χημικής εξίσωσης του στρουβίτη και έπειτα οι τιμές που ελήφθησαν

από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και ανάκτησης φωσφόρου σε Αυστραλία και Ιαπωνία.

Πίνακας 2.4: % συγκεντρώσεις Mg, NH₄, PO₄ σε στρουβίτη

	Θεωρητική τιμή χημικής φόρμουλας	Στρουβίτης, Oxley Creek (Munch, et al., 2001)	Στρουβίτης, Phosnix (Nawa, 2009)
Mg	9,9%	9,1%	9,9%
N (NH ₄ ⁺)	5,7% (7,4%)	5,1%	5,9%
P (PO ₄ ³⁻)	12,6% (38,7%)	12,4%	12,6%
6H ₂ O	44%	39%	-

Οι μορφολογίες των κρυστάλλων του MAP προσδιορίζονται με σάρωση μικροσκοπίας ηλεκτρονίων (SEM), ενώ η ποιότητα των κρυστάλλων μπορεί να προσδιοριστεί μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) αντιστοιχίζοντας το δείγμα με τη θέση και την ένταση των κορυφών του πρότυπου μοντέλου από τη βάση δεδομένων.



Σχήμα 2.4: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ πρότυπου δείγματος στρουβίτη, (JCPDS Card No 1-077-2303)

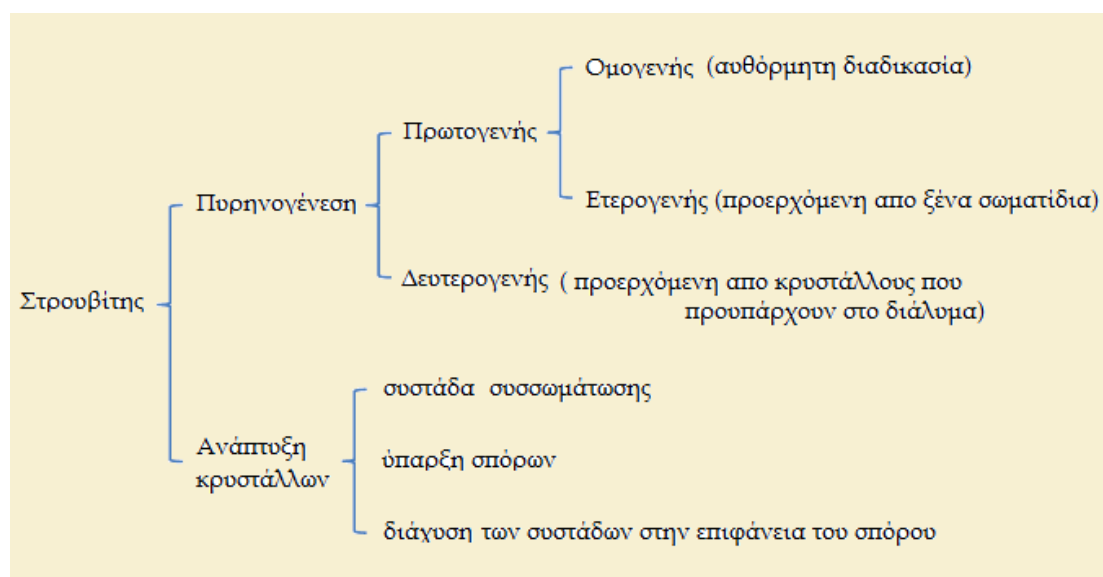
2.3.2 Μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη

Ο σχηματισμός κρυστάλλων είναι μια σύνθετη διαδικασία που οδηγεί στην εμφάνιση μιας στερεής φάσης από τακτικές δομές που ονομάζονται κρύσταλλοι.

Αυτή η διαδικασία χημικής μηχανικής μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη:

- ✓ Πυρηνογένεση-Κρυσταλλική Γέννηση: Αντιστοιχεί στη γέννηση του κρυστάλλου σε ένα υγρό ή σε ένα αέριο μέσο. Τα ιόντα συνδυάζονται μαζί για να σχηματίσουν έμβρυα κρυστάλλων, τα οποία είναι η πρώτη ύπαρξη κρυστάλλων. Η πυρηνογένεση διέπεται ως επί το πλείστον από την κινητική της αντίδρασης.
- ✓ Κρυσταλλική ανάπτυξη: Αντιστοιχεί στην ανάπτυξη των κρυστάλλων έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία. Η ανάπτυξη κρυστάλλων καθορίζει το τελικό μέγεθος του κρυστάλλου, σύμφωνα με την κινητική της κρυστάλλωσης.

Για να κρυσταλλωθεί μια ένωση όπως ο στρουβίτης, θα πρέπει να επιτευχθεί ο υπερκορεσμός (ως κινητήρια δύναμη) προκειμένου να προκαλέσει την πρώτη εμφάνιση των κρυστάλλων (Le Corre, et al., 2009).



Σχήμα 2.5: Εμφάνιση και ανάπτυξη κρυστάλλων στρουβίτη (Liu, et al., 2013)

2.3.2.1 Πυρηνογένεση – Κρυσταλλική Γέννηση

Η διαδικασία της πυρηνογένεσης λαμβάνει χώρα σε ένα διάλυμα όπου τα ιόντα ενώνονται για να σχηματίσουν έμβρυα. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.5, υπάρχουν δύο τύποι πυρηνογένεσης: η πρωτογενής και η δευτερογενής. Η πρωτογενής πυρηνογένεση κατηγοριοποιείται περαιτέρω σε

α) ομοιογενή πυρηνογένεση, η οποία προκαλεί την αυθόρμητη εμφάνιση των κρυστάλλων σε εξαιρετικά καθαρό ή εξαιρετικά υπερκορεσμένο διάλυμα και σε β) ετερογενή πυρηνογένεση, όπου ο σχηματισμός του κρυστάλλου συμβαίνει λόγω της παρουσίας ξένων σωματιδίων ή ακαθαρσιών που λειτουργούν ως υποστρώματα. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των λυμάτων σε προσμείξεις, ο σχηματισμός κρυστάλλων στρουβίτη είναι πιθανό να είναι μια ετερογενής διεργασία πυρηνογένεσης. Όσον αφορά στη δευτερογενή πυρηνογένεση, αυτή λαμβάνει χώρα λόγω ύπαρξης μητρικών κρυστάλλων. Στη διαδικασία αυτή εμφανίζονται μικρο-κρύσταλλοι από την αλληλεπίδραση των γονέων κρυστάλλων με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Οι μητρικοί κρύσταλλοι έχουν καταλυτική δράση στην πυρηνογένεση, προκαλώντας τοπική διακύμανση υπερκορεσμού. Ο χρόνος για την κρυσταλλική πυρηνογένεση ονομάζεται χρόνος επαγωγής, ο οποίος μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως το pH, η ανάμιξη, ο υπερκορεσμός και η παρουσία ξένων ιόντων (Kabdasli, et al., 2006).

2.3.2.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη

Η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι το βήμα που έπεται της πυρηνογένεσης. Κατά τη διαδικασία αυτή τα εμβρυακά κρύσταλλα μεγαλώνουν στο μέγεθός τους μέχρι τον σχηματισμό ανιχνεύσιμων κρυστάλλων και παρά πέρα.

Για την εξήγηση της ανάπτυξης των κρυστάλλων πολλές θεωρίες έχουν προταθεί συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής ενέργειας (Curie, 1885 & Gibbs, 1928), της προσρόφησης του στρώματος (Volmer, 1939) και της διάχυσης (Noyes & Whitney, 1897). Μεταξύ αυτών μόνο η θεωρία της διάχυσης μπορεί να εξηγήσει την ανάπτυξη των κρυστάλλων αποτελεσματικά (Myerson, 1993). Όταν τα σωματίδια αγγίξουν την επιφάνεια του κρυστάλλου συσσωρεύονται γύρω από τη διάταξή του. Στη συνέχεια αυτές οι αθροιστικές συστάδες διαχέονται πάνω στην πρόσοψη των σπόρων και η ανάπτυξη συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί μια κατάσταση ισορροπίας (Ohlinger, et al., 1999). Αυτή η αντίδραση συμβαίνει σε περιορισμένη ταχύτητα. Επιπλέον, η κρυσταλλική κατάσταση των αρχικών ενώσεων, η θερμοδυναμική ισορροπία

υγρού-στερεού, η κινητική αντίδραση, το pH, η θερμοκρασία και η ανάμιξη είναι παράγοντες που ελέγχουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Κανονικά, το στάδιο του σχηματισμού των πυρήνων ολοκληρώνεται μέσα σε λίγα λεπτά. Ωστόσο, το μέγεθος του κρυστάλλου αυξάνεται σταδιακά με το χρόνο. Έτσι, η διατήρηση ενός κατάλληλου χρόνου αντίδρασης για την κρυστάλλωση του MAP είναι σημαντική. Οι Stratful, et al. (2001) και οι Bashan, et al. (2004) ανέφεραν ότι για την αύξηση του χρόνου αντίδρασης από 1 σε 180 λεπτά, το μέγεθος των κρυστάλλων αυξήθηκε σημαντικά.

Μολονότι η πυρηνογένεση φαίνεται να είναι το πιο σημαντικό βήμα στην παραγωγή κρυστάλλων στρουβίτη, είναι προφανές ότι οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην ανάπτυξη κρυστάλλων δεν μπορούν να αγνοηθούν, καθώς είναι υπεύθυνοι για το τελικό μέγεθος και τη δομή των κρυστάλλων, οι οποίοι είναι απαραίτητοι παράμετροι για τη διαδικασία της ανάκτησης του στρουβίτη.

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του στρουβίτη

Η πρόβλεψη και ο έλεγχος της διαδικασίας της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων γίνονται όλο και πιο περίπλοκοι, καθώς εξαρτώνται από ένα συνδυασμό παραγόντων, όπως είναι οι αρχικές καταστάσεις κρυσταλλικών ενώσεων, φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ στερεών και υγρών φάσεων, η θερμοδυναμική και η κινητική της αντίδρασης, καθώς και διάφορες φυσικοχημικές παράμετροι. Το pH, οι μοριακές αναλογίες των Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} , η θερμοκρασία του διαλύματος και η παρουσία άλλων ιόντων σε αυτό, αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης (Liu, et al., 2013).

2.3.3.1 pH

Το pH στο οποίο μπορεί να καθιζάνει ο στρουβίτης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης,

καθώς συνδέεται με την έννοια της διαλυτότητας και του υπερκορεσμού. Οπότε μπορεί και ελέγχει το βαθμό της καταβύθισης και τον χρόνο επαγωγής.

Αρκετοί συγγραφείς έχουν μελετήσει τις επιδράσεις του pH στην κρυστάλλωση του στρουβίτη. Για παράδειγμα, ο Borgeding (1972) ανέφερε ότι η διαλυτότητα του στρουβίτη μπορεί να μειωθεί από περίπου 3000mg/L σε λιγότερο από 100mg/L με αύξηση του pH από το 5 στο 7,5, ενώ οι Buchanan, et al. (1994) προσδιόρισαν ότι η ελάχιστη διαλυτότητα για τον στρουβίτη είναι το pH 9.

Ο στρουβίτης ή αλλιώς MAP μπορεί να καταβυθιστεί σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH (7,5 - 11,5) (Hao, et al., 2008), αλλά το καταλληλότερο εύρος είναι ανάμεσα στις τιμές του pH 8-10 (Laridi, et al., 2005)

Η τιμή του pH του διαλύματος είναι επίσης σημαντική υπό την έννοια ότι προκαλεί τη μετατροπή των ιόντων NH_4^+ σε αέρια αμμωνία, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση του αζώτου με αποτέλεσμα να επηρεάζει την μοριακή αναλογία Mg:N:P (ελάχιστη τιμή 1:1:1) που απαιτείται για το σχηματισμό στρουβίτη.

Το pH επηρεάζει επίσης το ποσοστό αύξησης των κρυστάλλων στρουβίτη. Οι Ohlinger et al. (1999) έδειξαν ότι η συσσώρευση του στρουβίτη σε πλάκες από ανοξείδωτο χάλυβα που ήρθαν σε επαφή με το υπερκείμενο της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από το pH. Η αύξηση του pH προκαλεί αύξηση του υπερκορεσμού και κατά συνέπεια μια αύξηση στην ανάπτυξη των κρυστάλλων (Le Corre, et al., 2009).

Επιπλέον το pH μπορεί να επηρεάσει το κρυσταλλικό μέγεθος και την καθαρότητα του στρουβίτη. Οι Matynia, et al., (2006) έδειξαν ότι η αύξηση του pH από 8 έως 11 θα μπορούσε να μειώσει πέντε φορές το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων του στρουβίτη που σχηματίστηκαν σε συνθετικά διαλύματα ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{MgCl}_2/\text{NaOH}$). Οι Matynia et al. (2013) ανέφεραν επίσης ότι η αύξηση του pH από 9 σε 11 μείωσε το μέγεθος των κρυστάλλων του στρουβίτη

κατά περισσότερο από 2 φορές σε ένα συνεχούς ροής αντιδραστήρα (από 20,2 σε 9,2 μm , σε 15 λεπτά όπου V_w ήταν 1,2 dm^3).

Τέλος, οι Le Corre, et al., (2007) έδειξαν ότι το pH ήταν υπεύθυνο για την αλλαγή του ζ-δυναμικού του στρουβίτη, το οποίο επηρεάζει τις συσσωματικές ιδιότητές του. Έδειξαν ότι το μέγεθος του κρυστάλλου αυξήθηκε από $33,57 \pm 0,7$ σε $84,07 \pm 11,2\text{mm}$, όταν το ζ-δυναμικό μειώθηκε από $23,37 \pm 0,6$ σε $17,57 \pm 1,1\text{ mV}$.

2.3.3.2 Μοριακή αναλογία

Πέρα από το pH, το οποίο επηρεάζει την κρυστάλλωση του στρουβίτη, ένας άλλος παράγοντας επιρροής είναι και η μοριακή αναλογία των Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} μέσα στο διάλυμα.

Θεωρητικά η μοριακή αναλογία των Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} που θα πρέπει να υπάρχει μέσα σε ένα διάλυμα για τον σχηματισμό του στρουβίτη σύμφωνα και με την Εξίσωση 2.2 είναι 1:1:1.

Οι Yetilmezsoy, et al., (2009) πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων για να δείξουν την επίδραση της αναλογίας των Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} στην καταβύθιση του στρουβίτη και την απόδοση στην αφαίρεση του αζώτου (N). Βρήκαν μικρότερη απομάκρυνση αζώτου (N) και COD υπό συνθήκες μοριακής αναλογίας $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ (0,5:1:1, 0,8:1:1, 1:1:0,5, 1:1:0,8) σε σύγκριση με υψηλότερες μοριακές συγκεντρώσεις (1,2:1:1, 1,5:1:1, 1:1:1,2, 1:1:1,5). Στην πραγματικότητα, η χαμηλότερη απομάκρυνση των N και COD εμφανίστηκε όταν οι μοριακές συγκεντρώσεις του Mg^{2+} ή των PO_4^{3-} ήταν χαμηλότερες από 1, σε σύγκριση με υψηλότερες μοριακές συγκεντρώσεις (1,5:1:1 και 1:1:1,5). Έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μοριακή αναλογία $\text{Mg}:\text{NH}_4\text{-N}:\text{PO}_4\text{-P}=1:1:1$ είναι αρκετή για την απομάκρυνση υπολειμματικού N και την καταβύθιση του στρουβίτη.

Παρόλα αυτά, καθώς το pH αυξάνεται η μοριακή αναλογία $\text{Mg}:\text{PO}_4= 1:1$ ίσως να μην είναι αρκετή για την καταβύθιση του στρουβίτη. Οι Marti, et al. (2008)

ανέφεραν ότι σε διαφορετικό pH τέσσερις τύποι φωσφορικού μαγνησίου μπορούν να συμβούν. Τα καταβυθισμένα αυτά άλατα μπορεί να είναι MAP, newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bobierrite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) και cattite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). Οι μορφές του bobierrite εμφανίζονται σε pH 8-10 με αργό ρυθμό αντίδρασης (Mamais, et al., 1994). Ενώ όταν η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη ή ίση του 9 κάποιες ακαθαρσίες όπως brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) και cattite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) πιθανώς να προκύψουν κατά την καθίζηση. Αυτά τα ιζήματα θα μπορούσαν να επηρεάσουν και να παρεμποδίσουν την καταβύθιση του στρουβίτη, καθώς αντί τα φωσφορικά ιόντα και το μαγνήσιο να αντιδράσουν με τα αμμωνιακά ιόντα και να σχηματίσουν το στρουβίτη, ένα μέρος αυτών αντιδρά και σχηματίζει τα παραπάνω ιζήματα. Επομένως η μοριακή αναλογία $\text{Mg}:\text{PO}_4$ ίσως θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη.

2.3.3.3 Ανάδευση

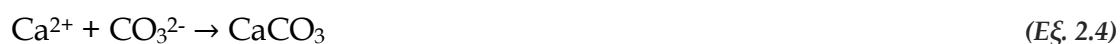
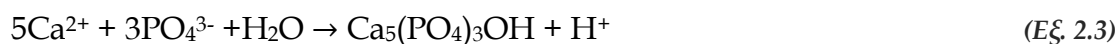
Η ενέργεια ανάμειξης μπορεί επίσης να επηρεάσει την καταβύθιση του στρουβίτη. Σε περιοχές υψηλής αναταραχής, η απελευθέρωση του CO_2 μπορεί να προκαλέσει αύξηση του pH στο διάλυμα ευνοώντας έτσι την εμφάνιση των κρυστάλλων στρουβίτη.

Για σταθερές συνθήκες θερμοδυναμικής, οι Ohlinger, et al. (1999) έδειξαν ότι η διαφορετική ενέργεια ανάμειξης θα μπορούσε να επηρεάσει το μέγεθος του κρυστάλλου και το σχήμα. Κατέδειξαν ότι τα χαμηλότερα ποσοστά σημειώθηκαν στη ζώνη ηρεμίας της διαδικασίας όπου γινόταν η καταβύθιση του στρουβίτη, ενώ τα υψηλότερα ποσοστά ήταν πάντα σε περιβάλλοντα υψηλής ανάμειξης.

2.3.3.4 Ύπαρξη ξένων ιόντων

Η ύπαρξη ακαθαρσιών στο διάλυμα είναι επίσης γνωστό ότι επηρεάζουν τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών ενώσεων λόγω αποκλεισμού των τόπων όπου θα μπορούσαν σχηματίζονται οι κρύσταλλοι, αναστέλλοντας έτσι την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου (Jones, 2002). Τα ιόντα του ασβεστίου Ca^{2+} είναι αξιοσημείωτα για την παρεμπόδιση της καταβύθισης του

στρουβίτη, επειδή αντιδρούν και αυτά με τα φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} (Wang, et al., 2005). Στα διηθήματα της λάσπης, όπου οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου μπορεί να είναι μεγάλες, τα ιόντα του ασβεστίου μπορούν να αντιδράσουν με τα φωσφορικά ιόντα ή τα ανθρακικά και να δημιουργήσουν φωσφορικά άλατα ασβεστίου (συνήθως hydroxylapatite Εξίσωση 2.3) ή ανθρακικά άλατα ασβεστίου (συνήθως calcite Εξίσωση 2.4) (Le Corre, et al., 2005) .



Οι Le Corre, et al. (2005) απέδειξαν ότι για μοριακές αναλογίες $\text{Mg}:\text{Ca} \geq 1:1$ ο σχηματισμός του MAP ήταν περιορισμένος ή ακόμη και αναστελλόταν από τον σχηματισμό ενός άμορφου φωσφορικού ασβεστίου. Οι Kabdasli, et al. (2006) επίσης έδειξαν ότι η παρουσία νατρίου, ασβεστίου, θεικών ενώσεων και ανθρακικών διανθρακικών ιόντων είχε αντίκτυπο σε κάθε χρόνο επαγωγής ή στην κρυσταλλική μορφολογία και το μέγεθος του στρουβίτη.

2.3.3.5 Θερμοκρασία

Αν και η θερμοκρασία έχει μικρότερο αντίκτυπο στην καταβύθιση του στρουβίτη σε σχέση με άλλες παραμέτρους, μπορεί να επηρεάσει τη διαλυτότητα και τη μορφολογία του στρουβίτη. Καθώς η διαλυτότητα του προϊόντος συνδέεται με την κατάσταση υπερκορεσμού του διαλύματος στο οποίο κρυστάλλοι μπορεί να δημιουργηθούν, η καταβύθιση του στρουβίτη είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί η θερμοκρασία που κυμαίνεται μεταξύ 25-35 °C χρησιμοποιείται συνήθως από τους συγγραφείς για τη μελέτη καταβύθισης στρουβίτη.

Η θερμοκρασία επίσης επηρεάζει την ανάπτυξη κρυστάλλων, καθώς επηρεάζει τους σχετικούς ρυθμούς διάχυσης και της επιφανειακής ολοκλήρωσης. Επιπλέον, ο ρυθμός ανάπτυξης του κρυστάλλου αυξάνει συχνά σε υψηλή θερμοκρασία και μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος, το σχήμα και τον τύπο του κρυστάλλου. Οι Boistelle, et al. (1983) παρατήρησαν στα

αποτελέσματά τους μια αλλαγή μεταξύ των κρυστάλλων του στρουβίτη που ελήφθησαν στους 25 °C και σε αυτούς που ελήφθησαν στους 37 °C. Ενώ στους 25 °C οι κρύσταλλοι του στρουβίτη βρέθηκαν ορθογώνιοι και πρισματικοί, στους 37 °C ήταν κυρίως τετράγωνοι και παχιοί. Οι Babic-Ivancic, et al. (2002) επιβεβαίωσαν τα παραπάνω και εξήγησαν ότι για το ίδιο εύρος συγκεντρώσεων, οι κρύσταλλοι του στρουβίτη σχημάτισαν μια δενδροειδή μορφή σε μια ευρύτερη ζώνη των 37 °C από ό, τι στους 25 °C. Ανέφεραν επίσης ότι για υψηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου, μια υψηλή θερμοκρασία θα μπορούσε να επηρεάσει τη φύση των κρυστάλλων που σχηματίζονται όπως στη ταχύτερη μετατροπή του στρουβίτη σε newberyite παρά σε άλλη χαμηλότερη θερμοκρασία.

2.3.4 Πηγές μαγνησίου

Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις του μαγνησίου τείνουν να είναι χαμηλές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των NH_4^+ και PO_4^{3-} σε πολλά από τα υγρά απόβλητα, το Mg^{2+} αποτελεί συνήθως το περιοριστικό παράγοντα για την κρυστάλλωση του MAP και η συμπλήρωσή του καθίσταται αναγκαία. Το κόστος της προσθήκης αλάτων μαγνησίου είναι ένα σημαντικό εμπόδιο για την οικονομική εφαρμογή της κρυστάλλωσης του στρουβίτη με σκοπό την ανάκτηση των θρεπτικών ουσιών. Οι κύριες πηγές μαγνησίου που έχουν χρησιμοποιηθεί για την καταβύθιση του στρουβίτη είναι το χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl_2), το θειικό μαγνήσιο (MgSO_4), το θαλασσινό νερό, το διάλυμα bittern, ο μαγνησίτης (MgCO_3), το υδροξείδιο του μαγνησίου (Mg(OH)_2) και το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) (Lahav, et al., 2013).

Πίνακας 2.5: Απαιτούμενη ποσότητα και κόστος πρόσθετων χημικών ενώσεων μαγνησίου (Liu, et al., 2013)

Χημική Ένωση	Απαιτούμενη Ποσότητα Mg^{2+} ** (kg/kg στρουβίτη)	Κόστος (US\$ /kg στρουβίτη)
Μαγνήσιο (Mg)	0,1	3,12
Εξαένυδρο χλωριούχο μαγνήσιο ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	0,83	6,5
Επταένυδρο θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	1	5,52
Οξείδιο του μαγνησίου (MgO)	0,16	3,22
Υδροξείδιο του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$)	0,24	1,88
** βασισμένο στη μοριακή αναλογία του $Mg:P = 1:1$		

Το χλωριούχο μαγνήσιο ($MgCl_2$) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο και είναι διαθέσιμο σε στερεή μορφή ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) για εργαστήριο, καθώς και για τη βιομηχανία. Το χλωριούχο μαγνήσιο είναι η πιο βασική πηγή μαγνησίου με την οποία έχουν πραγματοποιηθεί τα περισσότερα ερευνητικά πειράματα για την κρυστάλλωση του στρουβίτη. Ίσως επειδή είναι η πιο κατάλληλη για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων απομάκρυνσης σε NH_4^+-N , COD και χρώματος (Rahman, et al., 2014). Το θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4$) είναι επίσης μία διαλυτή μορφή του Mg^{2+} που είναι διαθέσιμη σε ένυδρη μορφή ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Οι Yetilmezsoy και Zengin (2009) δεν βρήκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ του $MgCl_2$ και του $MgSO_4$ στις απομακρύνσεις των NH_4^+-N , COD και του χρώματος. Αν και αυτά τα δύο διασπώνται γρήγορα και έχουν δείξει καλές αποδόσεις, προσθέτουν κόστος στο πείραμα.

Το θαλασσινό νερό παρέχει μια ουσιαστικά ανεξάντλητη πηγή μαγνησίου. Οι Kumashiro et al. (2001) πρότειναν τη χρήση θαλασσινού νερού ως πηγή Mg^{2+} για την κρυστάλλωση στρουβίτη σε πιλοτική κλίμακα. Μια άλλη φυσική πηγή των ιόντων Mg^{2+} που είναι κατάλληλη για την καταβύθιση του στρουβίτη είναι το διάλυμα bittern, το άλας που παράγεται από την εξάτμιση του θαλασσινού νερού. Αυτό το υποπροϊόν της παραγωγής αλατιού περιέχει χλωριούχο μαγνήσιο ως επί το πλείστον με μικρότερες ποσότητες άλλων

ανόργανων ενώσεων. Το περιεχόμενό του Mg^{2+} είναι περίπου 32 g/L, δηλαδή 27 φορές μεγαλύτερη από το θαλασσινό νερό. Οι δύο αυτές πηγές συνιστώνται ως υποκατάστατο για Mg^{2+} , αν οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βρίσκονται κοντά στην ακτή (Lee, et al., 2003).

Το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) ή το υδροξείδιο του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$) είναι συγκριτικά λιγότερο ακριβά από $MgCl_2$ και $MgSO_4$ και έτσι αποτελούν μια εναλλακτική πηγή Mg^{2+} . Και τα δύο όμως είναι αδιάλυτα στο νερό και απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους διάσπασης για την αντίδραση για την επίτευξη ισορροπίας.

Πιο συγκεκριμένα, το MgO είναι ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας των ζωικών τροφών, είναι ασφαλές και ταιριάζει στους γεωργικούς περιορισμούς. Έχει δύο κύριες λειτουργίες: την αύξηση της τιμής του pH και την επίτευξη της επιθυμητής μοριακής αναλογίας $Mg:N:P$ ίση με 1:1:1, προκειμένου να επιτευχθούν οι προϋποθέσεις για την καταβύθιση στρουβίτη στο διάλυμα (Cardevielle, et al., 2013).

2.3.5 Μέθοδοι για την αύξηση του pH του διαλύματος

Για την επίτευξη της απαιτούμενης και κατάλληλης τιμής του pH έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές και διαφορετικές μέθοδοι κατά τη διάρκεια της καταβύθισης του στρουβίτη. Αρχικά το pH μπορεί να αυξηθεί με δροσολογημένο χημικό αντιδραστήριο όπως $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, ασβέστη ή $NaOH$. Παρά το γεγονός ότι η προσθήκη $NaOH$ είναι μια δαπανηρή διαδικασία, αποτελεί το πιο προτιμώμενο και το πιο αποτελεσματικό χημικό αντιδραστήριο έναντι άλλων, όπως για παράδειγμα ο ασβέστης και το $Mg(OH)_2$ (Adnan, et al., 2003; Britton, et al., 2005). Για την προσθήκη των χημικών απαιτείται ειδικός μηχανισμός καθώς και ένας αισθητήρας για την αναγνώριση του pH.

Μια εναλλακτική μέθοδος για την αύξηση του pH αποτελεί και ο αεροδιαχωρισμός ή διάχυση (air stripping). Αυτή η μέθοδος παρέχει μια πολύ ήπια αύξηση του pH. Ο αερισμός αφαιρεί το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και

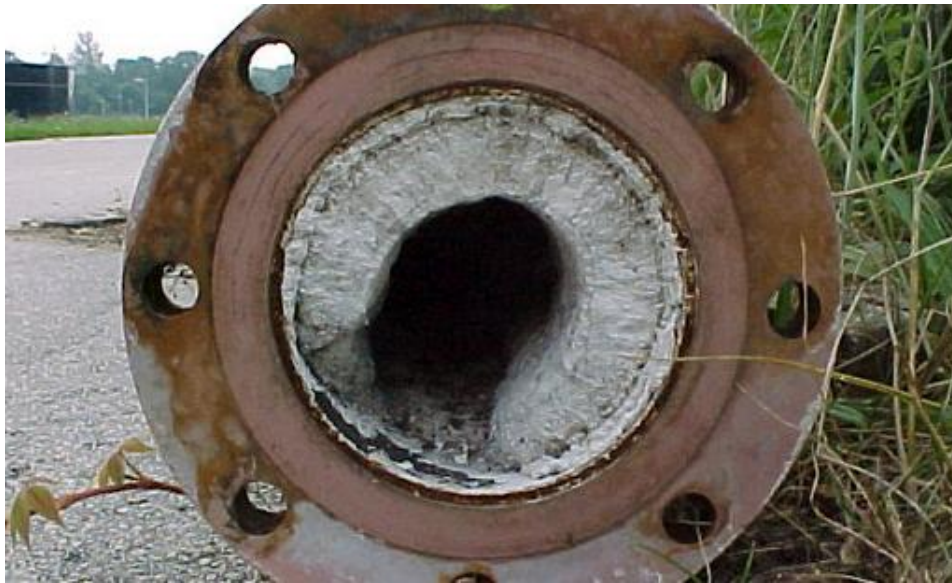
έτσι μεταβάλλει την χημεία των ανθρακικών στα υδατικά διαλύματα, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH, αλλά απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Η αφαίρεση CO₂ εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως τα χαρακτηριστικά των εισρεόντων λυμάτων συμπεριλαμβανομένης της ολικής αλκαλικότητας, της θερμοκρασίας, της αρχικής συγκέντρωσης του διαλυμένου CO₂, του ρυθμού εισροής, του ρυθμού ανακύκλωσης της εκροής και του ρυθμού αερισμού, και επίσης εντείνεται με την αύξηση του χρόνου αερισμού.

Τέλος όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η ανάδευση οδηγεί και αυτή σε απελευθέρωση του CO₂ και κατ' επέκταση στην αύξηση του pH κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του MAP.

2.3.6 Ο στρουβίτης ως εναπόθεση στις βιομηχανικές μονάδες (scale formation)

Για πρώτη φορά το 1939 σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός λευκού κρυσταλλικού στερεού στην υπερκείμενη υγρή φάση αναερόβιας χωνευμένης λάσπης. Όταν το στερεό αναλύθηκε, εξακριβώθηκε ότι ήταν στρουβίτης (Rawn, et al., 1937).

Ο σχηματισμός εναποθέσεων στρουβίτη επισημάνθηκε και πάλι το 1963 σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων του Hyperion στο Los Angeles, όπου χειριστές της εγκατάστασης παρατήρησαν επικαθίσεις κρυστάλλων στο κάτω μέρος των σχαρών χώνευσης (Borgerding, 1972). Το ρεύμα της χωνευμένης ιλύος αραιώθηκε, αλλά σε διάστημα 5 ετών, η φυσική ροή, λόγω βαρύτητας της λάσπης, είχε μειωθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε η χρήση αντλίας κρίθηκε ότι ήταν απαραίτητη. Η εσωτερική διάμετρος των σωληνώσεων στη συγκεκριμένη εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είχε μειωθεί από τις εναποθέσεις από 12 σε 6 in. Στην Εικόνα 2.3 φαίνεται η επικαθίζηση του στρουβίτη σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), ενώ στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα σχηματισμού στρουβίτη σε σωληνώσεις και παρόμοιες διεργασίες.



Εικόνα 2.3: Επικαθίσεις στρουβίτη σε σωλήνωση σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων

Η δημιουργία επικαθίσεων στρουβίτη εξαρτάται από τη χημική σύσταση του ρεύματος των αποβλήτων, το pH και από το υλικό και την τραχύτητα των επιφανειών των σωληνώσεων (Doyle, et al., 2002). Από το σχηματισμό του στρουβίτη επηρεάζονται εκτός από τις σωληνώσεις, όλα τα σημεία στα οποία η ροή είναι ιδιαίτερα έντονη όπως οι αντλίες, οι φυγόκεντροι και οι αεριστήρες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η έκταση της ζημιάς είναι τόσο μεγάλη ώστε η μόνη εφικτή και οικονομική λύση είναι η αντικατάσταση των σωληνώσεων.

Πίνακας 2.6: Παραδείγματα επιπτώσεων του σχηματισμού στρουβίτη σε σωληνώσεις και παρόμοιες διεργασίες (Δημητριάδου, 2007)

Διεργασία όπου παρατηρήθηκε το φαινόμενο	Αποτέλεσμα	Βιβλιογραφική αναφορά
Κάθετος σωλήνας PVD (απορροή χωνευτή)	Η διάμετρος των 150 mm μειώθηκε κατά μέσο όρο 10,65 mm	Mohajit K. et al, 1989
Οριζόντιος ακρυλικός σωλήνας (απορροή χωνευτή)	142mm διάμετρος με αμελητέα ποσότητα επικαθίσεων στρουβίτη	Mohajit K. et al, 1989
Σωλήνα PVC σε γωνιά 90° (απορροή χωνευτή)	Η διάμετρος των 150 mm μειώθηκε κατά μέσο όρο 28,38 mm	Mohajit K. et al, 1989
Σύστημα υπερκείμενης ιλύος	Συσσωρευση στρουβίτη στο σωλήνα σε μήκος 5,6km. Ο στρουβίτης φαίνεται να προκάλεσε βλάβες στις σωληνώσεις, στις αντλίες, στους αεριστήρες και στις εσχάρες	Ohlinger K.N. et al, 1998
Σωλήνωση χωνεμένης ιλύος	Μείωση της διαμέτρου του σωλήνα από 0,3 σε 0,15m	Shao Y.J. et al, 1999
Σωλήνωση από τη δεξαμενή αποθήκευσης της ιλύος προς τη φυγόκεντρο	Μείωση της διαμέτρου του σωλήνα από 100 σε 50mm	Williams S. et al, 1999
Κεντρική γραμμή απορροής	Η διάμετρος των 150 mm σε σωλήνα από λάστιχο μειώθηκε κατά μέσο όρο στα 60 mm σε 12 εβδομάδες	Doyle J.D. et al, 2000

Με την επικαθήση του στρουβίτη στις σωληνώσεις μειώνεται η διάμετρός τους και έτσι απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για τη μετακίνηση της λάσπης με τη χρήση αντλίας αυξάνοντας το κόστος λειτουργίας της. Επίσης, αυξάνεται ο χρόνος κυκλοφορίας της λάσπης στους σωλήνες, με αποτέλεσμα τη μείωση της δυναμικότητας της εγκατάστασης. Οι περισσότερες μονάδες έχουν καταρτίσει προγράμματα συντήρησης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους με μεγάλο όμως κόστος σε εργατοώρες.

2.3.7 Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα

Οι αγρονομικές ιδιότητες του στρουβίτη ως λίπασμα έχουν ευρέως συζητηθεί. Παρουσιάζεται ως μια δυνατή και αποτελεσματική πηγή θρεπτικών συστατικών (P, N, Mg) για τα φυτά ενώ λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του στο νερό (0,018g/100mL στους 25 °C, βλ. Bridger et al., 1961) αποτελεί ένα βραδέως αποδεσμευόμενο λίπασμα. Το μέγεθος των κρυστάλλων του στρουβίτη επηρεάζει το ποσοστό απελευθέρωσης των συστατικών του. Ο

Nelson, (2000) μελέτησε την απελευθέρωση του αζώτου (N) μετρώντας το ποσοστό απελευθέρωσής του από τρία διαφορετικά μεγέθη κρυστάλλων στρουβίτη (<2 mm, 2-3 mm και 4-8 mm) σε καλλιέργεια σίκαλης σε ένα θερμοκήπιο. Διαπίστωσε ότι μετά την λίπανση και στο αρχικό διάστημα των 3 έως 6 εβδομάδων, η ποσότητα της απελευθέρωσης του αζώτου εξαρτάτο από το μέγεθος των σωματιδίων του στρουβίτη, καθώς τα μικρότερα σωματίδια απελευθέρωσαν μεγαλύτερη ποσότητα αζώτου απ' ό,τι τα μεγαλύτερα. Μετά τις 6-9 εβδομάδες η απελευθέρωση του αζώτου ήταν παρόμοια για όλα τα μεγέθη των σωματιδίων. Οι Johnston, et al. (2004) ανέφεραν επίσης ότι ο στρουβίτης ήταν ένα ελεγχόμενης απελευθέρωσης τυπικό λίπασμα, μετά τον έλεγχο της ανάπτυξης σε γλάστρες με σίκαλη. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός πρόσληψης του φωσφόρου (P) από το στρουβίτη ήταν 100% (Westerman, et al., 2009).

Ο στρουβίτης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε χλοοτάπητα, δενδρύλλια, καλλωπιστικά φυτά, λαχανικά, λουλούδια και γκαζόν κήπου ως λίπασμα και διαπιστώθηκε ως ένα εξαιρετικό λίπασμα. Επιπλέον, ο στρουβίτης θα μπορούσε να είναι η μια εναλλακτική λύση λιπάσματος για μερικές καλλιέργειες, όπως τα ζαχαρότευτλα που χρειάζονται μαγνήσιο. Ένα ακόμα θετικό χαρακτηριστικό του στρουβίτη είναι ότι κατά την εφαρμογή του δεν καίει τις ρίζες λόγω των αργών χαρακτηριστικών απελευθέρωσής του, τα οποία είναι κοινά με τα παραδοσιακά φωσφορικά/αμμωνιακά λιπάσματα (ScopeNewsletter, 2003).

Επίσης, ο στρουβίτης εκτιμάται ότι έχει τη δυνατότητα να σταθεροποιεί ελαφρά το έδαφος χωρίς να φράσσονται όλοι οι πόροι αυτού, με αποτέλεσμα να παρέχεται η δυνατότητα στο νερό και στον αέρα να εισέρχονται στο έδαφος, ενώ παράλληλα να εμπλουτίζεται με τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, ώστε να μπορούν τα φυτά να αναπτύσσονται φυσιολογικά. Επιπρόσθετα ο στρουβίτης έχει μια μακρά υπολειμματική δράση στο ριζικό σύστημα των φυτών που τον καθιστά πιο συμφέρουσα λύση σε σχέση με τα υδατο-διαλυτά λιπάσματα. Τα εξαιρετικά υδατο-διαλυτά λιπάσματα αντενδείκνυνται σε λιβάδια και δάση, όπου η λίπανση γίνεται μία φορά κάθε

πολλά χρόνια. Ένα βραδείας απελευθέρωσης λίπασμα, όπως ο στρουβίτης θα ήταν αποτελεσματικό σε τέτοια περιβάλλοντα. Σύμφωνα με τους Bashan και Bashan (2004), ο στρουβίτης μπορεί να έχει χαμηλό ποσοστό έκπλυσης και απελευθερώνει αργά τα θρεπτικά συστατικά κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου των φυτών. Είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα του στρουβίτη σε διαφορετικούς τύπους καλλιεργειών και στην ανάπτυξη των φυτών ως εναλλακτική πηγή λιπάσματος. Την τελευταία δεκαετία, ο στρουβίτης έχει παραχθεί εμπορικά στην Ιαπωνία και πωλείται σε εταιρείες παραγωγής λιπασμάτων (Ueno, et al., 2001). Είναι πολύ αποτελεσματικό ως λίπασμα σε καλλιέργειες, οι οποίες χρειάζονται χαμηλής υδατο-διαλυτότητας λιπάσματα. Αυτή η συμπεριφορά βραδείας αποδέσμευσης του στρουβίτη είναι ιδανική επίσης για την παράκτια γεωργία.

Οι Rothbaum, et al., (1976) βρήκαν ότι η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα παρουσίασε μεγαλύτερη αύξηση του γρασιδιού, των φρούτων και διάφορων άλλων καλλιεργειών, σε σύγκριση με τα συμβατικά λιπάσματα. Είναι κατάλληλο για λίπανση, καθώς όχι μόνο παρέχει το απαιτούμενο άζωτο N και φώσφορο P στα φυτά, αλλά επίσης περιέχει και μαγνήσιο Mg, το οποίο είναι το ζωτικό στοιχείο της χλωροφύλλης, η οποία με την σειρά της είναι υπεύθυνη για το πράσινο χρώμα των φυτών.

Αξιζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της κρυστάλλωσης του στρουβίτη, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των βαρέων μετάλλων θα μπορούσαν να μειωθούν και να συν-κατακρημνιστούν μαζί με αυτόν και τα στερεά. Τα ιόντα των μετάλλων μπορούν να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό δίκτυο του στρουβίτη, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της πυρήνωσης, αλλά και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτά τα μέταλλα δεν είναι επιθυμητά για τη βιώσιμη γεωργία, καθώς μπορούν να συσσωρευτούν στο έδαφος ή και να διοχετευτούν στο υδάτινο περιβάλλον προκαλώντας δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων. Για τον λόγο αυτό, οι κανονισμοί που υπάρχουν σήμερα για τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο λιπάσματα πρέπει να τηρούνται. Παρακάτω ο Πίνακας 2.7 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων

βαρέων μετάλλων που βρέθηκαν να έχουν συν-κατακρυσυνισθί με το στρουβίτη, ενώ παράλληλα στον Πίνακα 2.8 παρουσιάζονται τα όρια των επιτρεπών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα λιπάσματα.

Πίνακας 2.7: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε στρουβίτη παραγόμενο από διάφορα είδη λυμάτων (Liu, et al., 2013)

	Ανακτημένος στρουβίτης				
Βαρέα μέταλλα (mg/kg)	Χωνευμένη ιλύς	Χωνευμένη ιλύς	Αναερόβια χώνευση	Αναερόβια χώνευση	Λύματα χοίρων
Υδράργυρος (Hg)	0,06	0,05	4,23	0,2	ND
Κάδμιο (Cd)	<0,4	<0,5	ND	<4	0
Νικέλιο (Ni)	<0,4	1,1	<1,29	ND	0
Χαλκός (Cu)	1,67	1,8	ND	ND	16,06
Μόλυβδος (Pb)	<0,4	<0,5	ND	<5	0
Χρώμιο (Cr)	0,45	8,6	<1,35	ND	0
Ψευδάργυρος (Zn)	7,7	5,2	13	ND	81,44
Αρσενικό (As)	ND	ND	<0,125	ND	ND

Πίνακας 2.8: Νόμιμα όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα λιπάσματα (Liu, et al., 2013; European Sustainable Phosphorus Platform, 2015)

	Νόμιμα όρια			
Βαρέα μέταλλα (mg/kg)	Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E.)	Γερμανία	Τουρκία	Κουήνολαντ
Υδράργυρος (Hg)	2	1	5	5
Κάδμιο (Cd)	60	1,5	-	350
Νικέλιο (Ni)	120	80	120	-
Χαλκός (Cu)	200	70	-	-
Μόλυβδος (Pb)	150	150	-	100
Χρώμιο (Cr)	2	2	270	-
Ψευδάργυρος (Zn)	600	1000	1100	-
Αρσενικό (As)	60	-	-	-

Παρά το γεγονός ότι ο στρουβίτης περιέχει βαρέα μέταλλα, παρατηρούμε ότι διατηρεί τα επιτρεπτά όρια για τα λιπάσματα. Η προ-επεξεργασία με διήθηση μεμβράνης μπορεί να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη μείωση των βαρέων μετάλλων στον στρουβίτη. Η διεργασία της μεμβράνης Donnan μπορεί να αφαιρέσει επιτυχώς μεταλλικά ιόντα από πλούσια φωσφορικά

λύματα με τη βοήθεια μιας μεμβράνης Nafion 117 μετά τη διάλυση σε όξινο μέσο (Prakash, et al., 2004; Guney, et al., 2008).

Η έλλειψη καλίου μπορεί να θεωρηθεί μειονέκτημα για τη χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα, καθώς το κάλιο είναι απαραίτητο για την αποτελεσματική ανάπτυξη των καρπών. Για την αντιμετώπιση αυτού του μειονεκτήματος απαιτείται η επιπλέον προσθήκη του για να χρησιμοποιηθεί ο στρουβίτης ως λίπασμα.

Τέλος, η ανάκτηση του φωσφόρου και του αζώτου μέσω της κρυστάλλωσης υπό τη μορφή στρουβίτη, μπορεί να δώσει ένα πολύτιμο λίπασμα μειώνοντας έτσι το κόστος της διαχείρισης των λυμάτων και συνεισφέροντας στην ανάκτηση μιας σημαντικής πρώτης ύλης. Οι Shu, et al. (2006) ανέφεραν ότι από 100 m³ λυμάτων θα μπορούσαν να ανακτήσουν 1 kg MAP ανά ημέρα, το οποίο θα οδηγούσε στην αύξηση της απόδοσης των σιτηρών κατά 9 τόνους.

2.3.8 Οικονομική αξιολόγηση στρουβίτη

Η ανάκτηση του στρουβίτη ως διεργασία απομάκρυνσης φωσφόρου και αζώτου στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ) παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά μειώνει τις συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών (N & P), ενώ μπορεί να αποτρέψει και τα προβλήματα σχηματισμού στρουβίτη σε σωληνώσεις, αντλίες κτλ. Ακόμη, μειώνεται και η παραγωγή λυματολάσσης (λόγω χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου) και έτσι εξοικονομούνται εκτάσεις που απαιτούνται για τη διαχείρισή της. Επίσης αποτελεί μια εναλλακτική λύση στον τομέα των φωσφορικών/αμμωνιακών λιπασμάτων, καθώς και μια οικονομική πηγή για τις Ε.Ε.Λ. Παρόλα αυτά η επιτυχία της εφαρμογής της διαδικασίας κρυστάλλωσης του στρουβίτη στις Ε.Ε.Λ. εξαρτάται από την οικονομική τους βιωσιμότητα. Η κύρια πρόκληση είναι να γίνει η κρυστάλλωση του στρουβίτη οικονομικά αποδοτική όσον αφορά στα κόστη παραγωγής του (π.χ. προσθήκη χημικών ενώσεων, ενέργεια, συντήρηση), καθώς και να γίνει η εκτίμηση της τιμής του στρουβίτη στην αγορά των λιπασμάτων.

Τα κόστη παραγωγής του στρουβίτη κυρίως εξαρτώνται από τις ποσότητες των προστιθέμενων χημικών αντιδραστηρίων καθώς και της ενέργειας ανάμειξης του διαλύματος (Munch, et al., 2001; Battistoni, et al., 2005). Η προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας μαγνησίου ή της βάσης για την αύξηση του pH του διαλύματος αποτελούν βασικά κόστη της διεργασίας. Οι περισσότερες έρευνες για τη διεργασία κρυστάλλωσης του στρουβίτη έχουν γίνει με την προσθήκη του $MgCl_2$ και του $NaOH$ για την επίτευξη της απαιτούμενης ισομοριακής αναλογίας, αλλά και της κατάλληλης τιμής του pH αντίστοιχα. Οι Jaffer, et al. (2002) εκτίμησαν ότι το υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$) ήταν υπεύθυνο για το 97% του ημερήσιου συνολικού κόστους παραγωγής όσον αφορά στην προσθήκη των απαιτούμενων χημικών με κυμαινόμενη τιμή κόστους 0,0014-0,51€/m³. Όπως αναλυτικά έχει αναφερθεί και στα παραπάνω κεφάλαια 2.3.4 και 2.3.5, έχουν προταθεί αρκετές εναλλακτικές που θα μπορούσαν να μειώσουν το κόστος παραγωγής του στρουβίτη όσον αφορά στην επίτευξη της απαιτούμενης μοριακής αναλογίας των $Mg:NH_4:PO_4$ και της βέλτιστης τιμής του pH του διαλύματος.

Η κερδοφορία της διαδικασίας κρυστάλλωσης του στρουβίτη σε μια Ε.Ε.Λ. θα εξαρτηθεί λογικά από τα κέρδη από τις πωλήσεις στρουβίτη. Δεδομένου ότι η εφαρμογή του στρουβίτη σε πλήρη κλίμακα εξακολουθεί να είναι περιορισμένη, η εκτίμηση της οικονομικής αξίας του ως λίπασμα είναι δύσκολο να εκτιμηθεί, δεδομένου ότι η τιμή θα επηρεάζεται από τα ποσοστά της παραγωγής και την περιφερειακή ζήτηση. Παρόλα αυτά στην Ιαπωνία ο στρουβίτης απαλλαγμένος από τοξικές προσμίξεις, αποτιμάται στα 250€/t ξηρού υλικού από Ιαπωνικές εταιρίες λιπασμάτων (Roeleveld, et al., 2004). Το κόστος παραγωγής του από τη λυματολάσπη μπορεί να κυμαίνεται από 220 έως 730 €/t στην Αυστραλία και στην Ιαπωνία (Doyle, et al., 2002), ενώ φτάνει μέχρι τα 2.750 €/t στην Ολλανδία (Roeleveld, et al., 2004). Σύμφωνα με μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Munch και Barr (2001), υπολογίστηκε ότι το λειτουργικό κέρδος από την παραγωγή στρουβίτη σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που παράγουν 55.000 m³/d κυμαίνεται από -13.000 έως 149.000 δολάρια Αυστραλίας ανά έτος (με το αρνητικό πρόσημο να

υποδηλώνει ζημία). Εάν υποθέσουμε πως μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να ανακτήσει περίπου 1kg στρουβίτη από 100 m³ λυμάτων, τότε το κέρδος μπορεί να κυμαίνεται από -0,07 έως 0,74 δολάρια Αυστραλίας ανά kg στρουβίτη που ανακτάται κάθε μέρα.

Τέλος, οι βιομηχανίες λιπασμάτων χρησιμοποιούν φωσφορικά μεταλλεύματα τα οποία κυμαίνονται από 31-39€/t (Driver et al., 1999). Συγκρίνοντας τις τιμές, η παραγωγή λιπασμάτων από φωσφορικά μεταλλεύματα είναι μέχρι τώρα πιο οικονομική. Ωστόσο, αν και η ανάκτηση του στρουβίτη ως λίπασμα δεν παρουσιάζει ακόμα οικονομικό ενδιαφέρον, θα μπορούσε να είναι σημαντική ως ένας τρόπος για τη βελτίωση του κόστους διάθεσης της ιλύος, καθώς μπορεί να μειώσει σημαντικά τους όγκους λάσπης. Για να απεικονίσουν την παραπάνω διαδικασία, οι Shu, et al. (2006), υπολόγισαν ότι για εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με παροχές 100 m³/d, 1000 m³/d και 55000 m³/d, η εξοικονόμηση ανά ημέρα που δημιουργείται για την διαχείριση της ιλύος και την κρυστάλλωση του στρουβίτη θα μπορούσε να φθάσει αντίστοιχα 0,68 €, 6,92 €, και 374 €. Επίσης οι μη ηθελημένες εναποθέσεις του στρουβίτη (struvite scaling) σε σημεία των Ε.Ε.Λ. μπορούν να αντιμετωπιστούν με την ελεγχόμενη καταβύθιση του στρουβίτη σε ένα σημείο της επεξεργασίας. Πράγματι, οι Neethling και Benisch (2004) ανέφεραν ότι το ετήσιο κόστος συμπεριλαμβανομένων των χημικών, του ανθρώπινου δυναμικού και του κόστους συντήρησης λόγω της εναπόθεσης στρουβίτη σε σωληνώσεις, αντλίες κτλ. μπορεί να κυμαίνεται από 388 € έως 1942 € ανά m³/day ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας επεξεργασίας.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Γενικά

Τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν σε δύο είδη διηθημάτων υλός προερχόμενα από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων. Το πρώτο δείγμα αποτελούνταν από τα στραγγίδια των φυγοκεντρικών αντλιών της μονάδας, τα οποία έχουν υποστεί προηγουμένως πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση, ενώ το δεύτερο δείγμα αποτελούνταν από τα στραγγίδια των φυγοκεντρικών αντλιών, τα οποία έχουν υποστεί προηγουμένως αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός υλός) και πάχυνση.

Στα εν λόγω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν τα χημικά αντιδραστήρια K_2HPO_4 , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, καθώς και βιομηχανικά παραγόμενη μαγνησία (περιεκτικότητα σε MgO 80% και 92%) με σκοπό την προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας ιόντων P και Mg στο δείγμα.

Η Εξίσωση αντίδρασης 2.2 για $n=0$ μετατρέπεται στην Εξίσωση 3.1 και έτσι υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητα των ιόντων P και Mg.



Τα ποσά των αντιδραστηρίων που προστίθενται υπολογίζονται έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+ - N) στο δείγμα.

3.1.1 Είδη Πειραμάτων

Για το πρώτο δείγμα πραγματοποιήθηκαν 6 πειράματα με τη μέθοδο jar test για τα οποία ίσχυε το εξής:

1. Προσθήκη $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $NH_4:Mg = 1:1$
2. Προσθήκη $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και K_2HPO_4 έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $NH_4:Mg:PO_4 = 1:1:1$

3. Προσθήκη MgO (80%) έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg} = 1:1$
4. Προσθήκη MgO (80%) και K_2HPO_4 έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg}:\text{PO}_4 = 1:1:1$
5. Προσθήκη MgO (92%) έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg} = 1:1$
6. Προσθήκη MgO (92%) και K_2HPO_4 έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg}:\text{PO}_4 = 1:1:1$

Για το δεύτερο δείγμα πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα με τη μέθοδο jar test για τα οποία ίσχυε το εξής:

1. Προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg} = 1:1$
2. Προσθήκη MgO (80%) έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg} = 1:1$
3. Προσθήκη MgO (92%) έτσι ώστε να ισχύει η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4:\text{Mg} = 1:1$

3.2 Πειραματική Διαδικασία Χημικής Κατακρήμνισης του Στρουβίτη

Έπειτα από τη συλλογή του δείγματος από την εγκατάσταση του βιολογικού, η πειραματική διαδικασία στο χώρο του εργαστηρίου ήταν η εξής:

1. Ανάλυση δείγματος όσον αφορά στις αρχικές τιμές των αμμωνιακών ιόντων ($\text{NH}_4\text{-N}$), των φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4\text{-P}$), του Mg^{2+} , του Ca^{2+} και του pH.
2. Υπολογισμός και ζύγιση της κατάλληλης ποσότητας των αντιδραστηρίων (K_2HPO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO (80%), MgO (92%)).
3. Προσθήκη δείγματος στα δοχεία της συσκευής jar test (800mL στο κάθε ένα).
4. Προσθήκη αντιδραστηρίων στο κάθε δοχείο.

5. Ανάδευση του διαλύματος με ταχύτητα 200rpm (ταχεία ανάδευση) για 5min, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης δυνατή διασπορά των χημικών ενώσεων στο δείγμα.
6. Ανάδευση του διαλύματος με ταχύτητα 45rpm (αργή ανάδευση) για 10min και έλεγχος του pH του διαλύματος με σκοπό την προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH, 5N) για την επιθυμητή τιμή του pH στο κάθε δοχείο ώστε να αρχίσει η δημιουργία και η ανάπτυξη των κρυστάλλων του στρουβίτη.
7. Καθίζηση για 30min, κατά την οποία πραγματοποιείται η κατακρήμνιση των κρυστάλλων του στρουβίτη.
8. Δειγματοληψία από το υπερκείμενο υγρό και διήθηση με φίλτρα μεμβρανών 0,45μm.
9. Ανάλυση διηθημένων δειγμάτων από το υπερκείμενο για αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), φωσφορικά ιόντα ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), μαγνήσιο (Mg^{2+}) και ασβέστιο (Ca^{2+}).

3.2.1 Jar Test

Τα πειράματα της κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή jar test της εταιρίας VELP. Η συσκευή είχε τη δυνατότητα ταυτόχρονης ανάδευσης έξι διαφορετικών δοχείων, καθώς και τη ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής των μεταλλικών αναδευτήρων. Τα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των δειγμάτων ήταν γυάλινα και είχαν χωρητικότητα 1L. Η ταχύτητα του κάθε αναδευτήρα επιλέγεται από τον χρήστη και είναι 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 και 200 rpm. Ο άξονας του στροβίλου μετακινείται σε κάθετη διεύθυνση, ώστε να δημιουργείται περιδίνηση σε όποιο ύψος του δοχείου είναι επιθυμητό.

3.2.2 Εναιώρημα Μαγνησίας (MgO)

Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας της μαγνησίας προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι το εναιώρημα του MgO σε νερό ήταν πολύ πιο αποτελεσματικό από την απευθείας εισαγωγή του MgO σε σκόνη μέσα στον αντιδραστήρα. Το αιώρημα MgO είχε καλύτερη διασπορά και η αντιδραστικότητα του MgO βελτιώθηκε (Stolzenburg, et al., 2015).

Επομένως κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με προσθήκη MgO παρασκευάζονταν εναιώρημα MgO με ανάμιξη 500g MgO σε σκόνη σε 1 L απιονισμένου νερού. Η μαγνησία κρατιόταν σε εναιώρημα υπό συνεχή ανάδευση σε 300 rpm τουλάχιστον για 15min πριν τη λήψη της επιθυμητής ποσότητας.

Παρακάτω στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της βιομηχανικά παραγόμενης μαγνησίας για περιεκτικότητα σε MgO 80% και 92%.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά μαγνησίας

	MgO	
	80 C	ACTIVEMAG 92
(%)		
SiO ₂	12,53	5,1
CaO	3,55	1,65
Fe ₂ O ₃	0,32	0,07
Al ₂ O ₃	0,2	0,1
SO ₃	0,15	0,15
L.O.I.	1,3	1,9
grain size	ground 150μm	ground 200 MESH (74 μm)

3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.3.1 4500-P E. Ascorbic Acid Method

Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων πραγματοποιείται με βάση τη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid Method (APHA, 1992). Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στο ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται έχουν χρώμα ιώδες το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών.

3.3.2 Αμμωνιακά ιόντα (NH₄-N)

Η μέτρηση των αμμωνιακών ιόντων γινόταν με τη χρήση του Ammonium Standard Test της εταιρίας NANOCOLOR. Σε τιμή pH περίπου 12,6 το αμμώνιο αντιδρά με το υποχλωριώδες και το σαλικυλικό παρουσία νιτροπρωσσικού νατρίου ως καταλύτη για να σχηματίσει τη μπλε

ινδοφαινόλη. Έτσι γίνεται ο προσδιορισμός των αμμωνιακών, με βάση την ινδοφαινόλη που σχηματίζεται.

3.3.3 pH

Έλεγχος του pH των δειγμάτων γινόταν τόσο μετά την προσθήκη των χημικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της αργής ανάδευσης όσο και μετά το πέρας του σταδίου της καθίζησης. Το πεχάμετρο ήταν της CRISON INSTRUMENTS S.A (micropH 2202) το οποίο λειτουργεί με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Πριν από κάθε ανάλυση γινόταν βαθμονόμηση της συσκευής μέτρησης με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων για pH 4 και 7.

3.3.4 Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους - Ορατού (UV-VIS)

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των αμμωνιακών και των φωσφορικών ιόντων ήταν της Shimadzu UV-1202. Επίσης πριν τις πειραματικές μετρήσεις κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για την κάθε μέθοδο.

3.3.5 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)

Στην εν λόγω εργασία το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των συγκεντρώσεων του μαγνησίου Mg^{2+} καθώς και του ασβεστίου Ca^{2+} τόσο για το κάθε αρχικό δείγμα αλλά και για το υπερκείμενο υγρό μετά από το στάδιο της καθίζησης του κάθε πειράματος. Το όργανο ήταν της εταιρίας Analytik Jena AG (AAS vario6), ως πηγή ακτινοβολίας είχε καθοδικές λυχνίες, ενώ η ατμοποίηση του δείγματος γινόταν με φλόγα.

Αρχικά κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε μέταλλο. Έπειτα τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε ειδικά φιαλίδια με σκοπό τη μέτρησή τους.

3.3.6 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μία τεχνική ποιοτικής ανάλυσης κρυσταλλικών ενώσεων. Βασίζεται στο γεγονός ότι το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ από

κονιοποιημένα δείγματα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι μοναδικό και χαρακτηριστικό για κάθε ουσία. Επομένως η σύγκριση του περιθλασιογράμματος ενός αγνώστου δείγματος με το αντίστοιχο κάποιου πρότυπου από βάση δεδομένων, μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ταυτότητα του αγνώστου. Επιπλέον η μέτρηση της έντασης ή του εμβαδού των κορυφών ανάκλασης και η σύγκρισή τους με πρότυπα δείγματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτικό προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής ουσίας σε μίγματα.

Η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του στρουβίτη που καταβυθίστηκε. Το στερεό που καταβυθίστηκε, διαχωρίστηκε από το υπερκείμενο υγρό και ύστερα υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους 100 °C. Κατόπιν λειοτριβήθηκε μέχρι να μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη. Η αξιολόγηση των περιθλασιογραμμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Eva της εταιρείας BrukerAXS χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων PDF-2 σύμφωνα με τη διεθνή βάση δεδομένων (JCPDS). Το περιθλασίμετρο που έγιναν οι αναλύσεις είναι το D8 Advance της εταιρείας BrukerAXS.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν με βάση δύο είδη δειγμάτων από το βιολογικό καθαρισμό των Χανίων. Το πρώτο δείγμα αποτελούνταν από τα στραγγίδια των φυγοκεντρικών αντλιών της μονάδας, οι οποίες αφυδátωναν πρωτοβάθμια ιλύ που είχε υποστεί προηγουμένως αναερόβια χώνευση. Το δεύτερο δείγμα αποτελούνταν από τα στραγγίδια των φυγοκεντρικών αντλιών, οι οποίες αφυδátωναν αερόβια ιλύ (παχυμένη ιλύ).

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται κάποια από τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά δειγμάτων από τα στραγγίδια των φυγοκεντρικών αντλιών

	Δείγμα 1^ο Στραγγίδια αφυδátωσης χωνευμένης πρωτοβάθμιας ιλύος	Δείγμα 2^ο Στραγγίδια αφυδátωσης παχυμένης ενεργού ιλύος
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4,6	1,25
pH	7,3	6,6
NH₄⁺ - N (mg/L)	516 - 580	113-120
PO₄³⁻ - P (mg/L)	14 - 22	300-336
Mg²⁺ (mg/L)	32 - 42	43- 54
Ca²⁺ (mg/L)	~80	28-35

Λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις των NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P και Mg²⁺ σύμφωνα με το Πίνακα 4.1, η μοριακή αναλογία Mg:NH₄:PO₄ στο πρώτο δείγμα είναι περίπου ίση με 0,04:1:0,02, ενώ στο δεύτερο με 0,02:1:1,23.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποφασίσαμε να γίνουν όλα τα πειράματα με την προσθήκη μαγνησίου, ώστε η μοριακή αναλογία Mg:NH₄ να είναι ίση με 1:1. Ενώ όσον αφορά στη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων για το πρώτο δείγμα, τα μισά πειράματα να γίνουν με προσθήκη K₂HPO₄ ώστε η μοριακή αναλογία NH₄:PO₄ να είναι ίση με 1:1 και τα υπόλοιπα χωρίς. Στο δεύτερο δείγμα δεν χρειάστηκε προσθήκη φωσφορικών ιόντων.

4.1 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων

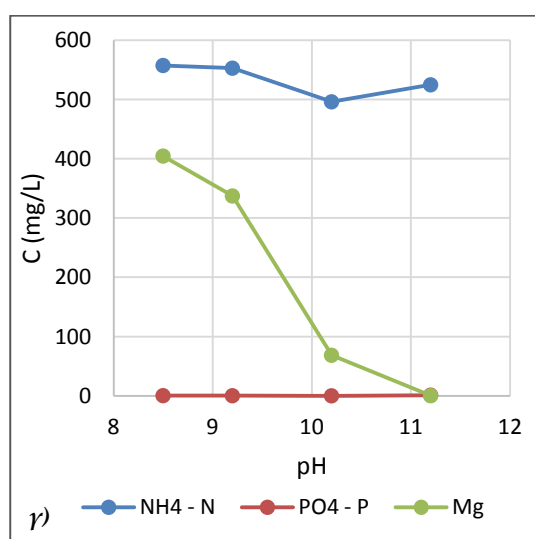
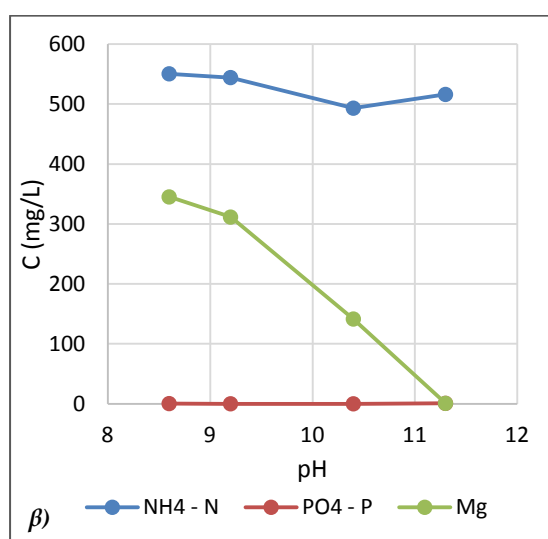
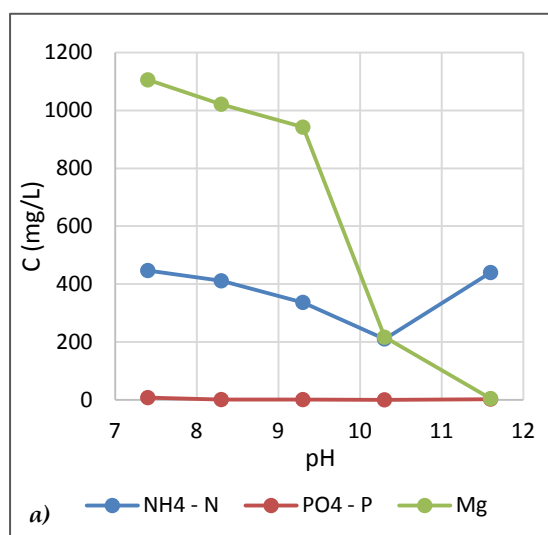
4.1.1 Διηθήματα αναερόβιας ιλύος (δείγμα 1^ο)

4.1.1.1 Πειράματα χωρίς προσθήκη K_2HPO_4

Παρακάτω στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P και Mg^{2+} των πειραμάτων.

Πίνακας 4.2: Αρχικές συγκεντρώσεις NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P και Mg^{2+}

	NH_4^+ -N (mg/L)	PO_4^{3-} -P (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
Πείραμα α	516,7	14	896,8
Πείραμα β	580,2	22,5	1007
Πείραμα γ	567	14,4	984,1



Σχήμα 4.1: Μεταβολή συγκέντρωσης NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P και Mg^{2+} συναρτήσει του pH. Διηθήματα αναερόβιας ιλύος χωρίς προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)

Στα παραπάνω σχήματα παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} σε συνάρτηση με τη σταδιακή αύξηση του pH. Η αύξηση του pH γίνεται με τη χρήση βάσης NaOH (5N). Οι συγκεντρώσεις έχουν ληφθεί από το υπερκείμενο υγρό του κάθε jar έπειτα από τη διαδικασία καθίζησης και της διήθησής τους με φίλτρο με διάμετρο πόρων $0,45\mu\text{m}$.

Παρατηρούμε ότι και στα τρία πειράματα η συγκέντρωση των φωσφορικών από το πρώτο κιόλας jar έχει απομακρυνθεί πλήρως, ενώ οι συγκεντρώσεις του μαγνησίου έχουν μια καθοδική πορεία, όπου και σε pH 11 απομακρύνονται και αυτές πλήρως. Όσον αφορά στις τιμές των αμμωνιακών ιόντων παρατηρούμε μια μείωση με την εμφάνιση της ελάχιστης τιμής σε pH ίσο με 10,2-10,4, ενώ καθώς το pH αυξάνεται περαιτέρω παρατηρούμε μια απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων. Παρόλη την εμφάνιση της ίδιας ελάχιστης τιμής στο pH, και στα τρία πειράματα παρατηρούμε ότι στο πρώτο διάγραμμα οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων είναι μικρότερες σε σχέση με τα πειράματα, στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί τα δύο διαφορετικά είδη μαγνησίας. Τέλος, μια ακόμη παρατήρηση που θα μπορούσε να ειπωθεί είναι, ότι η πρόσθεση των 2 ειδών εναιωρημάτων της μαγνησίας ανέβασαν το pH κατά μία μονάδα.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και του Ca^{2+} που λήφθηκαν έπειτα από την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 4.3: % απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και Ca^{2+} . Διηθήματα αναερόβιας ιλύος χωρίς προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)

α) % Απομάκρυνση				
pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
7,4	14	45	-23	-256
8,3	20	93	-14	-115
9,3	35	93	-5	40
10,3	59	99	76	52
11,6	15	80	99	89

β) % Απομάκρυνση					γ) % Απομάκρυνση				
pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
8,6	5	98	66	4	8,5	4	99	59	-51
9,2	6	100	69	57	9,2	5	99	66	67
10,4	15	100	86	62	10,2	14	100	93	-204
11,3	11	96	100	99	11,2	10	95	100	87

Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρούμε και εδώ ότι το πείραμα με το χλωριούχο μαγνήσιο παρουσιάζει μεγαλύτερες απομακρύνσεις αμμωνιακών ιόντων απ' ό,τι τα πειράματα με την προσθήκη των αιωρημάτων μαγνησίας, όπου οι μέγιστες απομακρύνσεις κυμαίνονται στο γύρω στο 15%. Αυτή η διαφορά στις απομακρύνσεις των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων σε σχέση με τα πειράματα με το χλωριούχο μαγνήσιο και τη μαγνησία οφείλεται κυρίως στη διαλυτότητα που παρουσιάζει η κάθε πηγή μαγνησίου. Ενώ το χλωριούχο μαγνήσιο είναι πλήρως διαλυτό, το οξείδιο του μαγνησίου δεν παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα (0,0062gr/L). Όποτε οι απομακρύνσεις του μαγνησίου στην περίπτωση των οξειδίων του μαγνησίου δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα αντιπροσωπευτικές της δόσης του προστιθέμενου μαγνησίου. Τα φωσφορικά ιόντα, από την άλλη πλευρά, στα πειράματα με τα εναιωρήματα μαγνησίας σε pH 8-10 παρουσιάζουν πλήρη απομάκρυνση σε σχέση με το πείραμα με το χλωριούχο μαγνήσιο. Αυτό μπορεί να οφείλεται, όπως έχει ειπωθεί και προηγουμένως στο θεωρητικό μέρος, στην ύπαρξη

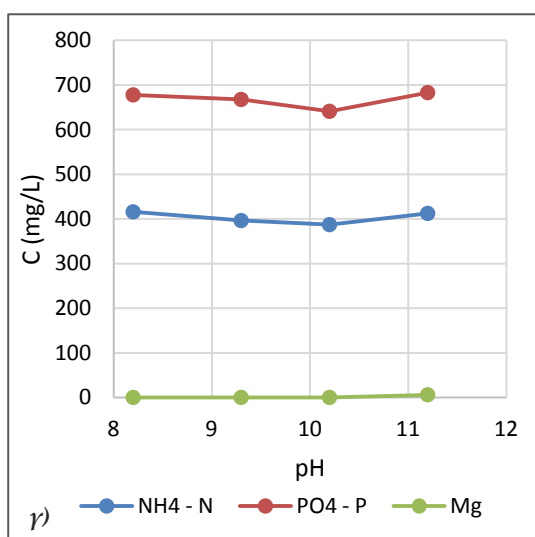
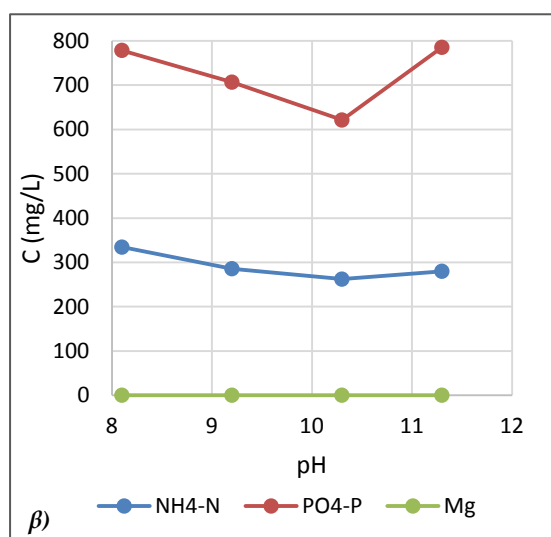
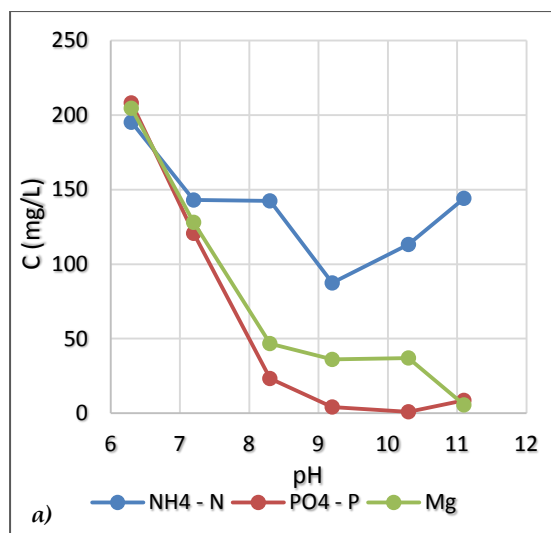
ξένων ιόντων στο διάλυμα. Τα σκευάσματα της μαγνησίας δεν περιέχουν 100% οξείδιο του μαγνησίου αλλά ένα ποσοστό αυτού. Η περιεκτικότητα σε άλλες ενώσεις παρουσιάζεται στο παράρτημα στον Πίνακα 3.1. Ως ξένο ιόν μπορεί να θεωρηθεί και το Ca^{2+} . Οι αρχικές συγκεντρώσεις του ασβεστίου στην εν λόγω σειρά πειραμάτων μετρήθηκαν περίπου στα 80mg/L, ενώ η απομάκρυνσή του από την υδατική φάση φαίνεται να μεγαλώνει, καθώς το pH του διαλύματος αυξάνει. Όποτε είναι πιθανό στο ίζημα να υπάρχουν ενώσεις ασβεστίου, όπως το φωσφορικό ή το ανθρακικό ασβέστιο.

4.1.1.2 Πειράματα με προσθήκη K_2HPO_4

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} των πειραμάτων.

Πίνακας 4.4: Αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+}

	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
Πείραμα α	516,7	1144	896,8
Πείραμα β	580,2	1284,7	1007
Πείραμα γ	567	1255,5	984,1



Σχήμα 4.2: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} συναρτήσει του pH. Διηθήματα αναερόβιας ιλύος με προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)

Στα εν λόγω σχήματα παρουσιάζονται και εδώ οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} σε συνάρτηση με τη σταδιακή αύξηση του pH. Η διαδικασία αύξησης του pH και οι ληφθείσες τιμές των συγκεντρώσεων πραγματοποιήθηκαν με τον ίδιο τρόπο, όπως και στα προηγούμενα πειράματα.

Η προσθήκη του K_2HPO_4 ως πηγή φωσφορικών ιόντων με στόχο την επίτευξη των ισομοριακών αναλογιών των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων, όπως και ήταν αναμενόμενο. Στο πρώτο σχήμα παρατηρούμε τη μεγαλύτερη απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων σε pH 9, καθώς και των φωσφορικών

σε σχέση με τα άλλα δύο πειράματα με τα οξείδια του μαγνησίου. Ειδικότερα για τα φωσφορικά ιόντα παρατηρούμε την απότομη μείωση της συγκέντρωσής τους, καθώς το pH αυξάνεται με πλήρη απομάκρυνση σε pH ίσο με 10. Οι συγκεντρώσεις του μαγνησίου ακολουθούν και αυτές μια καθοδική πορεία, όπου εξαφανίζονται σε pH ίσο με 11. Τέλος μια ακόμη παρατήρηση που θα μπορούσε να γίνει είναι ότι η προσθήκη του K_2HPO_4 είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH του διαλύματος κατά μία μονάδα.

Όσον αφορά στα πειράματα με τα οξείδια του μαγνησίου, η πρώτη εικόνα που αξίζει να αναφερθεί είναι η πλήρης απομάκρυνση του μαγνησίου και στα δύο πειράματα από το πρώτο κιόλας jar. Τα αμμωνιακά ιόντα παρουσιάζουν μια μείωση με τη μεγαλύτερη εξ αυτών σε pH ίσο με 10 περίπου, ενώ η καλύτερη απομάκρυνσή τους εμφανίζεται στο πείραμα με το $MgO-80\%$. Αυτό οφείλεται λογικά, στην ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας άλλων ενώσεων στο οξείδιο του μαγνησίου με περιεκτικότητα 80% σε σχέση με το 92%, που είναι περισσότερο διαλυτές και οι οποίες καθώς διαλύονται αυξάνουν και τον ρυθμό διάλυσης του μαγνησίου στο νερό. Τα φωσφορικά ιόντα παρουσιάζουν και αυτά την καλύτερή τους απομάκρυνση σε pH ίσο με 10. Τα οξείδια του μαγνησίου, όπως και πριν, αύξησαν το pH του διαλύματος κατά μία μονάδα παρά την προσθήκη του K_2HPO_4 .

Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των συγκεντρώσεων NH_4^+-N , $PO_4^{3-}-P$, Mg^{2+} , Ca^{2+} που ελήφθησαν έπειτα από την πειραματική διαδικασία εμφανίζονται παρακάτω.

Πίνακας 4.5: % απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και Ca^{2+} . Διηθήματα αναερόβιας ιλύος με προσθήκη K_2HPO_4 . α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)

α) % Απομάκρυνση				
pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
6,3	62	82	77	23
7,2	72	89	86	-5
8,3	72	98	95	66
9,2	83	100	96	77
10,3	78	100	96	83
11,1	72	99	99	99

β) % Απομάκρυνση					γ) % Απομάκρυνση				
pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
8,1	42	42	100	99	8,2	27	46	100	99
9,2	51	45	100	99	9,3	30	47	100	99
10,3	55	52	100	99	10,2	32	49	100	99
11,3	52	42	100	99	11,2	27	46	100	99

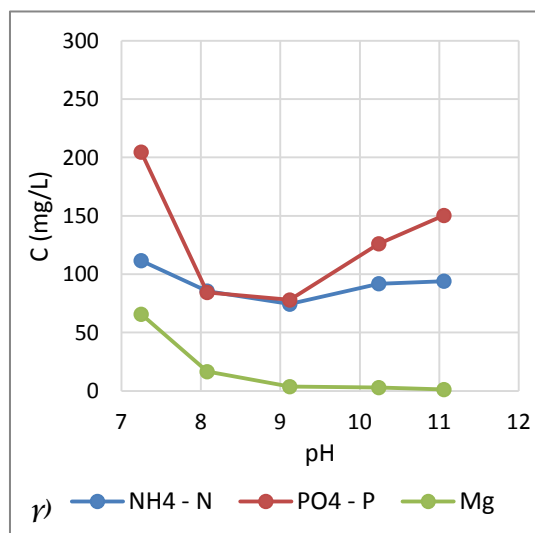
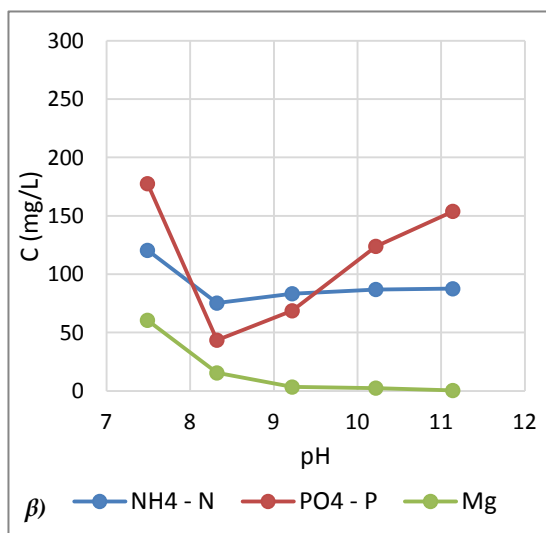
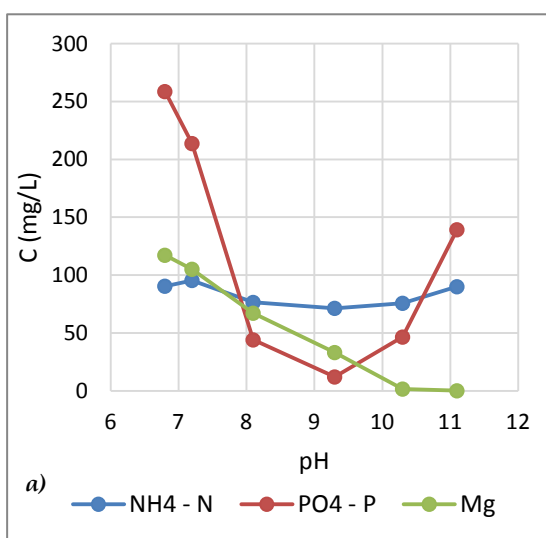
Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρούμε και εδώ ότι οι απομακρύνσεις των συγκεντρώσεων των αμμωνιακών ιόντων είναι καλύτερες απ' ό,τι της σειράς των πειραμάτων χωρίς την προσθήκη των φωσφορικών ιόντων. Παρόλα αυτά, οι απομακρύνσεις των φωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων στα πειράματα με την προσθήκη των MgO είναι χαμηλότερες. Όπως έχει ειπωθεί και στα προηγούμενα πειράματα, η διαφορά αυτή οφείλεται στη διαλυτότητα των πηγών μαγνησίου. Τέλος, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση του ασβεστίου είναι μεγάλη σε pH πάνω από 8 κάτι που φανερώνει και εδώ την ύπαρξη ενώσεων ασβεστίου στα ιζήματα.

4.1.2 Διηθήματα αφυδατωμένης ενεργού ιλύος (δείγμα 2^ο)

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} των πειραμάτων.

Πίνακας 4.6: Αρχικές συγκεντρώσεις $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+}

	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
Πείραμα α	119,2	310,7	206,9
Πείραμα β	121	336,3	210
Πείραμα γ	113,7	300,9	197,3



Σχήμα 4.3: Μεταβολή συγκέντρωσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} συναρτήσει του pH. Διηθήματα αφυδατωμένης ενεργού ιλύος. α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται και εδώ οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} σε συνάρτηση με τη σταδιακή αύξηση του pH. Η διαδικασία αύξησης του pH και οι ληφθείσες τιμές των συγκεντρώσεων

πραγματοποιήθηκαν με τον ίδιο τρόπο, όπως και στα προηγούμενα πειράματα.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων δεν χρειάστηκε η προσθήκη K_2HPO_4 , καθώς η μοριακή αναλογία των φωσφορικών ιόντων σε σχέση με τα αμμωνιακά δεν ήταν κάτω από 1. Παρόλα αυτά η προσθήκη μαγνησίου ήταν αναγκαία.

Σύμφωνα με τα παραπάνω σχήματα παρατηρούμε σχεδόν παρόμοιες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων και στα τρία πειράματα με μόνη διαφορά την τιμή του pH στην εμφάνιση της ελάχιστης τιμής των συγκεντρώσεων. Στα πειράματα με το χλωριούχο μαγνήσιο και το οξείδιο του μαγνησίου με περιεκτικότητα 92%, η ελάχιστη τιμή εμφανίζεται σε pH περίπου ίσο με 9, ενώ στο οξείδιο του μαγνησίου με περιεκτικότητα 80% η ελάχιστη τιμή εμφανίζεται σε pH ίσο με 8,3. Τα φωσφορικά ιόντα από την άλλη πλευρά και στα τρία πειράματα εμφανίζουν την ελάχιστη τιμή τους στο ίδιο pH που εμφανίζεται και η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης των NH_4^+-N . Παρόλα αυτά παρατηρούμε ότι στο πείραμα με το χλωριούχο μαγνήσιο εμφανίζουν μεγαλύτερη μείωση απ' ό,τι στα πειράματα με τα οξείδια του μαγνησίου, όπου σε pH ίσο με 9,3 φτάνουν πολύ κοντά στο μηδέν. Και στα τρία πειράματα επίσης τα φωσφορικά ιόντα έπειτα από την ελάχιστη τιμή τους εμφανίζουν μια σταδιακή αύξηση κάτι που δεν είχαμε δει τόσο έντονα στα πειράματα με το πρώτο δείγμα. Τέλος, το μαγνήσιο στο πρώτο από τα τρία πειράματα παρουσιάζει μια σταδιακή μείωση, όπου και σε pH πάνω από 10 απομακρύνεται πλήρως. Ενώ στα πειράματα με τη μαγνησία απομακρύνεται πλήρως από το δεύτερο κιόλας jar σε pH ίσο με 8. Τα οξείδια του μαγνησίου όπως και πριν αύξησαν το pH του διαλύματος κατά μία μονάδα.

Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} που ελήφθησαν έπειτα από την πειραματική διαδικασία εμφανίζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: % απομάκρυνση των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} και Ca^{2+} . Διηθήματα αφυδατωμένης ενεργού ιλύος. α) με προσθήκη $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β) με προσθήκη MgO (80%), γ) με προσθήκη MgO (92%)

α) % Απομάκρυνση				
pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
6,8	24	17	43	33
7,2	20	31	49	52
8,1	36	86	68	79
9,3	40	96	84	97
10,3	36	85	99	97
11,1	24	55	100	97

β) % Απομάκρυνση					γ) % Απομάκρυνση				
pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
7,5	0	47	71	79	7,2	2	32	67	64
8,3	38	87	93	95	8,1	25	72	92	90
9,2	31	80	98	97	9,1	35	74	98	97
10,2	28	63	99	97	10,2	19	58	99	97
11,1	28	54	100	97	11,1	17	50	99	97

Όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω οι απομακρύνσεις των αμμωνιακών είναι σχεδόν όμοιες και στα τρία πειράματα με τη μεγαλύτερη να εμφανίζεται στο πείραμα με την προσθήκη του χλωριούχου μαγνησίου. Επίσης, παρατηρούμε και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ότι το πείραμα με το MgO -80% παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το πείραμα με το MgO -92%. Η χαμηλή συγκέντρωση του ασβεστίου στο δεύτερο δείγμα (περίπου 30mg/L, ενώ στο 1^ο δείγμα ήταν περίπου 80 mg/L) ήταν ικανή έτσι ώστε τα φωσφορικά ιόντα να μην παρουσιάσουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης με το πρώτο δείγμα. Παρόλα αυτά παρατηρούμε ότι το υπάρχον ασβέστιο απομακρύνεται σχεδόν όλο έπειτα από pH μεγαλύτερο του 9. Επομένως και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων στα ιζήματα περιέχονται ενώσεις ασβεστίου.

Τέλος, στον Πίνακα 4.8 συνοψίζονται οι τιμές του pH που βρέθηκαν κατάλληλες για την καταβύθιση του στρουβίτη σε κάθε πείραμα με βάση τις εναπομείνουσες συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων.

Πίνακας 4.8: Κατάλληλη τιμή pH σε κάθε πείραμα

Διήθημα	Κατάλληλη τιμή pH	Πρόσθετα
Αναερόβιας Ιλύος	10,3	MgCl ₂ .6H ₂ O
	9,2	MgCl ₂ .6H ₂ O & K ₂ HPO ₄
	10,4	MgO (80%)
	10,3	MgO (80%) & K ₂ HPO ₄
	10,2	MgO (92%)
	10,2	MgO (92%) & K ₂ HPO ₄
Βιολογικής Ιλύος	9,3	MgCl ₂ .6H ₂ O
	8,3	MgO (80%)
	9,1	MgO (92%)

4.2 Αποτελέσματα οργάνου XRD

Λόγω των πολλών δειγμάτων αποφασίστηκε να εξεταστούν 6 δείγματα στο όργανο XRD. Τα δείγματα ήταν τα εξής:

1. Ίζημα από επεξεργασία στραγγιδίων χωνευμένης πρωτοβάθμιας ιλύος

- A. pH=9,3 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Σχήμα 4.4)
- B. pH=9,2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ & K_2HPO_4 (Σχήμα 4.5)
- C. pH=9,2 , MgO-92% (Σχήμα 4.6)
- D. pH=9,3 , MgO-92% & K_2HPO_4 (Σχήμα 4.7)

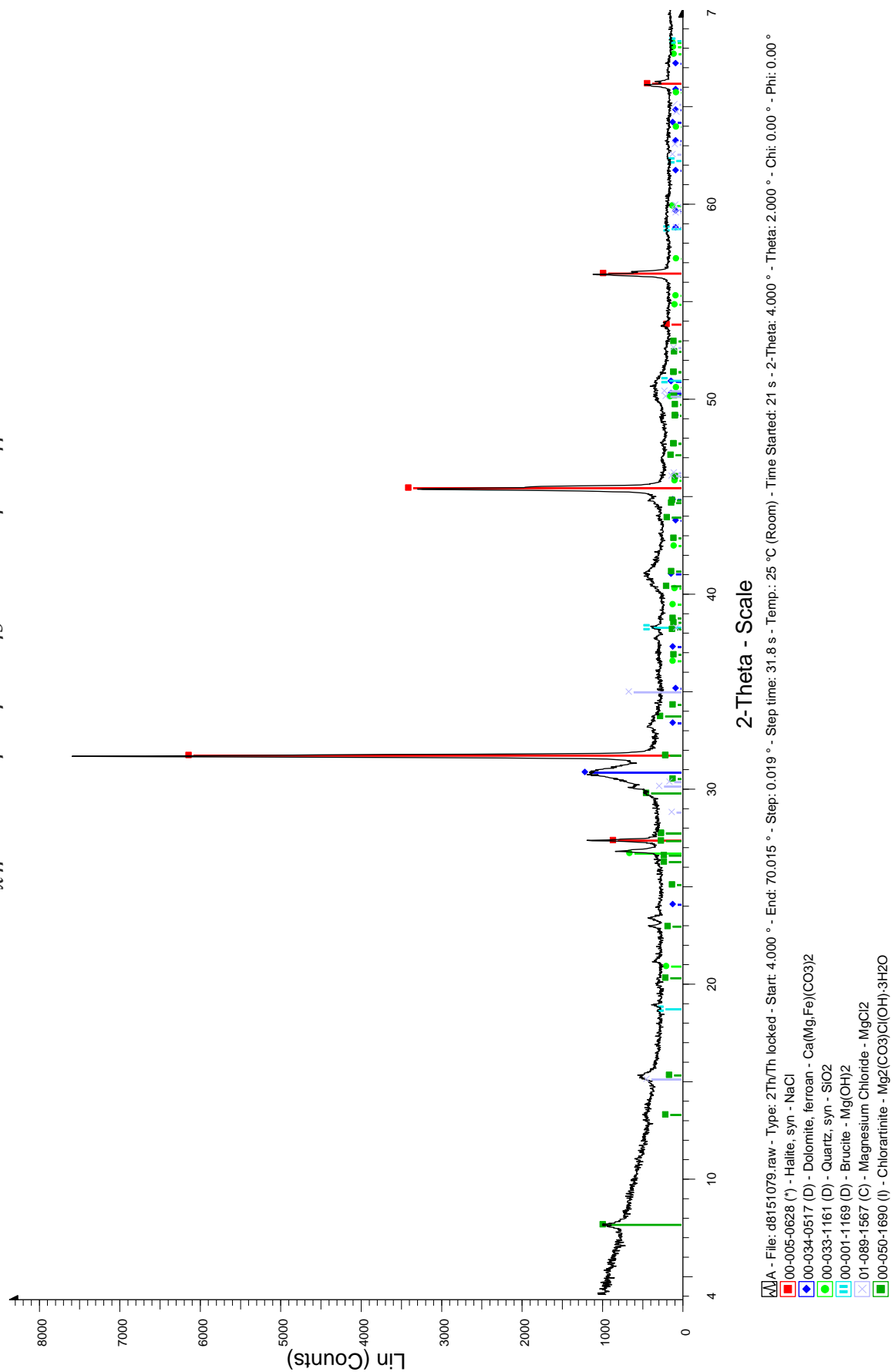
2. Ίζημα από επεξεργασία στραγγιδίων παχυμένης ενεργού ιλύος

- A. pH=9,3 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Σχήμα 4.8)
- B. pH=9,1 , MgO-92% (Σχήμα 4.9)

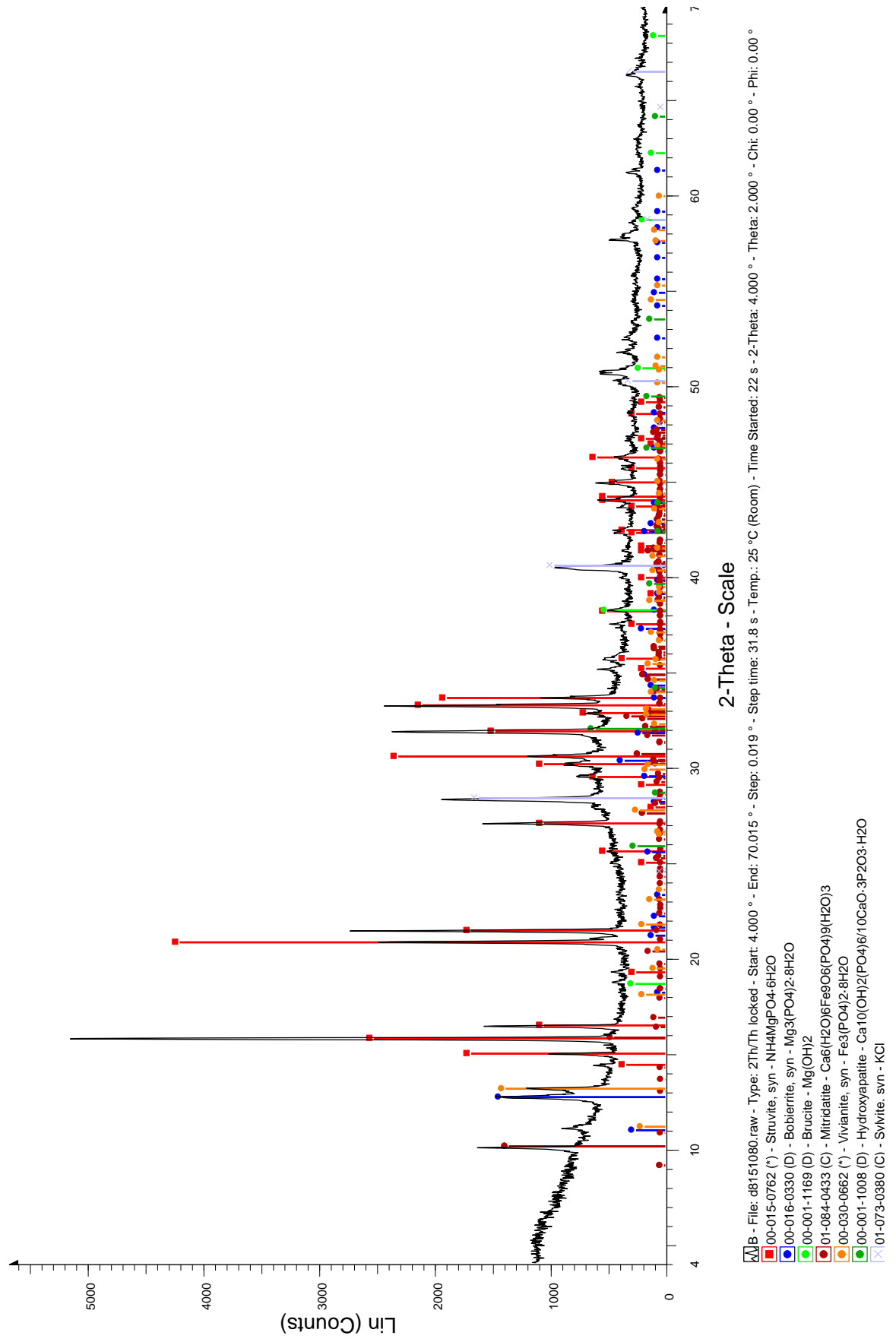
Στα Σχήματα 4.4 - 4.9 παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης περιθλασομετρίας ακτίνων Χ.

Κάτω από το κάθε σχήμα παρουσιάζονται τα ορυκτά που υπάρχουν σύμφωνα με την ταυτοποίηση, χωρίς όμως να αντιστοιχούν σε φθίνουσα σειρά. Η περιεκτικότητά τους κατ' εκτίμηση μπορεί να βρεθεί από το πόσο υψηλές είναι οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κάθε ορυκτό.

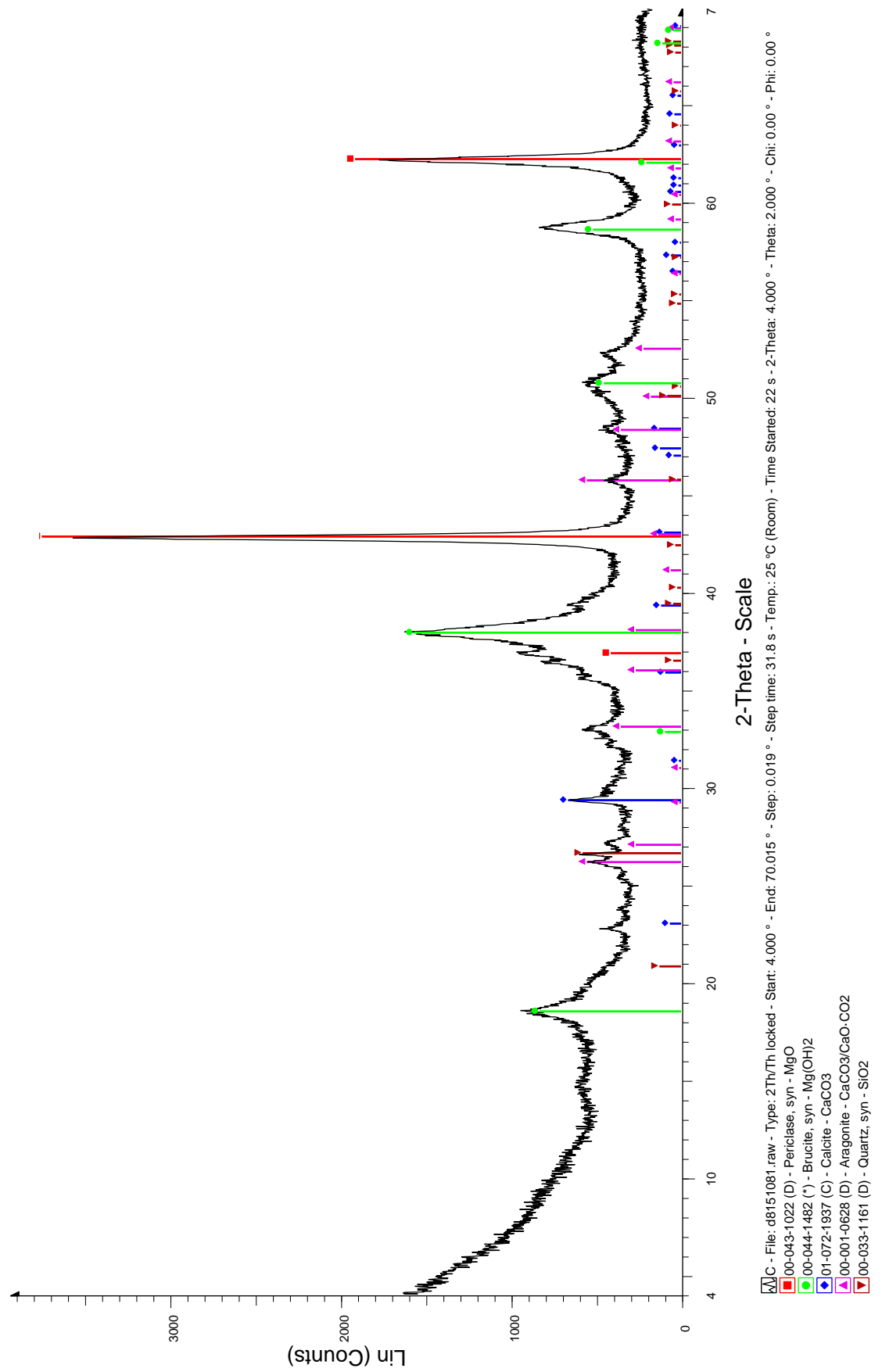
Σχήμα 4.4: Φάσμα περιθλασης ακτίνων X για δείγμα 1.A



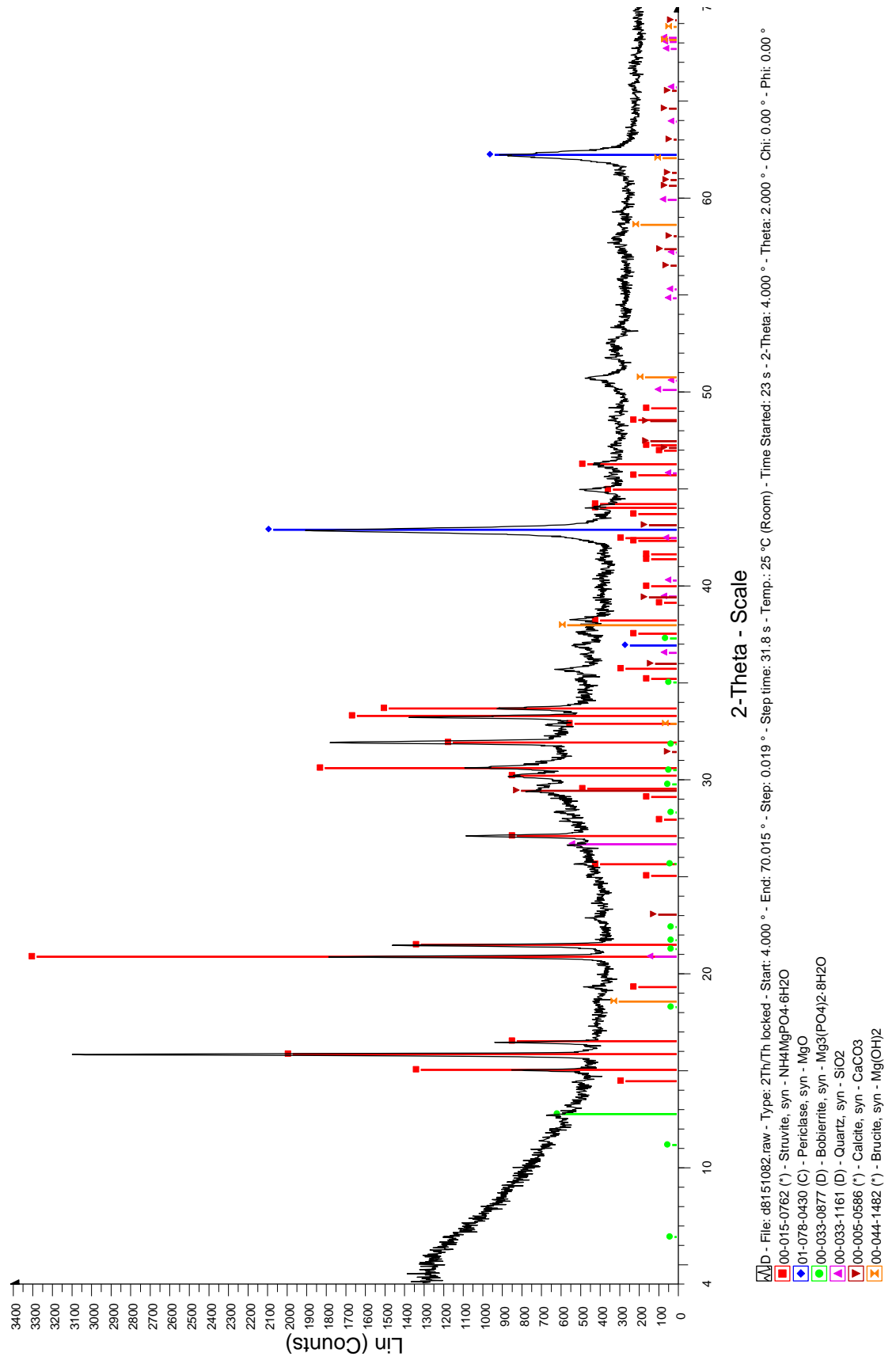
Σχήμα 4.5: Φάσμα περιθλασης ακτίνων Χ για δείγμα 1.B



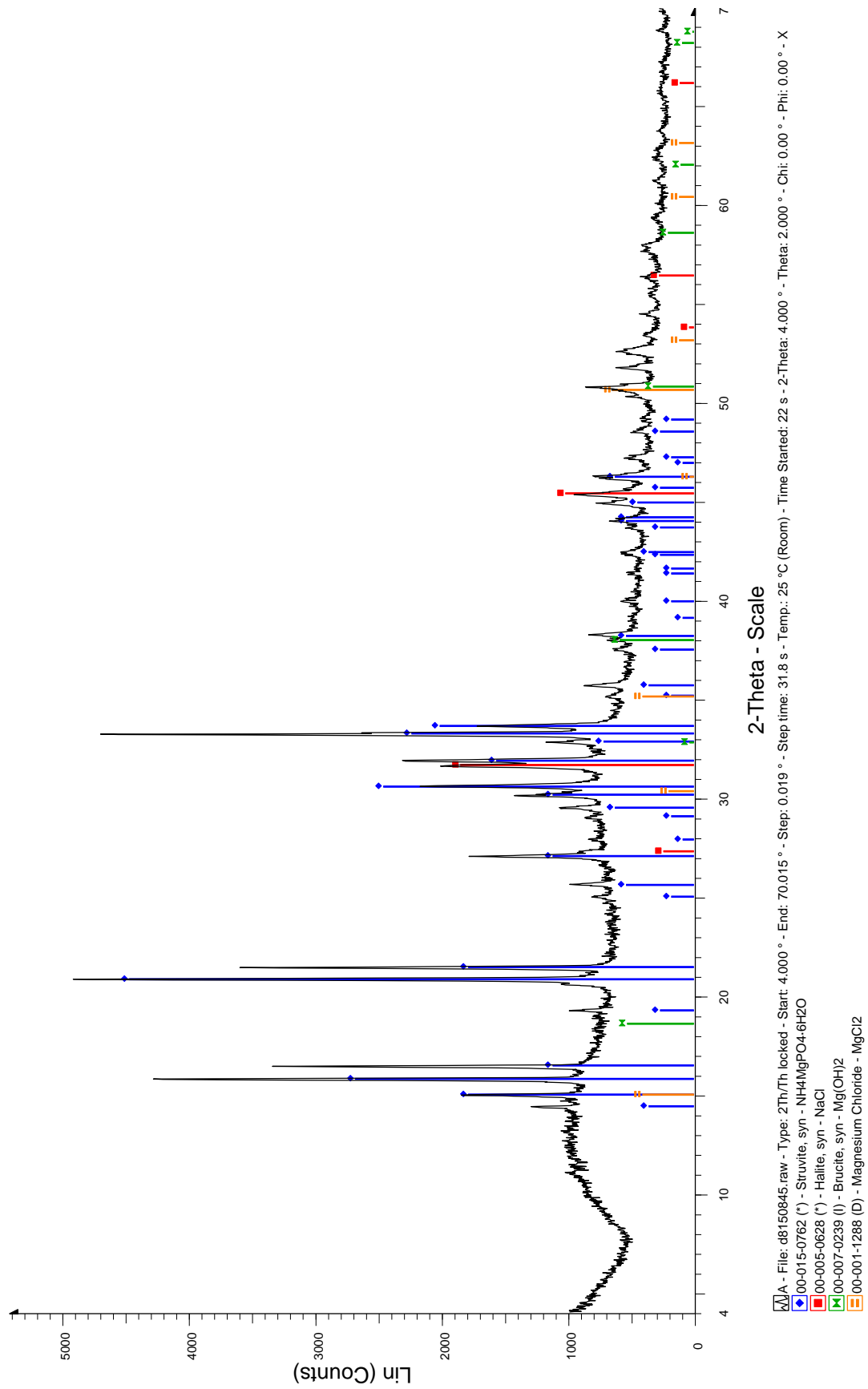
Σχήμα 4.6: Φάσμα περιθλασης ακτίνων X για δείγμα 1.C



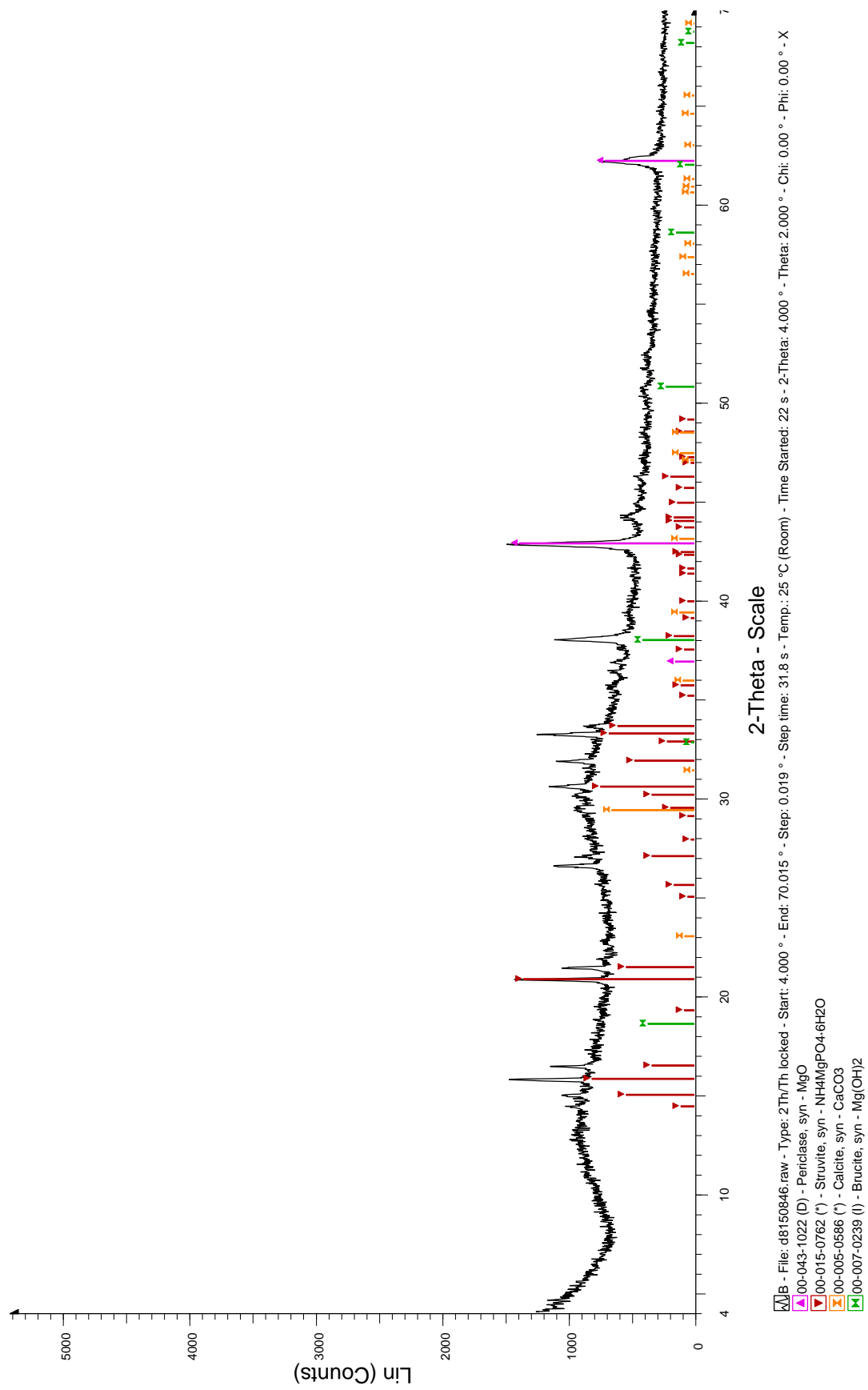
Σχήμα 4.7: Φάσμα περιθλασης ακτίνων X για δείγμα 1.D



Σχήμα 4.8; Φάσμα περιθλασης ακτίνων X για δείγμα 2.A



Σχήμα 4.9: Φάσμα περιθλασις ακτίνων X για δείγμα 2.B



Σύμφωνα με τα παραπάνω περιθλασιογράμματα παρατηρούμε ότι σχεδόν σε όλα τα δείγματα βρέθηκε στρουβίτης. Στα μόνα περιθλασιογράμματα που δεν ανιχνεύτηκε ο στρουβίτης ήταν στα πειράματα που δεν υπήρχε η αναλογία $\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1$.

Πιο συγκεκριμένα στο 1^ο δείγμα στα πειράματα με αναλογία $\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1$ (1.B, 1.D) κατά εκτίμηση παρατηρείται πως ο στρουβίτης είναι το πρώτο ορυκτό σε περιεκτικότητα μέσα στα δείγματα. Έπειτα ακολουθούν ενώσεις φωσφορικών, μαγνησίου και ασβεστίου.

Στα πειράματα του 1^{ου} δείγματος που δεν υπήρχε η αναλογία $\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1$ δεν εμφανίστηκε ο στρουβίτης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μικρή περιεκτικότητας του σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά που βρέθηκαν κατά τη διαδικασία ταυτοποίησης. Στα πειράματα αυτά ταυτοποιήθηκαν κυρίως ενώσεις μαγνησίου και ασβεστίου. Παρόλα αυτά στο δείγμα 1.A το πρώτο κατά εκτίμηση ορυκτό που βρέθηκε ήταν το χλωριούχο νάτριο (NaCl), αυτό μπορεί να οφείλεται στην προσθήκη βάσης (NaOH , 5N) για την αύξηση του pH, καθώς και της προσθήκης του χλωριούχου μαγνησίου κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Στο 2^ο δείγμα και στα δύο στερεά που αναλύθηκαν βρέθηκε στρουβίτης. Στο δείγμα 2.A ήταν κατ' εκτίμηση το πρώτο ορυκτό σε περιεκτικότητα με το χλωριούχο νάτριο (NaCl) να ακολουθεί. Εν αντιθέσει στο δείγμα 2.B ο στρουβίτης δεν ήταν το πρώτο κατ' εκτίμηση σε περιεκτικότητα ορυκτό, αλλά το δεύτερο. Το πρώτο ορυκτό που ταυτοποιήθηκε ήταν το οξείδιο του μαγνησίου (MgO).

Τέλος όσον αφορά στα δείγματα (1.C, 1.D, 2.B) με την προσθήκη του οξειδίου του μαγνησίου (MgO) παρατηρούμε την ύπαρξη οξειδίου του μαγνησίου στις πρώτες κατ' εκτίμηση θέσεις ταυτοποίησης των περιεχόμενων ορυκτών, κάτι που φανερώνει τη μη πλήρη διάλυσή του όπως και ήταν αναμενόμενο.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μπορούμε να καταλήξουμε στα εξής συμπεράσματα.

- Η κατάλληλη τιμή του pH για την καταβύθιση του στρουβίτη κυμαίνεται από 8 έως 10. Στα διηθήματα της αναερόβιας ιλύος το βέλτιστο pH βρέθηκε κυρίως περίπου στο 10, ενώ στα διηθήματα της βιολογικής ιλύος βρέθηκε κυρίως περίπου στο 9.
- Το χλωριούχο μαγνήσιο ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ως πρόσθετο μαγνησίου παρουσίασε καλύτερες απομακρύνσεις αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) σε σχέση με τα οξείδια του μαγνησίου (MgO (80%) και MgO (92%)). Πιο συγκεκριμένα η διαφορά των αποδόσεων μεταξύ του χλωριούχου μαγνησίου ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και των οξειδίων του μαγνησίου (MgO) στα πειράματα με το διήθημα της αναερόβιας ιλύος ήταν σχεδόν διπλάσια, ενώ στα πειράματα με το διήθημα της βιολογικής ιλύος ήταν ελάχιστα μικρότερη.
- Όσον αφορά στις μετρήσεις των εναπομεινουσών συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής. Αρχικά καθώς το pH μεγαλώνει, τα φωσφορικά ιόντα μειώνονται και σε pH γύρω στο 10 μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως, ενώ πάνω από 11 παρουσιάζουν μια αύξηση. Στα πειράματα που δεν έχει γίνει η προσθήκη φωσφορικών ιόντων υπό τη μορφή του K_2HPO_4 , τα φωσφορικά ιόντα εξαφανίζονται πλήρως από το πρώτο κιόλας jar ($\text{pH} \approx 7$ ή ≈ 8). Ενώ στα πειράματα με την προσθήκη K_2HPO_4 και της μαγνησίας εμφανίζουν μεγαλύτερη απομάκρυνση σε σχέση με αυτά που έχει γίνει η προσθήκη K_2HPO_4 και $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Αυτό συμβαίνει λόγω της ύπαρξης ιόντων (π.χ. ασβεστίου) μέσα στα ορυκτά της μαγνησίας.
- Όσον αφορά στις μετρήσεις των εναπομεινουσών συγκεντρώσεων του μαγνησίου μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα: Αρχικά το μαγνήσιο, καθώς η τιμή του pH του διαλύματος αυξάνει, παρουσιάζει

μια σταδιακή μείωση στις συγκεντρώσεις του και σε pH πάνω από 11 απομακρύνεται πλήρως. Όπου χρησιμοποιήθηκε η προσθήκη του αντιδραστηρίου $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ οι απομακρύνσεις ήταν μικρότερες σε σχέση με τα οξείδια του μαγνησίου. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στη διαφορά της διαλυτότητας του κάθε αντιδραστηρίου. Ενώ το χλωριούχο είναι πλήρως διαλυτό, τα οξείδια του μαγνησίου δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό αυτών να μην διαλύεται και να καθιζάνει αυτούσιο στον πάτο του jar.

- Το αντιδραστήριο της μαγνησίας που περιέχει 80% οξείδιο του μαγνησίου παρουσίασε σχετικά καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το MgO (92%). Αυτό λογικά συμβαίνει λόγω της ύπαρξης μεγαλύτερης ποσότητας άλλων ενώσεων που είναι περισσότερο διαλυτές, και οι οποίες αυξάνουν τον ρυθμό διάλυσης του μαγνησίου στο νερό.
- Η προσθήκη των οξειδίων του μαγνησίου (MgO) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH του διαλύματος κατά μια μονάδα. Αντίθετα, η προσθήκη του όξινου φωσφορικού καλίου (K_2HPO_4) μείωσε κατά μία μονάδα σχεδόν το pH του διαλύματος.
- Η παρουσία ξένων ιόντων στα διαλύματα περιορίζουν την καταβύθιση στρουβίτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η παρουσία ιόντων ασβεστίου παρεμπόδισε την καταβύθιση του στρουβίτη, καθώς σχηματίστηκαν ενώσεις με φωσφορικά ιόντα (π.χ. hydroxyapatite).
- Σύμφωνα και με τις αναλύσεις των ιζημάτων που έγιναν με το όργανο XRD ανιχνεύτηκε η παρουσία στρουβίτη σε όλα τα πειράματα πέρα αυτών που η μοριακή αναλογία $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ ήταν μικρότερη του 1. Εκτός από τον στρουβίτη ανιχνεύτηκαν ενώσεις όπως MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bobierite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Η ύπαρξη αυτών των στερεών μέσα στα ιζήματα φανερώνει μεν τη μη καθαρότητα του ιζήματος σε στρουβίτη, αλλά εξηγεί και τα ποσοστά απομάκρυνσης των αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων, του

μαγνησίου και του ασβεστίου. Τέλος, η ανίχνευση του MgO στο ίζημα φανερώνει τη μη πλήρη διαλυτοποίησή του, όπως ήταν αναμενόμενο.

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα:

- Κατανόηση και βελτιστοποίηση των συνθηκών (δοσολογία, είδος αντιδραστήρα, διαχωρισμός στρουβίτη) που πρέπει να επιτευχθούν, για τον έλεγχο της κατακρήμνισης του στρουβίτη με στόχο τη μέγιστη ανάκτηση του φωσφόρου και του αζώτου από τα λύματα, καθώς και την παραγωγή κρύσταλλων με μέγιστο μέγεθος.
- Πιλοτικές εφαρμογές υπό πραγματικές συνθήκες.
- Περαιτέρω έρευνα για τον έλεγχο αν είναι αβλαβής ο στρουβίτης ως προϊόν λιπάσματος, θα μπορούσαν να επικεντρωθούν σε μικρορυπαντές (φυτοφάρμακα, ορμόνες, φάρμακα κτλ.) ή και σε μικροβιολογικά στοιχεία (πχ. *Salmonella*, *E. Coli* κτλ.).
- Είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα του στρουβίτη ως εναλλακτική πηγή λιπάσματος σε διαφορετικούς τύπους καλλιεργειών και στην ανάπτυξη των φυτών.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbona, F., and Boistelle, R. (1979).** Growth Morphology and Crystal Habit of Struvite Crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Crystal Growth*, 46, 339-354.
- Abe, S. (1995).** Phosphate removal from dewatering filtrate by MAP process at Seibu treatment plant in Fukuoka City, Sewage Works in Japan, 59-64.
- Adnan, A., Koch, F.A., and Mavinic, D.S. (2003).** Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *Journal of Environmental Engineering Science*, 2, 473-483.
- APHA. (1992).** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th. Washington, DC : American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1992.
- Babic-Ivancic, V., Kontrec, J., Kralj, D., and Brecevic, L. (2002).** Precipitation diagrams of struvite dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatica Chemica Acta*, 75, 89-106.
- Bashan, D.L.E., and Bashan, Y. (2004).** Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as a fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38, 4222-4246.
- Battistoni, P., Boccadoro, R., Fatone, F., and Pavan, P. (2005).** Autonucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidised bed reactor(FBR). *Environmental Technology*, 26, 975-982.
- Boistelle, R., Abbona, F., and Lundager Madsen, H.E. (1983).** On the transformation of struvite into newberyite in aqueous systems. *Physics and Chemistry of Minerals*, 9, 216-222.
- Borgerding, J. (1972).** Phosphate deposits in digestion systems. *Journal Water Pollution, Control Federation*, 44, 813-819.
- Bouropoulos, N.C., and Koutsoukos, P.G. (2000).** Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of crystal growth*, 213, 381-388.
- Bridger, G.L., Salutsky, M.L., and Starosika, R. (1961).** Metal ammonium phosphates as fertilizers. *140th meeting of the American Chemical Society*. Chicago, Illinois, 1-19.
- Britton, A., Mavinic, D., Adnan, A., Oldham, W., and Udala, B. (2005).** Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced

biological phosphorus removal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4, 265-277.

Buchanan, J.R., Mote, C.R., and Robinson, R.B. (1994). Thermodynamics of struvite formation. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 37, 617-621.

Capdevielle, A., Sykorova, E., Biscans, B., Bélinea, F., and Daumera, M.L. (2013). Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater – Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 244-245, 357-369.

Chirmuley, D.G. (1994). Struvite precipitation in WWTPs: causes and solutions. *Water Journal - Australian Water Association*, 21-23.

Diamadopoulos, E., and Benedek, A. (1984). The precipitation of phosphorus from wastewater through pH variation in the presence and absence of coagulants. *Water Research*, 18, 1175-1179.

Diamadopoulos, E., Megalou, K., Georgiou, M., and Gizgis, N. (2007). Coagulation and precipitation as post-treatment of anaerobically treated primary municipal wastewater. *Water Environment Research*, 79, 131-139.

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

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

European Sustainable Phosphorus Platform. (2015). Proposed EU Fertiliser Regulation criteria for recovered struvite. Available in: <http://www.phosphorusplatform.eu/images/download/ESPP%20struvite%20FR%20criteria%20proposal%20sent%2024-4-15.pdf>.

Geerts, S., Marchi, A., and Weemaes, M. (2015). Full-scale phosphorus recovery from digested wastewater sludge in Belgium – part II: economic opportunities and risks. *Water Science and Technology*, 71, 495-502.

Guney, K., Weideler, A., and Krampe, J. (2008). Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. *Water Research*, 42, 4692-4698.

Hao, X., Wang, C. C., Lan, L., and Von Loosdrecht, M. C. (2008). Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca. *Water Science Technology*, 58, 191-198.

- Hutnik, N., Wierzbowska, B., Piotrowski, K., and Matynia, A. (2013).** Continuous reaction crystallization of struvite from solution containing phosphate(V) and nitrate(V) ions. *Online Journal Science Technology*, 3, 58-66.
- Jaffer, Y., Clark, T., Pearce, P., and Parsons, S. (2002).** Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36, 1834-1842.
- Johnston, A.E., and Richards, I.R. (2004).** Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. *Phosphorus Research Bulletin*, 15, 52-59.
- Jones, A.G. (2002).** *Crystallization process system*. Oxford, Great Britain : Butterworth/Heinemann.
- Kabdasli, I., Parsons, S.A., and Tunay, O. (2006).** Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta*, 76, 243-251.
- Kozik, A., Hutnik, N., Matynia, A., Gluzinska, J., and Piotrowski, K. (2011).** Recovery of phosphate (V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities. *Chemik*, 65, 675-686.
- Lahav, Ori, Telzhensky, M., Zewuhn, A., Gendel, Y., Gerth, J., and Calmano, W. (2013).** Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg (II) source. *Separation and Purification Technology*, 103-110.
- Laridi, R., Auclair, J.C., and Benmoussa, H. (2005).** Laboratory and pilot scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. *Environmental Technology*, 26, 525-536.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., and Parsons, S. (2007).** Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*, 41, 419-425.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., and Parsons, S. (2005).** Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283, 514-522.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., and Parsons, S. (2009).** Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 433-444.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., and Parsons, S. (2007).** Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*, 41, 2449-2456.

- Lee, J.E., Rahman, M.M., and Ra, C.S. (2009).** Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 801-807.
- Lee, S.I, Weon, S.Y, Lee, C., and Koopman, B. (2003).** Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, 51, 265-271.
- Liu, Y.H., Kumar, S., Kwag, J.H., and Ra, C.S. (2013).** Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 181-189.
- Mamais, D., Pitt, P., Cheng, Y., Loiacono, J., and Jenkins, D. (1994).** Determination of ferric-chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water and Environment Journal*, 66, 912-918.
- Marchi, A., Geerts, S., Weemaes, M., Wim, S., and Christine, V. (2015).** Full-scale phosphorus recovery from digested waste water sludge in Belgium – part I: technical achievements and challenges. *Water Science and Technology*, 71, 487-494.
- Marti, N, Bouzas, A., Seco, A., and Ferrer, J. (2008).** Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141, 67-74.
- Matynia, A, Koralewska, J., Wierzbowska, B., and Piotrowsky, K. (2006).** The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics. *Chemical Engineering Communications*, 193, 160-176.
- Matynia, A., Wierzbowska, B., Hutnik, N., Mazienczuk, A., Kozik, A., and Piotrowski, K. (2013).** Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 766–775.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003).** *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th. s.l. : McGraw-Hill, 2003. Vol. A& B, revised by Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, D..
- Munch, E.V. and Barr, K. (2001).** Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35, 151-159.
- Myerson, A.S. (1993).** *Handbook of Industrial Crystallization*. 1st. Boston, USA : Butterworth- Heinmann Series in Chemical Engineering.
- Nawa, Y. (2009).** P-recovery in Japan the PHOSNIX process. 2009. A Poster from BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management

Practice

(http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/_koordinierend/bs_nae_hrstofftage/baltic21/8_poster%20UNITIKA.pdf).

Nelson, N.O. (2000). Phosphorus removal from anaerobic swine lagoon effluent as struvite and its use as a slow-release fertilizer. *Masters Thesis*. USA : North Carolina State University, Dept. of Soil Science.

Nieminen, J. (2010). Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge. *A Master of Science thesis*. Helsinki : Aalto University; School of Science and Technology; Department of Civil and Environmental Engineering.

Ohlinger, K.M., Young, T.M., and Schroeder, E. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 26, 2229–2232.

Ohlinger, K.N., Young, T.M., and Schroeder, E.D. (1999). Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 25, 730-737.

Prakash, P., Hoskins, D., and SenGupta, A.K. (2004). Application of homogenous and heterogenous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process. *Journal of Membrane Science*, 237, 131–144.

Qingzhon, W., Bishop, P.L., and Keener, T.C. (2005). A strategy for controlling deposition of struvite in municipal wastewater treatment plants. *Water Environment Research*, 77, 199-207.

Rahman, M.M., Liu, Y., Kwag, J., and Ra, C. (2011). Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *Journal of Hazardous Mater*, 186, 2026-2030.

Rahman, M. M., Salleh, M. A., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., and Six Ra, C. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 139-155.

Rawn, A.M., Perry Banta, A., and Pomeroy, R. (1937). Multiple stage sewage digestion. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 2116, 93-132.

Regy, S., Mangin, D., Klein, J., and Lieto, J. (2002). Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor. *LAGEP,CEEP.*, 1-65.
Lagep(laboratoire automatique et de genie des procedes)/CEEP (Centre

Europe'en d'Etude des Polyphosphates), available at/<http://www.nhm.ac.uk/research-curation/departments/mineralogy/researchgroups/phosphaterecovery/Lag epReportS.PDF> 1-65..

Roeleveld, P., Loeffen, P., Temmink, H., and Klapwijk, B. (2004). Dutch analysis for P-recovery from municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 49, 191-199.

Rothbaum, D.A., and Rohde, R.A. (1976). Long-term leaching of nutrients from magnesium ammonium phosphate at various temperatures. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 4, 405-413.

ScopeNewsletter. (2003). Struvite shows to be good fertilizer. 3.

Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., and Johnson, J. (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97, 2211-2216.

Stolzenburg, P., Capdevielle, A., Teychené, S., and Biscans, B. (2015). Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment. *Chemical Engineering Science*, 133, 9-15.

Stratful, I., Scrimshaw, M., and Lester, J. (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 35, 4191-4199.

Ueno, Y., and Fujii, M. (2001). Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology*, 22, 1373-1381.

Wang, J., Burken, J., Zhand, X., and Surampalli, R. (2005). Engineering struvite precipitation: impact of component ion molar ratios and pH. *Journal of Environmental Engineering*, 131, 1433-1440.

Westerman, P.W., Zering, K.D., and Rashash, D. (2009). Struvite crystallizer for recovering phosphorous from lagoon and digester liquid. *Unpublished article*. The article is available in: http://www.bae.ncsu.edu/programs/extension/manure/lagoon/ag-724w_struvite_crystallizer.pdf.

Yetilmezsoy, K. and Zengin, Z.S. (2009). Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *Journal of Hazardous Mater*, 166, 260-269.

Zhang, T., Ding, L., and Ren, H. (2009). Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Mater*, 166, 911-915.

Γαλανοπούλου, Κ., Ζαμπετάκης, Ι., Μαύρη, Μ., και Σιαφακά, Α. (2011). *Διατροφή και Χημεία Τροφίμων*. Αθήνα : Σταμούλη.

Δημητριάδου, Ε. (2007). Σταθεροποίηση εδαφών με ταυτόχρονη ανάκτηση φωσφορικών από αστικά υδατικά απόβλητα. *Μεταπτυχιακή Διατριβή*. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Διαμαντόπουλος, Ε. (2007). *Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού & υγρών αποβλήτων*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Διονυσίου, Ο.Ν. (2010). Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρόπησης υδάτων άρδευσης. *Διδακτορική Διατριβή*. Θεσσαλονίκη : Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Γεωπονική Σχολή.

Ελληνικά Λιπάσματα ELFE, ABEE. Οδηγός σωστής λίπανσης. Αθήνα : Ελληνικά Λιπάσματα ELFE ABEE.

Κοφινά, Α.Κ. (2006). Ανάκτηση ανόργανων φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. *Διδακτορική διατριβή*. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Μαυρικού, Θ. (2012). Ανάκτηση φωσφόρου από υδατικά απόβλητα σε ρευστοποιημένες κλίνες. *Μεταπτυχιακή Διατριβή*. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Μεγάλου, Κ. (2003). Βελτιστοποίηση της κροκκίδωσης εκροής αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. *Μεταπτυχιακή Διατριβή*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης.

Οικονομόπουλος, Α. και Οικονομοπούλου, Μ. (2005). *Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2005. Τόμ. Α & Β.

Στάμος, Α. και Βογιατζής, Ζ. (1994). *Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων*. Αθήνα : Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος.

Τσώνης, Σ. (2005). *Επεξεργασία λυμάτων*. Αθήνα : Παπασωτηρίου.

7 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

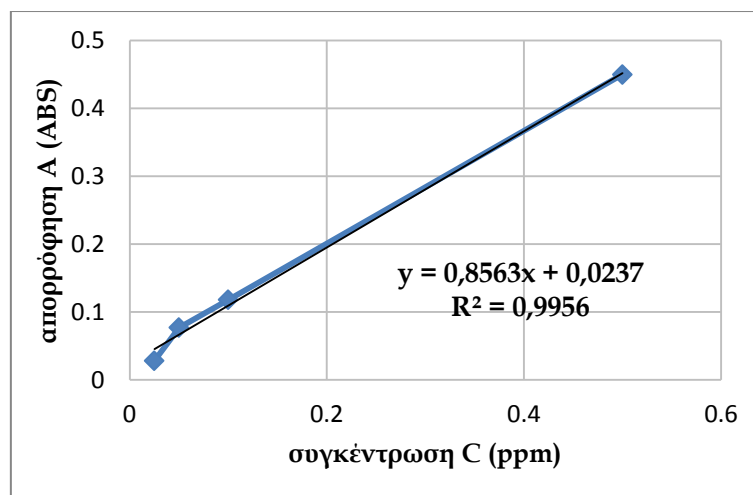
7.1 Καμπύλες βαθμονόμησης

7.1.1 Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)

Πίνακας 7.1: Βαθμονόμηση φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)

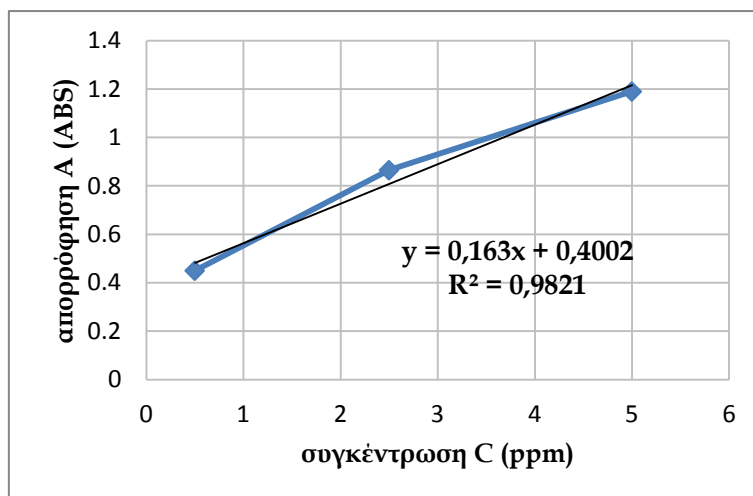
Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
0,025	0,028
0,05	0,077
0,1	0,118
0,5	0,45
2,5	0,865
5	1,19
7,5	1,45

- Για απορροφήσεις φωσφορικών $0,028 < A < 0,45$



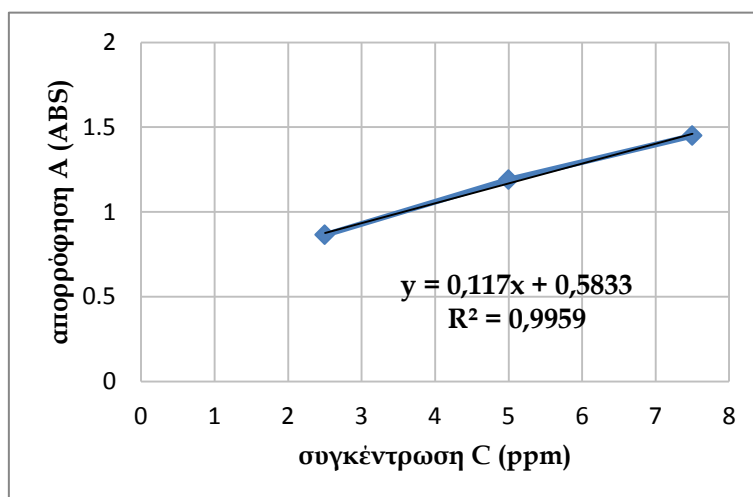
Σχήμα 7.1: Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών $0,028 < A < 0,45$

- Για απορροφήσεις φωσφορικών $0,45 < A < 1,19$



Σχήμα 7.2: Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών $0,45 < A < 1,19$

- Για απορροφήσεις φωσφορικών $0,865 < A < 1,45$



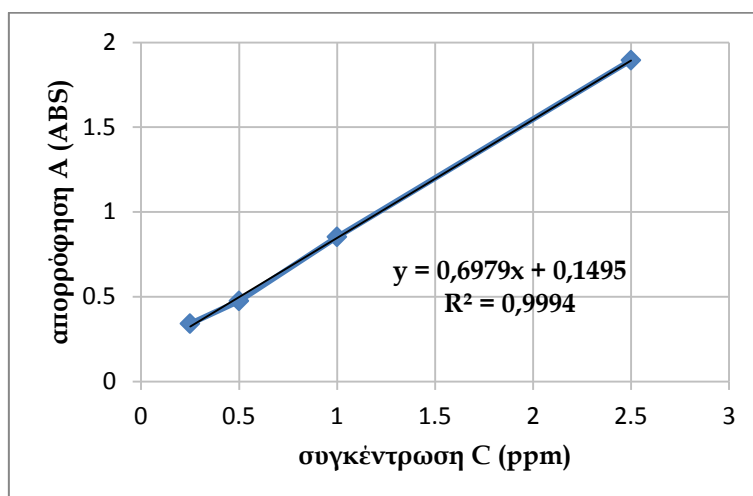
Σχήμα 7.3: Καμπύλη βαθμονόμησης φωσφορικών $0,865 < A < 1,45$

7.1.2 Καμπύλη βαθμονόμησης αμμωνιακών ιόντων ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Πίνακας 7.2: Βαθμονόμηση αμμωνιακών ιόντων (NH_4^{3-})

Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
0,25	0,341
0,5	0,475
1	0,853
2,5	1,895

- Για απορροφήσεις αμμωνιακών ιόντων, $0,341 < A < 1,895$



Σχήμα 7.4: Καμπύλη βαθμονόμησης αμμωνιακών ιόντων

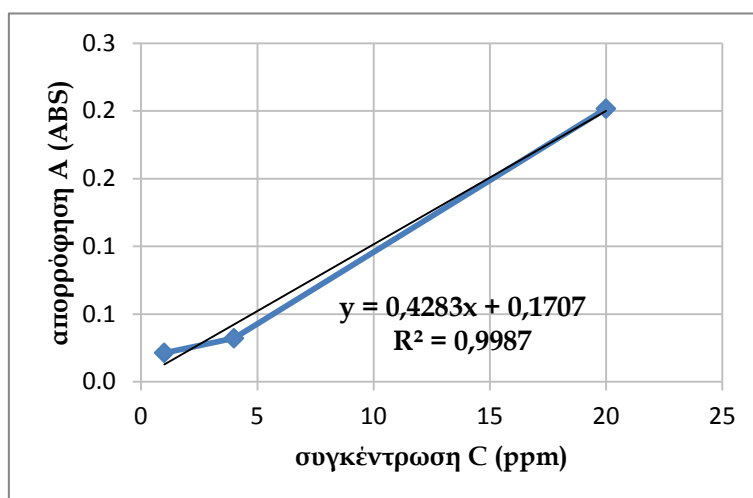
7.1.3 Καμπύλες βαθμονόμησης μαγνησίου(Mg^{2+})

7.1.3.1 Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου για δείγμα 1^ο

Πίνακας 7.3: Βαθμονόμηση μαγνησίου για δείγμα 1^ο

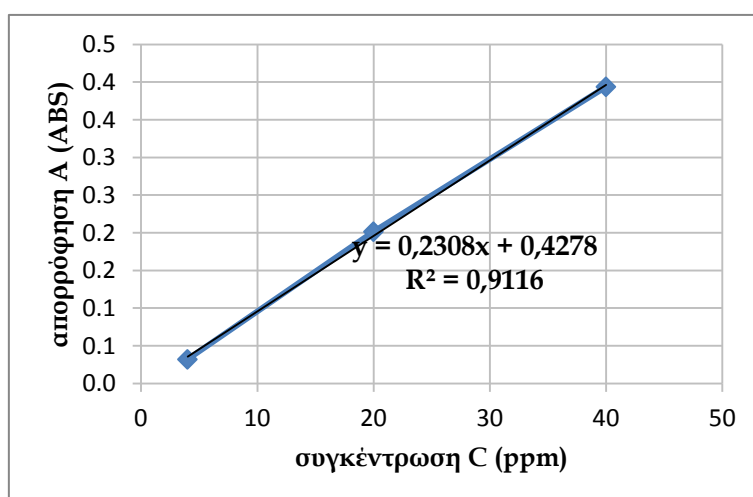
Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
0,2	0,2457
0,8	0,5294
2	1,022
4	1,301
8	1,629
16	1,749
24	1,79

3. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $0,2457 < A < 1,022$



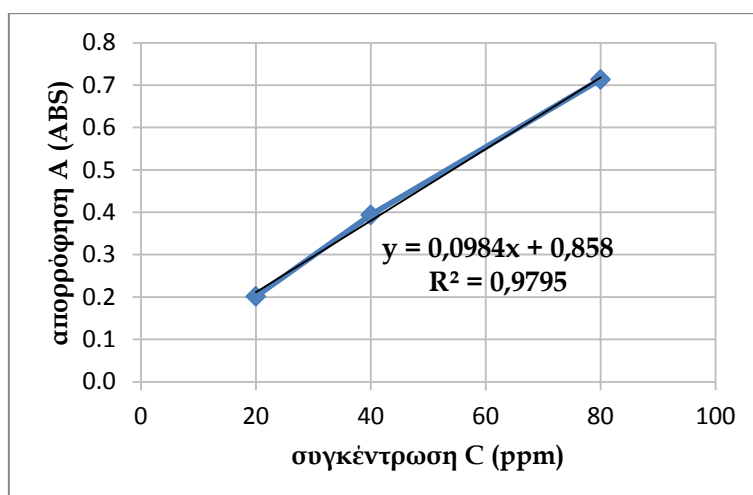
Σχήμα 7.5: βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,2457 < A < 1,022$

4. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $0,5294 < A < 1,301$



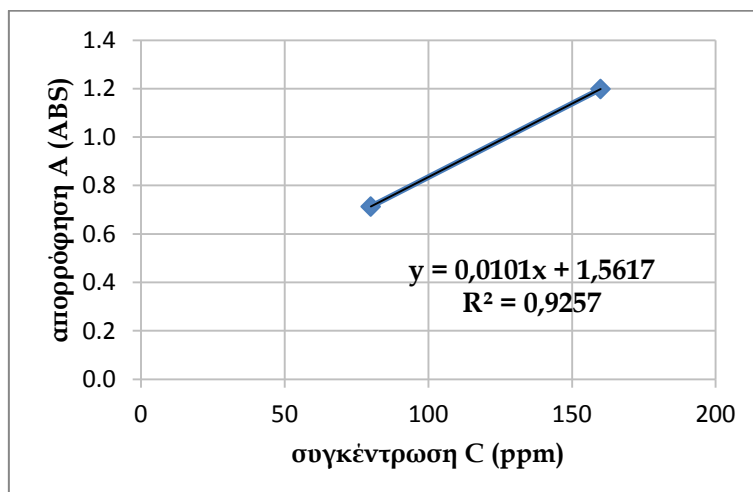
Σχήμα 7.6: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,5294 < A < 1,301$

5. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $1,022 < A < 1,29$



Σχήμα 7.7: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $1,022 < A < 1,29$

6. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $1,629 < A < 1,79$



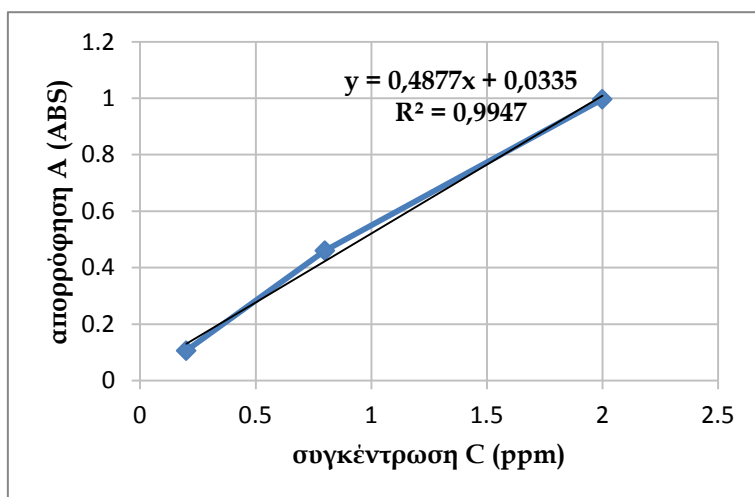
Σχήμα 7.8: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $1,629 < A < 1,79$

7.1.3.2 Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου για δείγμα 2^ο

Πίνακας 7.4: Βαθμονόμηση μαγνησίου για δείγμα 2^ο

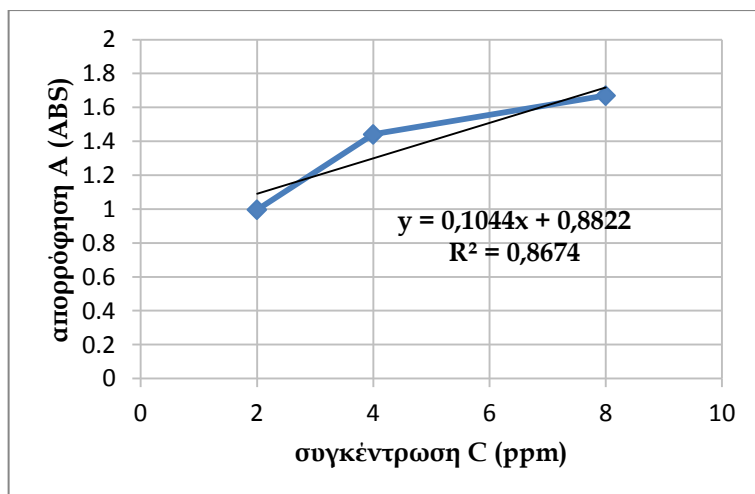
Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
0,2	0,1065
0,8	0,4606
2	0,9967
4	1,4410
8	1,6700
16	1,7720
24	1,8150

7. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $0,1065 < A < 0,9967$



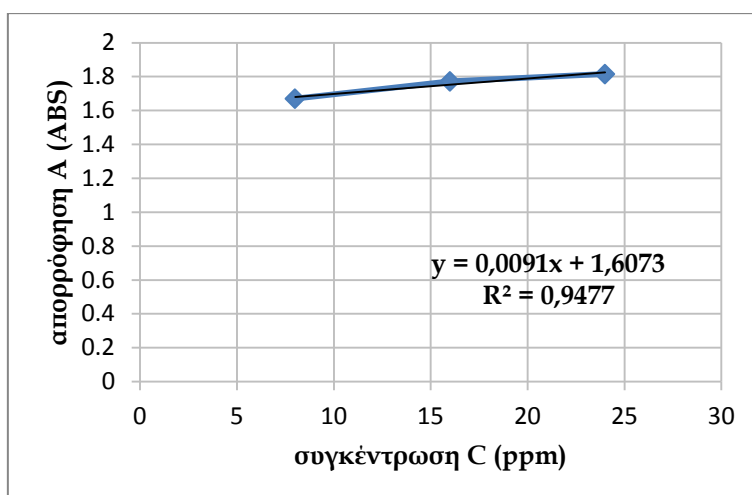
Σχήμα 7.9: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,1065 < A < 0,9967$

8. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $0,9967 < A < 1,67$



Σχήμα 7.10: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $0,9967 < A < 1,67$

9. Για απορροφήσεις μαγνησίου, $1,67 < A < 1,815$



Σχήμα 7.11: Καμπύλη βαθμονόμησης μαγνησίου, $1,67 < A < 1,815$

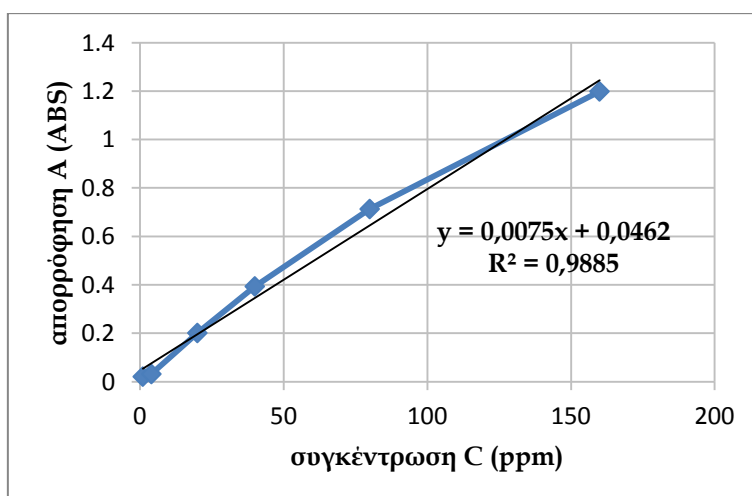
7.1.4 Καμπύλες βαθμονόμησης ασβεστίου(Ca^{2+})

7.1.4.1 Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου για 1^ο δείγμα

Πίνακας 7.5: Βαθμονόμηση ασβεστίου για δείγμα 1^ο

Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
1	0,02136
4	0,03213
20	0,20160
40	0,39390
80	0,71350
160	1,19900

10. Για απορροφήσεις ασβεστίου, $0,02136 < A < 1,199$



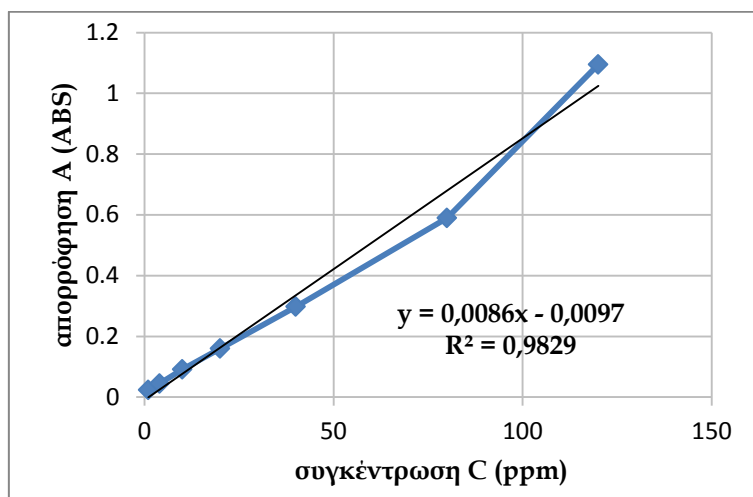
Σχήμα 7.12: Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου, $0,02136 < A < 1,199$

7.1.4.2 Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου για δείγμα 2^ο

Πίνακας 7.6: Βαθμονόμηση ασβεστίου για δείγμα 2^ο

Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
1	0,02348
4	0,04440
10	0,09119
20	0,15990
40	0,29790
80	0,58970
120	1,09500

11. Για απορροφήσεις ασβεστίου, $0,02348 < A < 1,095$



Σχήμα 7.13: Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου, $0,02348 < A < 1,095$

7.2 Απορροφήσεις πειραμάτων

Πίνακας 7.7: Απορροφήσεις αρχικών συγκεντρώσεων από κάθε πείραμα

Αρχικές Απορροφήσεις								
Πείραμα	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	1:400	1,051	1:10	1,122	1:10	1,520	-	0,6800
2	1:400	1,051	1:10	1,122	1:10	1,520	-	0,6800
3	1:400	1,162	1:10	0,875	1:10	1,360	-	0,6800
4	1:400	1,162	1:10	0,875	1:10	1,360	-	0,6800
5	1:400	1,139	1:10	1,257	1:10	1,381	-	0,6800
6	1:400	1,139	1:10	1,257	1:10	1,381	-	0,6800
7	1:50	1,813	1:50	1,310	1:10	1,356	-	0,3185
8	1:80	1,205	1:50	1,370	1:10	1,425	-	0,2573
9	1:80	1,141	1:50	1,287	1:10	1,425	-	0,2573

Πίνακας 7.8: Απορροφήσεις 1^ο πειράματος
πειράμα 1^ο

πειράμα 1 ^ο										
jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	7,4	-	1:400	0,929	1:20	0,355	1:50	1,785	1:2	1,09
2	8,3	3,5	1:400	0,867	1:5	0,197	1:50	1,768	1:2	0,72
3	9,3	8,5	1:400	0,737	1:5	0,181	1:50	1,752	-	0,47
4	10,3	20	1:400	0,517	1:5	0,049	1:20	1,671	-	0,37
5	11,6	30	1:400	0,917	1:5	0,501	1:20	0,267	-	0,09

Πίνακας 7.9: Απορροφήσεις 2^ο πειράματος
πειράμα 2^ο

πειράμα 2 ^ο										
jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	6,3	-	1:400	0,490	1:50	1,070	1:20	1,665	-	0,559
2	7,2	4,5	1:400	0,399	1:10	1,995	1:20	1,488	-	0,705
3	8,3	9	1:400	0,398	1:10	0,78	1:20	1,088	-	0,271
4	9,2	12	1:400	0,302	1:10	0,384	1:20	0,944	-	0,189
5	10,3	17	1:400	0,347	1:10	0,119	1:20	0,965	-	0,138
6	11,1	23	1:400	0,401	1:20	0,393	-	0,2457	-	0,0214

Πίνακας 7.10: Απορροφήσεις 3^ο πειράματος
πειράμα 3^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	8,6	-	1:400	1,11	1:2	0,193	1:20	1,736	-	0,977
2	9,2	4	1:400	1,099	1:2	0,06	1:20	1,719	-	0,524
3	10,4	10,5	1:400	1,01	1	0,05	1:20	1,554	-	0,481
4	11,3	15	1:400	1,05	1:2	0,36	-	0,517	-	0,0214

Πίνακας 7.11: Απορροφήσεις 4^ο πειράματος
πειράμα 4^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	8,1	-	1:400	0,733	1:100	1,494	-	0,2457	-	0,0214
2	9,2	4	1:400	0,648	1:100	1,41	-	0,2457	-	0,0214
3	10,3	10	1:400	0,607	1:100	1,31	-	0,2457	-	0,0214
4	11,3	14	1:400	0,638	1:100	1,502	-	0,2457	-	0,0214

Πίνακας 7.12: Απορροφήσεις 5^ο πειράματος
πειράμα 5^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	8,5	-	1:400	1,122	1:2	0,158	1:20	1,766	-	1,150
2	9,2	6	1:400	1,114	-	0,184	1:20	1,732	-	0,320
3	10,2	13,5	1:400	1,015	-	0,079	1:5	0,977	1:2	1,153
4	11,2	18,5	1:400	1,065	1:2	0,490	-	0,2457	-	0,129

Πίνακας 7.13: Απορροφήσεις 6^ο πειράματος
πειράμα 6^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	8,2	-	1:400	0,875	1:100	1,376	-	0,195	-	0,0214
2	9,3	8	1:400	0,841	1:100	1,364	-	0,200	-	0,0214
3	10,2	12	1:400	0,825	1:100	1,333	-	0,249	-	0,0214
4	11,2	19	1:400	0,869	1:100	1,382	-	1,450	-	0,042

Πίνακας 7.14: Απορροφήσεις 7^ο πειράματος
πειράμα 7^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	6,8	-	1:40	1,729	1:50	1,188	1:10	1,714	-	0,217
2	7,2	0,4	1:40	1,816	1:50	1,083	1:10	1,703	-	0,1566
3	8,1	1	1:40	1,485	1:50	0,544	1:10	1,584	-	0,0757
4	9,3	2	1:40	1,396	1:50	0,237	1:10	1,291	-	0,0182
5	10,3	3,5	1:40	1,472	1:50	0,552	-	0,749	-	0,0036
6	11,1	6	1:40	1,721	1:50	0,854	-	0,231	-	0,0003

Πίνακας 7.15: Απορροφήσεις 8^ο πειράματος
πειράμα 8^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	7,3	-	1:80	1,123	1:50	1,067	1:10	1,514	-	0,0707
2	8,1	0,5	1:80	0,896	1:50	0,675	1:10	0,680	-	0,0242
3	9,1	1	1:80	0,737	1:50	0,654	-	1,291	-	0,0047
4	10,2	2,3	1:80	0,951	1:50	0,811	-	0,9864	-	0,0035
5	11,1	3,4	1:80	0,97	1:50	0,890	-	0,2794	-	0,001

Πίνακας 7.16: Απορροφήσεις 9^ο πειράματος
πειράμα 9^ο

jar	pH	NaOH (ml)	NH ₄ - N		PO ₄ - P		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
			αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)	αραίωση	(ABS)
1	7,5	-	1:80	1,200	1:50	0,979	1:10	1,514	-	0,0707
2	8,3	0,5	1:80	0,660	1:50	0,542	1:10	0,680	-	0,0242
3	9,2	1,2	1:80	0,753	1:50	0,624	-	1,291	-	0,0047
4	10,2	2	1:80	0,908	1:50	0,804	-	0,9864	-	0,0035
5	11,1	3,8	1:80	0,913	1:50	0,943	-	0,2794	-	0,001

7.3 Διαδικασία Μέτρησης Φωσφορικών ιόντων

Για 100 ml αντιδραστηρίου A:

Σε ένα ποτήρι ζέσεως βάζαμε με την ακόλουθη σειρά τα εξής:

1. 50ml H_2SO_4
2. 5ml Potassium Antimonyl Tartrate
3. 15ml Ammonium Molybdate
4. 30ml Ascorbic Acid

Παρασκευή αρχικών διαλυμάτων:

- a. Θεικό οξύ, H_2SO_4 , (5N)
κατασκευή: 70ml H_2SO_4 σε 500ml απιονισμένο νερό
- b. Διάλυμα Potassium Antimonyl Tartrate
κατασκευή: 1,3715g Potassium Antimonyl Tartrate σε 500ml απιονισμένο νερό
- c. Διάλυμα Ammonium Molybdate
κατασκευή: 20g Ammonium Molybdate σε 500ml απιονισμένο νερό
- d. Ascorbic Acid, (0,1M)
κατασκευή: 1,76g Ascorbic Acid σε 100ml απιονισμένο νερό

Η διαδικασία της μεθόδου είχε ως εξής:

- Διήθηση 50ml δείγματος από φίλτρα μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45μm
- Προσθήκη 8ml αντιδραστηρίου A
- Καλή ανάδευση
- Χρόνος παραμονής 15min
- Μέτρηση σε φασματοφωτόμετρο στα 880nm με κυψελίδα 1cm

7.4 Αμμωνιακό άζωτο

(ftp://ftp.mnnet.com/english/Instruction_leaflets/NANOCOLOR/91805en.pdf)