

Προεπεξεργασία λυματολάσπης για αυξημένη
ανάκτηση θρεπτικών με καταβύθιση
στρουβίτη

Μιχαλάκη Σπυριδούλα

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Τριμελής Επιτροπή

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Καθ. Κωνσταντίνος Κομνίτσας

Επικ. Καθ. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2018

Στους γονείς μου,
Θεοδώρα & Γιώργο

Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δυο είδη προεπεξεργασίας της λυματολάσπης, εξετάζοντας δυο βασικές παραμέτρους, ώστε να επιτευχθεί αυξημένη ανάκτηση ολικού φωσφόρου για την καταβύθιση του στρουβίτη.

Στο θεωρητικό μέρος έγινε αναφορά στην αναγκαιότητα για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Ακόμη, αναφέρθηκε η ανάγκη για την απομάκρυνση, καθώς και την ανάκτηση των θρεπτικών συστατικών από τα αστικά υγρά απόβλητα. Τέλος, παρουσιάζεται μια ποικιλία στοιχείων σχετικά με την καταβύθιση του στρουβίτη, ως μέθοδος ανάκτησης θρεπτικών συστατικών, αλλά και οι τρόποι με τους οποίους είναι δυνατή η προεπεξεργασία της λυματολάσπης.

Σχετικά με το πειραματικό μέρος της εργασίας, στα δείγματα της ιλύος που προέρχονται από το βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων έγινε προεπεξεργασία με απλή θέρμανση, αλλά και με θέρμανση με μικροκύματα, μελετώντας τις παραμέτρους του χρόνου και της δόσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), ώστε στα στραγγίδια που αντιστοιχούν στις βέλτιστες συνθήκες προεπεξεργασίας να επιτευχθεί ανάκτηση του ολικού φωσφόρου με σκοπό τη μελέτη καταβύθισης του στρουβίτη ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Η μελέτη έγινε με χρήση του JarTest. Βρέθηκε η κατάλληλη τιμή του pH στην οποία επιτυγχάνεται η καταβύθιση του στρουβίτη με προσθήκη του $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ως πηγή μαγνησίου. Η όλη διαδικασία κρίνεται σχεδόν αποτελεσματική από την εναπομένουσα συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό, αλλά και από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση XRD για την ταυτοποίηση του ιζήματος, καθώς ήταν μικρή η ποσότητα του στρουβίτη που παράχθηκε.

Τέλος, εξήχθησαν συμπεράσματα με βάση τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας.

Abstract

This study explored two different sludge pre-treatment methods, examining two basic parameters, in order to improve phosphorus recovery through struvite precipitation.

In the introductory part, reference was made to the necessity for wastewater treatment prior to its disposal into water recipients, as well as for nutrient removal and recovery from urban wastewater. Furthermore, a variety of information on struvite precipitation, as a nutrient recovery method, was presented, as well as ways in which sludge pre-treatment is possible.

In the second part of this study, concerning the experimental procedure that was followed, sludge samples, taken from the Chania Wastewater Treatment Plant, were treated through (1) simple heating and (2) microwave heating. Two parameters were studied: (1) time and (2) hydrogen peroxide (H_2O_2) dosing. The aim of this procedure: the recovery of total phosphorus from the leachate corresponding to the optimal pre-treatment conditions through struvite precipitation ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Jar tests were used to evaluate the optimum pH to precipitate struvite, by adding $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a source of magnesium. The whole process is characterized as 'almost effective', judging by the residual concentration of ammonium ions in the filtered supernatant, as well as by the results obtained from the XRD analysis used to identify the precipitate, since the amount of struvite produced was small.

Lastly, conclusions were drawn based on the results of the experimental procedure.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντοπούλο για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την παροχή όλων των κατάλληλων υλικοτεχνικών μέσων και γνώσεων με σκοπό την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άλλα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή Κωνσταντίνο Κορνίτσα και τον επίκουρο καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, οι οποίοι δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία με τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Ελισάβετ Κουκουράκη, υπεύθυνη του εργαστηρίου “Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος”, για τη σημαντική βοήθεια, την εμπύχωση και την υπομονή της, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ακόμα, ευχαριστώ τους προπτυχιακούς και υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για την εξαιρετική συνεργασία μας.

Ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στον κ. Αντώνιο Στρατάκη, υπεύθυνο του Εργαστηρίου “Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας” της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για τη βοήθειά του σχετικά με την ταυτοποίηση των ιζημάτων με το όργανο XRD.

Επίσης, ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στην κ. Maria-Liliana Saru, υπεύθυνη του Εργαστηρίου “Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών”, για τη βοήθειά της σχετικά με την ανάλυση ICP για τη μέτρηση ασβεστίου και μαγνησίου στα δείγματα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη συνεχή ψυχολογική και οικονομική στήριξη και κατανόηση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και για την εμπιστοσύνη τους όλα αυτά τα χρόνια.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	2
Abstract.....	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
1 Εισαγωγή - Σκοπός.....	11
2 Θεωρητικό μέρος.....	12
2.1 Ανάγκη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων	12
2.2 Θρεπτικά Συστατικά.....	14
2.2.1 Άζωτο (N).....	14
2.2.2 Φώσφορος (P).....	16
2.2.3 Απομάκρυνση Θρεπτικών Συστατικών.....	17
2.2.4 Ανάκτηση Θρεπτικών Συστατικών.....	20
2.3 Στρουβίτης.....	22
2.3.1 Φυσικά & Χημικά Χαρακτηριστικά Στρουβίτη.....	22
2.3.2 Μηχανισμοί Κρυστάλλωσης Στρουβίτη.....	25
2.3.2.1 Πυρηνογένεση – Κρυσταλλική Γέννηση.....	26
2.3.2.1.1 Πυρηνογένεση	26
2.3.2.1.2 Κρυσταλλική Ανάπτυξη	27
2.3.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του στρουβίτη.....	28
2.3.3.1 pH	28
2.3.3.2 Αναλογία Υπερκορεσμού	30
2.3.3.3 Θερμοκρασία.....	33
2.3.3.4 Ενέργεια Ανάμιξης ή Ανάδευση.....	34
2.3.3.5 Παρουσία Ξένων Ιόντων	35
2.3.4 Εναπόθεση στρουβίτη σε βιομηχανικές μονάδες (scaleformation)	37
2.3.5 Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα.....	41
2.3.6 Οικονομική αξιολόγηση στρουβίτη	44
2.3.7 Προεπεξεργασίες για τη μεγιστοποίηση της κατακρήμνισης του στρουβίτη	46
2.3.8 Αναερόβια Χώνευση	47
2.3.9 Έκπλυση οξέων-βάσεων	47

2.3.10	Χρήση ενός χηλικού παράγοντα	48
2.3.11	Θέρμανση με μικροκύματα	49
2.3.12	Ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (EBPR)	50
3	Πειραματικό Μέρος.....	51
3.1	Γενικά	51
3.2	Εκτέλεση της Πειραματικής Διαδικασίας	52
3.2.1	Προεπεξεργασία της Ιλύος	53
3.2.1.1	Απλή Θέρμανση.....	53
3.2.1.2	Θέρμανση με μικροκύματα.....	54
3.2.2	Παραγωγή Στραγγισμάτων	55
3.2.3	Πειραματική Διαδικασία Χημικής Κατακρήμνισης του στρουβίτη.....	56
3.3	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	57
3.3.1	Ολικός Φώσφορος (Total P).....	57
3.3.2	4500-P E. Ascorbic Acid Method	57
3.3.3	Αμμωνιακά ιόντα ($\text{NH}_4\text{-N}$).....	57
3.3.4	pH.....	58
3.3.5	Ανάλυση ICP.....	58
3.3.6	Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD).....	58
3.3.7	Αγωγιμότητα	59
3.3.8	Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)	59
4	Αποτελέσματα & Συζήτηση	60
4.1	Αποτελέσματα Συγκεντρώσεων $\text{PO}_4\text{-P}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$ πριν και μετά από προεπεξεργασία.....	61
4.1.1	Αερόβια Ιλύς	61
4.1.2	Αναερόβια Ιλύς	63
4.1.2.1	Προεπεξεργασία Αναερόβιας Ιλύος.....	63
4.1.2.1.1	Απλή θέρμανση στους 90°C	63
4.1.2.1.2	Θέρμανση με μικροκύματα σε ισχύ 20 W.....	67
4.1.2.2	Δεδομένα για Jar Test	70
4.2	Αποτελέσματα Ανάλυσης XRD	72
5	Συμπεράσματα	78
6	Βιβλιογραφία.....	80

7	Παραρτήματα	87
7.1	Καμπύλες Βαθμονόμησης.....	87
7.1.1	Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών ιόντων ($PO_4^{3-}P$)	87
7.1.2	Καμπύλη Βαθμονόμησης Αμμωνιακών Ιόντων (NH_4^+-N)	89
7.2	Δεδομένα πειραμάτων.....	90
7.3	Διαδικασία Μέτρησης φωσφορικών ιόντων	92
7.4	Αμμωνιακό Άζωτο	93

Παράρτημα

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1:	Κατανομή της αμμωνίας και του αμμωνίου συναρτήσει του pH (Metcalf & Eddy, 2003).....	15
Σχήμα 2:	Παγκόσμια παραγωγή και ζήτηση ορυκτού φωσφόρου, (Fertecon, PotashCorp, 2010)	20
Σχήμα 3:	Εμφάνιση και ανάπτυξη κρυστάλλων στρουβίτη (Liu et al. 2013).....	26
Σχήμα 4:	Επίδραση της αναλογίας υπερκορεσμού στον χρόνο επαγωγής και στον ρυθμό αύξησης του στρουβίτη σε pH 8,50, 25°C.	31
Σχήμα 5:	Συγκέντρωση PO_4-P συναρτήσει χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH 63	
Σχήμα 6:	Συγκέντρωση NH_4-N συναρτήσει του χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH.....	64
Σχήμα 7:	Συγκέντρωση PO_4-P συναρτήσει του χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH.....	65
Σχήμα 8:	Συγκέντρωση NH_4-N συναρτήσει χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH.....	66
Σχήμα 9:	Συγκέντρωση PO_4-P συναρτήσει του χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH.....	67
Σχήμα 10:	Συγκέντρωση NH_4-N συναρτήσει του χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH.....	68

Σχήμα 11: Συγκέντρωση PO_4-P συναρτήσει του χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH	69
Σχήμα 12: Συγκέντρωση NH_4-N συναρτήσει χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH	70
Σχήμα 13: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για αρχικό δείγμα αναερόβιας ιλύος	74
Σχήμα 14: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για δείγμα απλής θέρμανσης	75
Σχήμα 15: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για δείγμα θέρμανσης με μικροκύματα ...	76
Σχήμα 16: Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών $0,02 < A < 0,449$	87
Σχήμα 17: Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών $0,449 < A < 1,528$	88
Σχήμα 18: Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών $0,449 < A < 1,287$	88
Σχήμα 19: Καμπύλη βαθμονόμησης αμμωνιακών ιόντων	89

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1: Οι συνηθέστερες αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα	13
Πίνακας 2: Επιτρεπόμενα όρια θρεπτικών συστατικών σε ευαίσθητες περιοχές.....	19
Πίνακας 3: Ιδιότητες στρουβίτη.....	22
Πίνακας 4: Ποσοστά εναπόθεσης στρουβίτη σε πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα βυθισμένες σε κεντρικά προϊόντα.	32
Πίνακας 5: Μέσα επίπεδα μαγνησίου και ασβεστίου σε υγρά ιλύος διαφορετικών ΕΕΛ στο Ηνωμένο Βασίλειο	36
Πίνακας 6: Οι τοποθεσίες εναπόθεσης του στρουβίτη και οι σχετικές ζημιές που προκλήθηκαν.....	39
Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά Δειγμάτων.....	60
Πίνακας 8: Αποτελέσματα Προεπεξεργασίας Αερόβιας Ιλύος.....	61
Πίνακας 9: Δεδομένα αρχικού δείγματος πριν την καταβύθιση στρουβίτη.....	71
Πίνακας 10: Δεδομένα αρχικού δείγματος μετά την καταβύθιση στρουβίτη	71

Πίνακας 11: Βαθμονόμηση φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-} -P).....	87
Πίνακας 12: Βαθμονόμηση αμμωνιακών ιόντων (NH_4^{3-})	89
Πίνακας 13: Δεδομένα προεπεξεργασίας με απλή θέρμανση (Δοκιμή 1 ^η)-Σχήματα 5 και 6	90
Πίνακας 14: Δεδομένα προεπεξεργασίας με απλή θέρμανση (Δοκιμή 2 ^η) - Σχήματα 7 και 8	90
Πίνακας 15: Δεδομένα προεπεξεργασίας θέρμανση με μικροκύματα (Δοκιμή 1 ^η) - Σχήματα 9 και 10	91
Πίνακας 16: Δεδομένα προεπεξεργασίας θέρμανση με μικροκύματα (Δοκιμή 2 ^η)- Σχήματα 11 και 12	91

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1: Φαινόμενο ευτροφισμού σε λίμνη	18
Εικόνα 2: Στρουβίτης	23
Εικόνα 3: Κρύσταλλοι στρουβίτη	23
Εικόνα 4: Μείωση διαμέτρου σωλήνα από συσσώρευση στρουβίτη	38
Εικόνα 5: Συσσώρευση στρουβίτη σε σωλήνα	40
Εικόνα 6: Εναπόθεση στρουβίτη σε σωλήνα διήθησης	40

Πίνακας Εξισώσεων

Εξίσωση 1: Αντίδραση αμμωνιακών.....	15
Εξίσωση 2: Αντίδραση σχηματισμού στρουβίτη.....	24
Εξίσωση 3: Αντίδραση σχηματισμού υδροξυαπατίτη	35
Εξίσωση 4: Αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου	35
Εξίσωση 5: Αντίδραση σχηματισμού στρουβίτη για $n=0$	52

1 Εισαγωγή - Σκοπός

Στις μέρες μας, ο φώσφορος και το άζωτο, δυο βασικά θρεπτικά συστατικά των υγρών αποβλήτων αποτελούν φλέγον περιβαλλοντικό ζήτημα. Αναγκαία καθίσταται η επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων λόγω των υψηλών ποσοτήτων σε φώσφορο και άζωτο, πριν διατεθούν αυτά στους υδάτινους αποδέκτες, εξαιτίας των διάφορων περιβαλλοντικών προβλημάτων που εμφανίζουν (ευτροφισμός). Εκτός από την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών, μια τεχνική που συμβάλλει στην ανάκτησή τους και είναι ίσως πιο θετική, καθώς ο απαραίτητος για χρήση φώσφορος προέρχεται από ορυκτά αποθέματα που δεν αποτελούν ανεξάντλητη πηγή.

Η ερευνητική περιέργεια ελκύεται τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο από την καταβύθιση του φωσφόρου και αζώτου υπό τη μορφή στρουβίτη, ως μια από τις μεθόδους ανάκτησής τους. 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 που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βραδέως αποδεσμευόμενο λίπασμα, επειδή περιέχει τρία από τα πιο βασικά θρεπτικά συστατικά P, N και Mg.

Σκοπός της παρούσας προπτυχιακής εργασίας ήταν η προεπεξεργασία του δείγματος λυματολάσπης με σκοπό την ανάκτηση ολικού φωσφόρου, ώστε στα στραγγίδια που θα προκύψουν από τις βέλτιστες συνθήκες προεπεξεργασίας να πραγματοποιηθεί η καταβύθιση του στρουβίτη.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1 Ανάγκη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την έντονη αστικοποίηση έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση των απαιτήσεων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα είναι απαραίτητο πριν διατεθούν στους υδάτινους αποδέκτες να επεξεργάζονται κατάλληλα, ώστε να μειωθούν οι επιπτώσεις σε αυτούς. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στοχεύει κυρίως στην προστασία των υδατικών πόρων και συνεπώς στην προστασία της ανθρώπινης υγείας. Για να επιτευχθεί σωστά η διαχείριση των υγρών αποβλήτων είναι αναγκαία η γνώση της προέλευσης και των χαρακτηριστικών τους, ώστε να επεξεργαστούν κατάλληλα 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 προαναφέρθηκε, για τη σωστή επεξεργασία τους θα πρέπει να είναι γνωστά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων ενός βιολογικού καθαρισμού μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικά, χημικά και βιολογικά. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι κυριότερες αναλύσεις για την εκτίμηση των συστατικών των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 1: Οι συνηθέστερες αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα

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

2.2 Θρεπτικά Συστατικά

Τα βασικά θρεπτικά συστατικά των αστικών λυμάτων είναι ο φώσφορος και το άζωτο, τα οποία σε συνδυασμό με τα οργανικά συστατικά ευθύνονται για τις διάφορες δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης. Αυτό συμβαίνει επειδή, κάθε υδάτινος φορέας, αλλά και τα ίδια τα απόβλητα, περιέχουν μικροοργανισμούς οι οποίοι καταναλώνουν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, καθώς και το άζωτο και το φώσφορο με σκοπό να τραφούν και να πολλαπλασιαστούν καταναλώνοντας παράλληλα το οξυγόνο, που βρίσκεται ήδη διαλυμένο στο νερό του φορέα μέχρι να το εξαφανίσουν τελείως. Το άζωτο και ο φώσφορος είναι δυνατόν να δημιουργήσουν το φαινόμενο του ευτροφισμού, που εκδηλώνεται με την υπερβολική ανάπτυξη των φυκών στον υδάτινο φορέα.

2.2.1 Άζωτο (N)

Το άζωτο είναι ένα από τα βασικά συστατικά που ενισχύει την κανονική ανάπτυξη όλων των μερών του φυτού. Όταν συναντάται σε υψηλές ποσότητες στο έδαφος, προκαλεί υπερβολική βλάστηση, υδαρείς ιστούς, ανθόρροιες (πτώση ανθέων), ενώ η έλλειψή του προκαλεί καθυστέρηση στην ανάπτυξη, στα ήδη υπάρχοντα φύλλα κ.λπ. Από τα αζωτούχα λιπάσματα, μερικά οδηγούν σε αύξηση της οξύτητας εδάφους (ουρία, νιτρική αμμωνία), ενώ άλλα σε μείωση αυξάνοντας την αλκαλικότητα (νιτρικό ασβέστιο, νιτρικό νάτριο). Η νιτρική μορφή αποτελεί την κύρια πηγή της αζωτούχου θρέψης όλων των καλλιεργειών. Οι υπόλοιπες μορφές αζώτου που απαντώνται στο έδαφος, δηλαδή το άζωτο των οργανικών συστατικών του εδάφους, η ουρία ακόμη και το αμμωνιακό άζωτο, με τη βοήθεια της μικροβιακής χλωρίδας του εδάφους μετατρέπονται σε νιτρικό άζωτο. Αυτό επιτυγχάνεται μόνο όταν οι συνθήκες νιτροποίησης, δηλαδή θερμοκρασία, η υγρασία, το pH, είναι ευνοϊκές, όπως συνηθέστερα παρατηρείται κατά το φθινόπωρο και μετά τον Απρίλιο (Ξηρουχάκης, 2016).

Το άζωτο αποτελεί βασικό κομμάτι της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, καθώς αποτελεί μία από τις κυριότερες θρεπτικές ουσίες των μικροοργανισμών και συνεπώς διευκολύνει τη βιολογική επεξεργασία τους. Συνήθως, οι αρχικές συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου των αστικών λυμάτων σεμονάδες επεξεργασίας

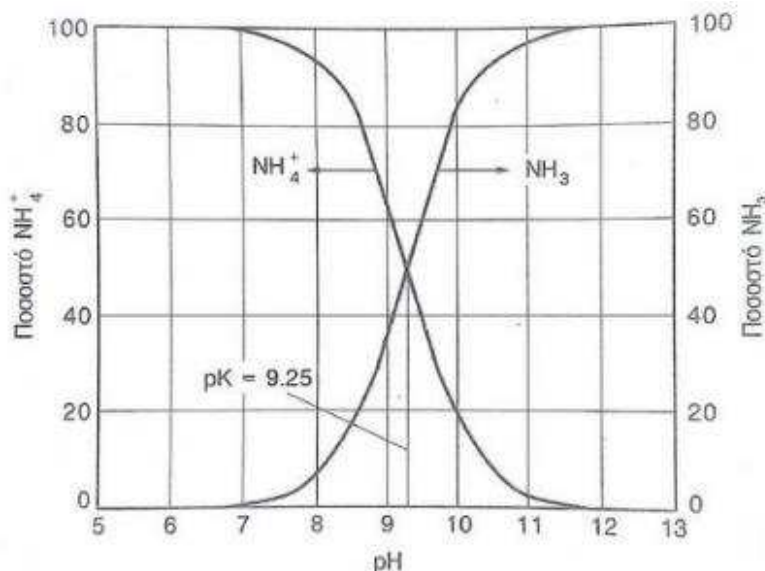
αστικών αποβλήτων είναι περίπου 35-100mg/L. Οι μορφές του αζώτου που έχουν ιδιαίτερη σημασία για το χαρακτηρισμό της ποιότητας των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων γενικότερα είναι οι εξής (Στάμος & Βογιατζής, 1994):

- Οργανικό άζωτο (πρωτεΐνες, ουρία, αμινοξέα)
- Αμμωνιακό άζωτο (άλατα NH_4^+ ή NH_3)
- Οξειδωμένο άζωτο (NO_3^- ή NO_2^-).

Η μορφή του αμμωνιακού αζώτου που επικρατεί στα λύματα εξαρτάται, κυρίως από το pH του διαλύματος. Όταν η τιμή του pH αυξηθεί, η ισορροπία που αντιστοιχεί στην παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 1) οδηγείται προς τα δεξιά.



Η κατανομή του αμμωνίου και της αμμωνίας συναρτήσει του pH παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) (Metcalf & Eddy, Inc, 2003):



Σχήμα 1: Κατανομή της αμμωνίας και του αμμωνίου συναρτήσει του pH (Metcalf & Eddy, 2003)

2.2.2 Φώσφορος (P)

Τα μεγαλύτερα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα φωσφορικών κοιτασμάτων, κυρίως ιζηματογενείς θαλάσσιοι φωσφορίτες, βρίσκονται στην βόρεια Αφρική, την Κίνα, τη Μέση Ανατολή και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Εκτιμάται, ότι τα φωσφορικά κοιτάσματα υπερβαίνουν τα 300 δισεκατομμύρια τόνους. Η παραγωγή φωσφόρου αυξάνεται συνεχώς και αναμένεται μέσα στο 2013, το ποσοστό αύξησής του σε σύγκριση με το αντίστοιχο του 2008 να φθάσει το 30% (Garbarino & Struzeski, 1998). Παράλληλα όμως, αυξάνονται συνεχώς και οι απαιτήσεις σε φώσφορο και θεωρείται ότι είναι πιθανό να εξαντληθούν τα αποθέματα φωσφορικών ορυκτών στο άμεσο μέλλον (Vaccari, 2011)

Ο φώσφορος είναι ιδιαίτερα απαραίτητος στην ανθρώπινη διατροφή, καθώς επίσης και στις αγροτικές καλλιέργειες, διότι θεωρείται ένα αναντικατάστατο λίπασμα. 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. Ο φωσφόρος στα υγρά απόβλητα βρίσκεται σε τρεις κύριες μορφές:

- Ορθοφωσφορικά άλατα (περίπου 50%)
- Πολυφωσφορικά άλατα (περίπου 35%)
- Οργανικά φωσφορικά άλατα (περίπου 15%).

Συνήθως, οι αρχικές συγκεντρώσεις του ολικού φωσφόρου των αστικών λυμάτων στις Ε.Ε.Λ 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 (Κόκκα, 2015).

2.2.3 Απομάκρυνση Θρεπτικών Συστατικών

Σύμφωνα με την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων», τόσο οι χώρες μέλη όσο και οι υπό ένταξη χώρες, δεν επιτρέπεται να διαθέτουνσε υδάτινους αποδέκτες τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, καθώς επιταχύνουν διεργασίες όπως είναι αυτή του ευτροφισμού (Ξηρουχάκης,2016).Εκτιμάται ότι με την εφαρμογή της δεδομένης Οδηγίας το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου θα αυξηθεί από 40% σε τουλάχιστον 60% (Κοφίνα, 2006).

Ο όρος ευτροφισμός εκφράζει 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 τα μικροφύκη ή 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 βακτήριαδημιουργώνταςένα 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 (Κόκκα, 2015).



Εικόνα 1: Φαινόμενο ευτροφισμού σε λίμνη

(<https://www.slideshare.net/evakelepouri/ss-41945285>)

Εξαιτίας των παραπάνω προβλημάτων που δημιουργεί η περίσσεια των θρεπτικών συστατικών στους φυσικούς αποδέκτες, είναι αναγκαία η επεξεργασία των αστικών λυμάτων πριν διατεθούν στο φυσικό περιβάλλον. Τα επιτρεπόμενα όρια θρεπτικών συστατικών για τη διάθεσή τους στους ευαίσθητους φυσικούς αποδέκτες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2:

Πίνακας 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), 10 mg/L (>100.000 ι.π)	70-80%
*ι.π: ισοδύναμος πληθυσμός		

Παρακάτω, παρουσιάζονται μερικές από τις τεχνολογίες που είναι δυνατόν 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

2.2.4 Ανάκτηση Θρεπτικών Συστατικών

Στα θρεπτικά συστατικά, όπως προαναφέρθηκε, 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 αποθέματα των μεταλλευμάτων του φωσφόρου είναι 7000 εκατομμύρια τόνοι με τη μορφή του P_2O_5 , από τα οποία 40 εκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο για την παραγωγή λιπασμάτων και την ανθρώπινη κατανάλωση (Florida Institute of Phosphate Research, 2005).

Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται η παγκόσμια παραγωγή και ζήτηση των ορυκτών του φωσφόρου για το έτος 2010.



Σχήμα 2: Παγκόσμια παραγωγή και ζήτηση ορυκτού φωσφόρου, (Fertecon, PotashCorp, 2010)

Προβλέπεται ότι η ζήτηση του φωσφόρου θα αυξάνεται με ρυθμό 1,5% ετησίως. Οι Shu et al. (2006) αναφέρουν ότι όλα τα αποθεματικά των φωσφορικών μεταλλευμάτων θα εξαντληθούν μέχρι το έτος 2090 με βάση την αυξητική τάση χρησιμοποίησης του 1,5%. Αντιθέτως, τα παρόντα εξορυσσόμενα αποθέματα των μεταλλευμάτων 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).

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. Ακόμη, 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 (Κόκκα, 2015).

Η ανάκτηση του φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να ξεπεραστεί αυτή η κατάσταση. Ωστόσο, η έρευνα είναι σε εξέλιξη για την ανάκτηση του φωσφόρου από τα λύματα, καθώς 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.

2.3 Στρουβίτης

2.3.1 Φυσικά & Χημικά Χαρακτηριστικά Στρουβίτη

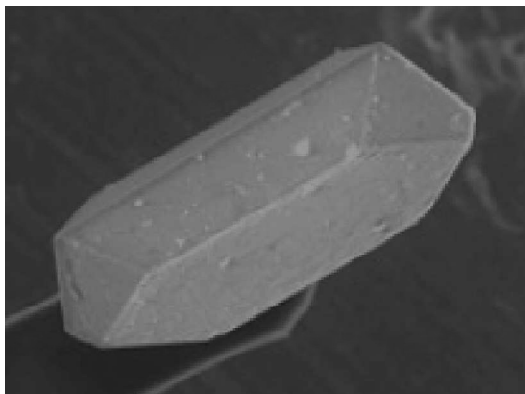
Ο στρουβίτης ή αλλιώς MAP ανακαλύφθηκε το 1846 και πήρε το όνομά του από τον Χάινριχ Κριστόφ Γκότφριντ Στρούβε (1722-1851) της ρωσικής διπλωματικής υπηρεσίας, ο οποίος διατελούσε πρόξενος στο Αμβούργο της Γερμανίας. Ο στρουβίτης είναι ένα ορθοφωσφορικό άλας, που περιέχει μαγνήσιο, αμμώνιο και φωσφορικά ιόντα σε ίσες μοριακές συγκεντρώσεις. Ο γενικός τύπος για τα ορυκτά της ομάδας του στρουβίτη είναι $AMPO_4 \cdot 6H_2O$, όπου το Α αντιστοιχεί σε κάλιο (K) ή αμμωνία (NH_3) και το Μ αντιστοιχεί σε μαγνήσιο (Mg), κοβάλτιο (Co), ή Νικέλιο (Ni) (Bassett & Bedwell, 1933). Ο στρουβίτης σε μορφή εξαένυδρου εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου κρυσταλλώνεται ως μια ορθορομβική δομή (δηλαδή, ίσια πρίσματα με μια ορθογώνια βάση). Ο Πίνακας 3 συνοψίζει τις κύριες χημικές και φυσικές ιδιότητες των κρυστάλλων στρουβίτη.

Πίνακας 3: Ιδιότητες στρουβίτη

Φύση	Ορυκτό Άλας
Χημικός Τύπος	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
Χημικό Όνομα	Εξαένυδρο εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο
Όψη	Λευκό λαμπερό κρύσταλλο (Bassett & Bedwell, 1933)
Δομή	Ορθορομβική (spacegroup $Pnn2_1$): κανονικά οκτάεδρα PO_4^{3-} , παραμορφωμένα οκτάεδρα $Mg(H_2O)_6^{2+}$ και NH_4^+ ομάδες ολά μαζί συγκρατημένα με δεσμούς υδρογόνου (Abbona et al. 1979)
Μοριακό Βάρος	$245,43 \text{ g.mol}^{-1}$
Ειδικό Βάρος	$1,711$ ($\rho=1,711 \text{ g.cm}^{-3}$, Borgerding, 1972)
Διαλυτότητα	Χαμηλή στο νερό: $0,018 \text{ g.100ml}^{-1}$ στους 25°C Υψηλή στα οξέα: $0,033 \text{ g.100ml}^{-1}$ στους 25°C σε $0,001 \text{ HCl}$

	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)

Στις δυο εικόνες που παρατίθενται παρακάτω απεικονίζεται ο στρουβίτης:



Dunn et al. (2004)

Εικόνα 2: Στρουβίτης



Le Corre et al. (2007a)

Εικόνα 3: Κρύσταλλοι στρουβίτη

Οι κρύσταλλοι στρουβίτη προκύπτουν αυθόρμητα σε διάφορα βιολογικά μέσα. Για παράδειγμα, έχουν βρεθεί σε σήψη οργανικής ύλης, όπως είναι οι εναποθέσεις γκουανό και η κοπριά αγελάδων, όπου παράγεται μέσω του μικροβιολογικού συνδυασμού των ιόντων από βακτηριακούς μεταβολισμούς με Mg και P που υπάρχουν ήδη στα μέσα (Ben Omar et al. 1994).

Ο στρουβίτης είναι σε μοριακή αναλογία 1:1:1 ακολουθώντας τη γενική εξίσωση (Εξίσωση 1), με $n=0,1$, ή 2:



Η εμφάνιση και η ανάπτυξη των κρυστάλλων του στρουβίτη ακολουθεί δυο χημικά στάδια: την πυρηνογένεση (κρυσταλλική γέννηση) και την κρυσταλλική ανάπτυξη (ανάπτυξη των κρυστάλλων μέχρι την ισορροπία) (Jones, 2002). Το να προβλέψεις ή να ελέγξεις αυτούς τους μηχανισμούς είναι πολύπλοκο, καθώς ελέγχεται από ένα συνδυασμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της κατάστασης των κρυστάλλων των αρχικών ενώσεων, της θερμοδυναμικής ισορροπίας υγρού-στερεού, των φαινομένων μεταφοράς ύλης μεταξύ στερεών και υγρών φάσεων (Jones, 2002; Mullin, 1992), της κινητικής της αντίδρασης (Ohlinger et al. 1999), καθώς και αρκετών φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως το pH του διαλύματος στο οποίο μπορεί να καθιζάνει ο στρουβίτης (Bouropoulos & Koutsoukos, 2000), ο υπερκορεσμός (Doyle et al. 2002), η ενέργεια ανάμιξης (Ohlinger et al. 1999), η θερμοκρασία (Aage et al. 1997) και η παρουσία ξένων ιόντων (Le Corre et al. 2005).

Σύμφωνα με την Εξίσωση 2, η αντίδραση μεταξύ μαγνησίου, αμμωνίου, και φωσφορικών ιόντων προκαλεί την απελευθέρωση των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα προκαλώντας πτώση του pH.

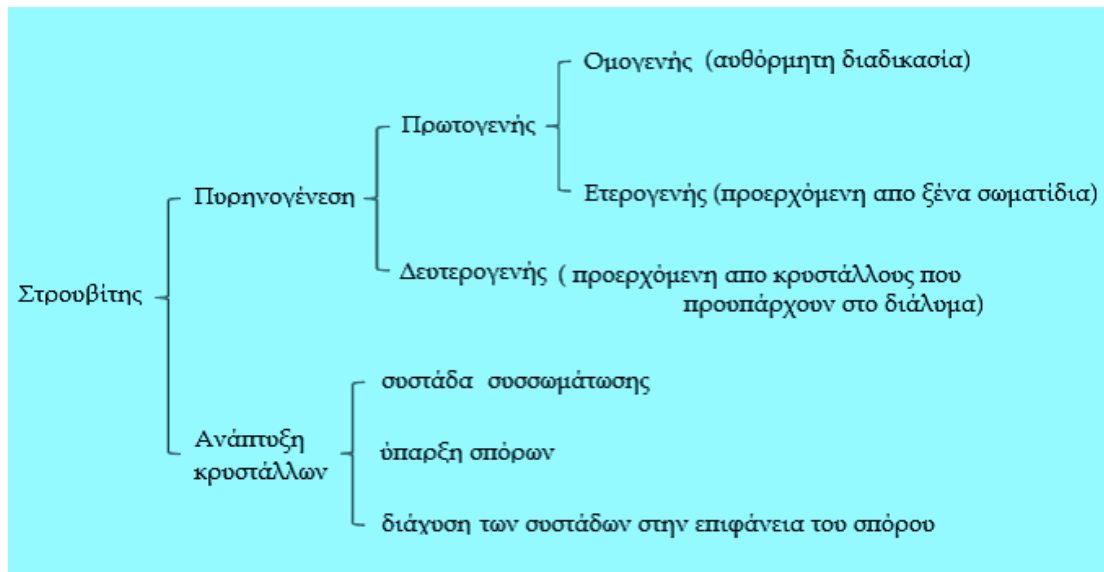
2.3.2 Μηχανισμοί Κρυστάλλωσης Στρουβίτη

Ο σχηματισμός κρυστάλλων είναι μια σύνθετη διαδικασία που οδηγεί στην εμφάνιση μιας στερεής φάσης από τακτικές δομές που ονομάζεται κρύσταλλοι. Παρά την πολυπλοκότητά της, η κρυστάλλωση χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές με στόχο τον διαχωρισμό μιας επιθυμητής στερεάς φάσης.

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

- Η πυρηνογένεση αντιστοιχεί στην κρυσταλλική γέννηση σε ένα υγρό ή ένα αέριο μέσο. Τα ιόντα συνδυάζονται μαζί για να σχηματίσουν έμβρυα κρυστάλλων, τα οποία είναι η πρώτη κατάσταση των κρυστάλλων. Η πυρηνογένεση διέπεται κυρίως από την κινητική της αντίδρασης.
- Η κρυσταλλική ανάπτυξη αντιστοιχεί στην ανάπτυξη των κρυστάλλων μέχρι να επιτευχθεί η ισορροπία. Η κρυσταλλική ανάπτυξη καθορίζει το τελικό μέγεθος των κρυστάλλων, σύμφωνα με την κινητική της κρυστάλλωσης (ρυθμός ανάπτυξης).

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



Σχήμα 3: Εμφάνιση και ανάπτυξη κρυστάλλων στρουβίτη (Liu et al. 2013)

2.3.2.1 Πυρηνογένεση – Κρυσταλλική Γέννηση

2.3.2.1.1 Πυρηνογένεση

Η διαδικασία της πυρηνογένεσης λαμβάνει χώρα σε ένα διάλυμα, όπου τα ιόντα συνδυάζονται για να σχηματίσουν έμβρυα (Mullin, 1992). Υπάρχουν δύο τύποι πυρηνογένεσης:

- Η ομοιογενής πυρηνογένεση, η οποία προκαλεί την αυθόρμητη εμφάνιση των κρυστάλλων σε εξαιρετικά καθαρό ή εξαιρετικά υπερκορεσμένο διάλυμα,
- Η ετερογενής πυρηνογένεση, όπου ο σχηματισμός των κρυστάλλων προκαλείται λόγω της παρουσία ξένων σωματιδίων ή ακαθαρσιών, τα οποία λειτουργούν ως υποστρώματα.

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε προσμίξεις των υγρών αποβλήτων, ο σχηματισμός του κρυστάλλου του στρουβίτη πιθανόν να είναι μια ετερογενής διαδικασία πυρηνογένεσης. Η δευτερογενής πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα λόγω της ύπαρξης μητρικών κρυστάλλων. Στη διαδικασία αυτή εμφανίζονται μικρο-κρύσταλλοι που έχουν προέλθει από την αλληλεπίδραση των γονέων κρυστάλλων με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Μεγάλη σημασία έχει η καταλυτική δράση των

μητρικών κρυστάλλων στη διαδικασία της πυρηνογένεσης, που προκαλεί τοπική διακύμανση υπερκορεσμού. Ο χρόνος επαγωγής είναι ο χρόνος που χρειάζεται για την κρυσταλλική πυρηνογένεση και ο οποίος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως το pH, η ανάμιξη, ο υπερκορεσμός και η παρουσία ξένων ιόντων (Kabdasli et al.2006).

2.3.2.1.2 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.

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 αγγίζουν 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.

Παρότι, 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 τους, οι οποίοι είναι απαραίτητες παράμετροι για τη διαδικασία της ανάκτησης του στρουβίτη.

2.3.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του στρουβίτη

Η πρόβλεψη και ο έλεγχος της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων γίνονται όλο και περισσότερο πολύπλοκοι, καθώς εξαρτώνται από έναν συνδυασμό παραγόντων, όπως οι αρχικές καταστάσεις των κρυσταλλικών ενώσεων, φαινόμενα μεταφοράς ύλης μεταξύ στερεών και υγρών φάσεων, η θερμοδυναμική και η κινητική των αντιδράσεων, καθώς επίσης αρκετές φυσικοχημικές παράμετροι, συμπεριλαμβανομένου του pH, του επιπέδου υπερκορεσμού Ω , της ενέργειας ανάμιξης, της θερμοκρασίας και της παρουσίας ξένων ιόντων στο διάλυμα που καταβυθίζονται.

2.3.3.1 pH

Το pH στο οποίο μπορεί να καταβυθιστεί ο στρουβίτης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, καθώς συνδέεται με την έννοια της διαλυτότητας και του υπερκορεσμού. Στη συνέχεια, μπορεί να ελέγχει τον ρυθμό της καταβύθισης και, όπως είδαμε προηγουμένως, την περίοδο επαγωγής. Στην Ε.Ε.Λ, η κλιμάκωση του στρουβίτη συμβαίνει εν μέρει εξαιτίας της αύξησης του pH ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης του CO_2 ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{OH}^-$) (Neethling & Benisch, 2004). Αρκετοί συγγραφείς έχουν μελετήσει τις επιδράσεις του pH στην κρυστάλλωση του στρουβίτη. Για παράδειγμα, ο Borgerding (1972) ανέφερε ότι η διαλυτότητα του στρουβίτη θα μπορούσε να μειωθεί από περίπου $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ σε λιγότερο από $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ για αύξηση του pH από 5 έως 7,5, ενώ οι Buchanan et al. (1994) προσδιόρισαν ότι η ελάχιστη διαλυτότητα για τον στρουβίτη είναι $\text{pH} = 9$.

Επιπλέον, οι Booker et al. (1999) και Stratful et al. (2001) πρότειναν ένα συγκεκριμένο εύρος pH, όπου ο ρυθμός καταβύθισης του στρουβίτη είναι ο βέλτιστος. Με ανάλυση, η μοριακή απομάκρυνση του NH_4^+ , Mg^{2+} , και PO_4^{3-} από τη

διαδικασία κρυστάλλωσης του στρουβίτη από τα αρχικά διαλύματα με μία ισομοριακή ποσότητα και των δύο N και P, και μία περίσσεια περίπου 7% σε Mg, οι Bouropoulos και Koutsoukos(2000) παρατήρησαν ότι η απομάκρυνση των διαφόρων ειδών ήταν μέγιστη εντός της περιοχής pH 8,5 έως περίπου 9,5. Σύμφωνα με την Εξίσωση 1, καθώς ο στρουβίτης καταβυθίζεται, δίνει το έναυσμα για μια απελευθέρωση πρωτονίων στο διάλυμα, μειώνοντας έτσι το pH. Το ποσοστό της μείωσης του pH εκφράζει την ταχύτητα με την οποία τα σωματίδια του στρουβίτη διαμορφώνονται και μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα των κρυστάλλων που σχηματίζονται. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της πυρήνωσης στρουβίτη (Bouropoulos&Koutsoukos, 2000; Kabdaslietal. 2004; Le Korreetal.2005). Η τιμή του pH του διαλύματος είναι επίσης σημαντική, υπό την έννοια ότι προκαλεί τον μετασχηματισμό των ιόντων NH_4^+ σε αέρια αμμωνία, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση του αζώτου και επηρεάζοντας τη μοριακή αναλογία $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ (ελάχιστη τιμή 1:1:1), απαραίτητη για το σχηματισμό στρουβίτη. Η τιμή του pH σε ένα διάλυμα επηρεάζει επίσης το ποσοστό αύξησης των κρυστάλλων στρουβίτη.

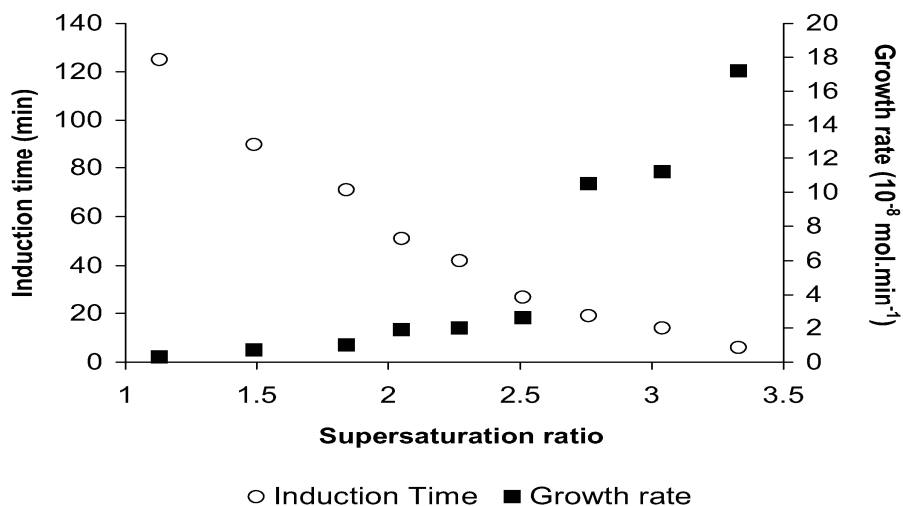
Οι Ohlingeretal. (1999) έδειξαν ότι η συσσώρευση του στρουβίτη σε πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα που ήρθαν σε επαφή με το υπερκείμενο της ιλύος της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από το pH. Μια αύξηση του pH προκαλεί αύξηση του υπερκορεσμού και μία προκύπτουσα αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης. Αυτό έδειξε ότι είναι υπεύθυνο για το 30% της διαφοράς του ρυθμού ανάπτυξης μεταξύ της περιοχής μηδενικής ανάμιξης (δηλαδή, η ζώνη στην οποία ηρεμεί ένα στερεό σε μια δεξαμενή αποθήκευσης, SSB) και της περιοχής μέτριας ανάμιξης (δηλαδή, κοντά στη διάταξη αερισμού του SSB), και για το 9% του ρυθμού ανάπτυξης μεταξύ των περιοχών μέτριας και υψηλής ανάμιξης (δηλαδή, στη ζώνη “πιτσιλίσματος” στη διάταξη αερισμού του SSB). Τέλος, το pH μπορεί να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά των κρυστάλλων του στρουβίτη.

Οι Matynia et al.(2006) έδειξαν ότι η αύξηση του pH από 8 μέχρι 11 θα μπορούσε να μειώσει πέντε φορές το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων στρουβίτη που σχηματίστηκαν σε συνθετικά διαλύματα ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / MgCl_2 / NaOH). Οι Le Correet al. (2007b) έχουν επίσης δείξει ότι το pH ήταν υπεύθυνο για την αλλαγή στοζ-δυναμικό του στρουβίτη, το οποίο επηρεάζει τις συσσωματικές ιδιότητές του.

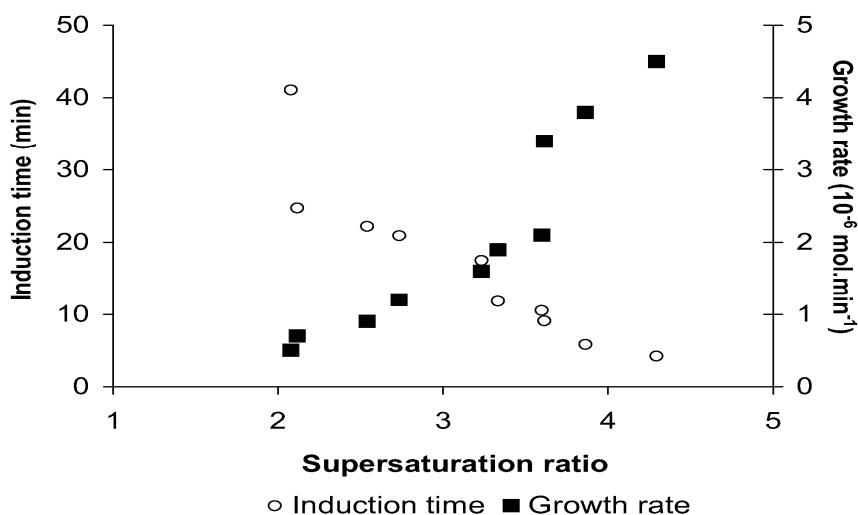
Ανέφεραν, επίσης, ότι σε συνθετικά διαλύματα ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / MgCl_2 / NaOH) σε ένα pH 10,5, μια διαφορετική φάση, $\text{Mg}_3\text{PO}_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, μπορεί να είναι σταθερή αντί για τον στρουβίτη. Το $\text{Mg}_3\text{PO}_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, συνήθως καθιζάνει σε pH 9 και πάνω, και ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να παρέμβειμε καταβύθιση στρουβίτη (Tunay et al.1997).

2.3.3.2 Αναλογία Υπερκορεσμού

Σε ένα σταθερό pH, το επίπεδο υπερκορεσμού του διαλύματος επηρεάζει τη διαδικασία της κρυστάλλωσης από πλευράς χρόνου επαγωγής και επηρεάζει το ρυθμό με τον οποίο οι κρύσταλλοι στρουβίτη παράγονται. Οι Bouropoulos και Koutsoukos(2000) απέδειξαν ότι, σε ένα σταθερό pH 8,5, η αυθόρμητα καταβύθιση του στρουβίτη εξαρτάται από το διάλυμα κατακρήμνισης, ενώ ο ρυθμός αύξησης του στρουβίτη ακολουθεί ένα νόμο της δυναμικής, $R_p = k_p \cdot \sigma^n$, όπου σ είναι ο σχετικός υπερκορεσμός ($\sigma = \Omega^{1/3} - 1$), n είναι η φαινομενική τάξη της αντίδρασης, και k_p η σταθερά της καταβύθισης. Έδειξαν ότι μια αύξηση της τιμής του Ω από 1,13 μέχρι 3,33 μείωσε κατά περίπου 20 φορές το χρόνο επαγωγής και αύξησε περισσότερο από 55 φορές τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων (Σχήμα 4).



Adapted from Bouropoulos and Koutsoukos (2000)



Adapted from Kofina and Koutsoukos (2005)

Σχήμα 4: Επίδραση της αναλογίας υπερκορεσμού στον χρόνο επαγωγής και στον ρυθμό αύξησης του στρουβίτη σε pH 8,50, 25°C.

Κάνοντας χρήση των ίδιων μεθόδων αλλά ενός διαφορετικού διαλύτη (δηλαδή, συνθετικό νερό το οποίο αποτελείται από γλυκόζη, NaHCO_3 , NaCl , NaNO_2 , και Na_2SO_4 , αντί απιονισμένου νερού), οι Kofina και Koutsoukos (2005) επιβεβαίωσαν αυτά τα αποτελέσματα, αποδεικνύοντας μια υψηλής τάξης εξάρτηση της διαδικασίας κρυστάλλωσης του στρουβίτη πάνω από το φάσμα υπερκορεσμού (2,07 μέχρι 4,29), ενδεικτικό των μηχανισμών διάχυσης της επιφάνειας. Ωστόσο, όπως

αποδεικνύεται στο Σχήμα 4, οι ρυθμοί ανάπτυξης σε αυτή την περιοχή υπερκορεσμού ήταν υψηλότεροι και ο χρόνος επαγωγής μικρότερος συγκριτικά με τα επίπεδα υπερκορεσμού που μετρήθηκαν από τους Bourouroulos και Koutsoukos(2000). Αυτό έδειξε μια επιρροή από τη φύση του διαλύματος στην οποία καταβυθίζεται ο στρουβίτης, καθώς οι Kofina και Koutsoukos(2005) κατακρημνίζουν τον στρουβίτη με την ανάμιξη $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ και $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ διαλυμάτων σε συνθετικό νερό που αποτελείται από γλυκόζη, NaHCO_3 , NaCl και NaNO_3 , ενώ οι Bourouroulos και Koutsoukos(2000) αναμιγνύουν τα διαλύματα $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ αραιώνοντάς τα σε απιονισμένο νερό. Οι Doyle et al. (2002) εξέτασαν την εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης του στρουβίτη σε επίπεδο υπερκορεσμού κύριων προϊόντων που προέρχονται από τους χωνευτές ιλύος. Η συσσώρευση του στρουβίτη σε πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα κατά τη διάρκεια των 40 ωρών (Πίνακας 4) έδειξαν ότι σε σταθερό επίπεδο υπερκορεσμού, ο ρυθμός αύξησης φτάνει έως και επτά φορές την αρχική του τιμή, από 8 ώρες έως 40 ώρες καθίζησης.

Πίνακας 4: Ποσοστά εναπόθεσης στρουβίτη σε πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα βυθισμένες σε κύρια προϊόντα.

<i>Scaling rate ($\text{gm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)</i>			
<i>Ω</i>	<i>0-8 h</i>	<i>16-24 h</i>	<i>32-40 h</i>
1,7	0,4	2,6	2,8
2,2	1,2	1,9	3,8
5,3	1,2	3,9	5,4

2.3.3.3 Θερμοκρασία

Παρά το γεγονός ότι η θερμοκρασία έχει μικρότερο αντίκτυπο στην κατακρήμνιση του στρουβίτη σε σχέση με άλλες παραμέτρους, όπως το pH και ο υπερκορεσμός (Durrant et al. 1999), μπορεί να επηρεάσει τη διαλυτότητα του στρουβίτη και τη μορφολογία των κρυστάλλων. Οι Aage et al. (1997) και Burns και Finlayson (1982) απέδειξαν την επίδραση της θερμοκρασίας στο γινόμενο διαλυτότητας του στρουβίτη (Σχήμα 2). Το γινόμενο διαλυτότητας του στρουβίτη, που προσδιορίζεται με τη ραδιοχημική μέθοδο, αυξήθηκε από $0,3 \cdot 10^{-14}$ μέχρι $3,73 \cdot 10^{-14}$ μεταξύ των 10°C και των 50°C στη μελέτη των Aage et al. (1997).

Οι Burns και Finlayson (1982) παρατήρησαν μια παρόμοια τάση με χρήση του pH και των μετρούμενων συγκεντρώσεων, αλλά εδώ η αύξηση της διαλυτότητας ήταν από $0,7 \cdot 10^{-14}$ μέχρι $1,45 \cdot 10^{-14}$ στους 25°C και στους 45°C , αντίστοιχα. Καθώς, το γινόμενο διαλυτότητας είναι συνδεδεμένο με την κατάσταση υπερκορεσμού του διαλύματος στο οποίο μπορεί να προκύψουν οι κρύσταλλοι, η καταβύθιση του στρουβίτη είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, γιατί το εύρος θερμοκρασίας μεταξύ των 25°C και των 35°C συνήθως χρησιμοποιείται από τους συγγραφείς για να μελετήσουν την καταβύθιση του στρουβίτη, είτε από συνθετικά διαλύματα ή από πραγματικά υγρά αναερόβιας χώνευσης.

Η θερμοκρασία είναι επίσης γνωστό ότι επηρεάζει την κρυσταλλική ανάπτυξη, καθώς επηρεάζει τα σχετικά ποσοστά με τη διάχυση και τη επιφανειακή ολοκλήρωση. Οι υψηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης οδηγούν συνήθως σε αυξήσεις ελεγχόμενης διάχυσης, ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες σε αυξήσεις ελεγχόμενης επιφανειακής ολοκλήρωσης (Jones, 2002). Εξάλλου, ο ρυθμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης συχνά αυξάνει σε υψηλή θερμοκρασία και μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος και το σχήμα του κρυστάλλου. Οι Boistelle et al. (1983) παρατήρησαν αποτελεσματικά μια αλλαγή μεταξύ των κρυστάλλων στρουβίτη που λαμβάνονται σε 25°C σε σχέση με τους κρυστάλλους που λαμβάνονταν σε 37°C . Ενώ στους 25°C οι κρύσταλλοι στρουβίτη βρέθηκαν "ορθογώνιοι και πρισματικοί", στους 37°C ήταν κυρίως "τετράγωνοι και πλατείς". Αυτό επιβεβαιώθηκε

αργότερα από τους Babic-Ivancic et al. (2002), οι οποίοι εξήγησαν ότι για το ίδιο εύρος συγκεντρώσεων, οι κρύσταλλοι στρουβίτη είχαν μια μορφή, η οποία διακλαδίζεται σε δυο μέρη όταν αναπτύσσονται σε μια ευρύτερη ζώνη των 37°C από όσων 25°C. Απέφεραν, επίσης, ότι για τις υψηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου, μία υψηλή θερμοκρασία θα μπορούσε να επηρεάσει τη φύση του κρυστάλλου που σχηματίζεται, όπως ο στρουβίτης που μετατρέπεται σε newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) από ότι σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

2.3.3.4 Ενέργεια Ανάμιξης ή Ανάδευση

Η ενέργεια ανάμιξης (ή ανάδευση) μπορεί επίσης να επηρεάσει την κατακρήμνιση του στρουβίτη. Σε περιοχές με υψηλό στροβιλισμό, η απελευθέρωση του CO_2 μπορεί να προκαλέσει μια αύξηση του pH στο διάλυμα, ευνοώντας έτσι την εμφάνιση των κρυστάλλων του στρουβίτη. Για σταθερές θερμοδυναμικές συνθήκες, οι Ohlinger et al. (1999) έδειξαν ότι η διαφορετική ενέργεια ανάμιξης μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων του στρουβίτη, όπως σε περιοχές με χαμηλή ανάδευση, όπου ο στρουβίτης κατακρημνιζόταν σε κρύσταλλους που ήταν περισσότερο επιμήκεις από ότι σε περιοχές με υψηλή ταχύτητα ανάμιξης υποδηλώνοντας περιορισμό της ανάπτυξης του στρουβίτη κατά τη μεταφορά. Τα χαμηλότερα ποσοστά ανάπτυξης ($1,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) παρατηρήθηκαν σε ζώνη ηρεμίας της διαδικασίας όπου ο στρουβίτης κατακρημνίζεται, ενώ τα υψηλότερα ποσοστά ($22,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) ήταν πάντοτε σε περιβάλλοντα υψηλής ανάμιξης. Σε αντιδραστήρες κρυστάλλωσης του στρουβίτη, η ενέργεια ανάμιξης είναι γνωστό ότι επηρεάζει το μέγεθος των κρυστάλλων που σχηματίζονται. Πράγματι, οι υψηλές ταχύτητες ανάμιξης μπορούν να επιταχύνουν τον ρυθμό πυρήνωσης και ως εκ τούτου να περιορίσουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων, ενώ είναι επίσης γνωστό ότι αυξάνουν τη θραύση των κρυστάλλων (Durrant et al. 1999).

2.3.3.5 Παρουσία Ξένων Ιόντων

Οι προσμίξεις σε ένα διάλυμα επηρεάζουν τα ποσοστά αύξησης των κρυσταλλικών ενώσεων που οφείλονται σε αποκλεισμό των σημείων, όπου θα μπορούσαν να σχηματιστούν κρύσταλλοι, αναστέλλοντας έτσι την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων (Jones, 2002). Αν και λίγοι συγγραφείς έχουν μελετήσει την επίδραση των ξένων ιόντων στη διαδικασία κρυστάλλωσης του στρουβίτη, η παρουσία ιόντων ασβεστίου ή ανθρακικών αλάτων επηρεάζει αρνητικά τον ρυθμό ανάπτυξης και μπορεί να επιμηκύνει τον χρόνο επαγωγής που προηγείται της πρώτης εμφάνισης των κρυστάλλων (Koutsoukos et al. 2003). Σε υγρά λύσεις, όπου τα επίπεδα του ασβεστίου μπορεί να είναι σχετικά υψηλά (Πίνακας 4), τα ιόντα ασβεστίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν με φωσφορικά ή ανθρακικά ιόντα για τον σχηματισμό φωσφορικού ασβεστίου (συνήθως ως υδροξυαπατίτη) ή ανθρακικά άλατα ασβεστίου (συνήθως ασβεστίτη) σύμφωνα με τις Εξισώσεις 3 και 4 (LeCorre et al. 2005).



Οι LeCorre et al. (2005) απέδειξαν ότι για μοριακές αναλογίες Mg:Ca 1:1 και παραπάνω, ο σχηματισμός στρουβίτη ήταν περιορισμένος και ότι ακόμη αναστελλόταν από τον σχηματισμό άμορφου φωσφορικού ασβεστίου. Ο Kabdasli et al. (2006a) έδειξε επίσης ότι η παρουσία του νατρίου, ασβεστίου, θειικών και ανθρακικών-διττανθρακικών ιόντων είχε αντίκτυπο είτε στο χρόνο επαγωγής ή στην κρυσταλλική μορφολογία και τα μεγέθη του στρουβίτη. Για τις ίδιες αναλογίες υπερκορεσμού, μια αύξηση των συγκεντρώσεων θειικών από 12,5 mM έως 25 mM αύξησε το χρόνο επαγωγής από 1 min σε 59 min. Οι Le Corre et al. (2005) απέδειξαν ότι για μοριακές αναλογίες Mg:Ca 1:1 και μεγαλύτερες, ο σχηματισμός στρουβίτη ήταν περιορισμένος ενώ ακόμη μπορεί να ανασταλεί από τον σχηματισμό άμορφου φωσφορικού ασβεστίου. Οι Kabdasli et al. (2006a)

έδειξαν ότι η παρουσία του νατρίου, ασβεστίου, θεικών και ανθρακικών-διττανθρακικών ιόντων είχαν αντίκτυπο είτε στον χρόνο επαγωγής ή στην κρυσταλλική μορφολογία και τα μεγέθη του στρουβίτη. Οι συγκεντρώσεις σε θειικά από 12,5 mM έως 25 mM αύξησαν το διάστημα επαγωγής από 1 λεπτό και 59 δευτερόλεπτα έως 4 λεπτά και 25 δευτερόλεπτα.

Πίνακας 5: Μέσες συγκεντρώσεις μαγνησίου και ασβεστίου σε υγρά ιλύος διαφορετικών ΕΕΛ στο Ηνωμένο Βασίλειο

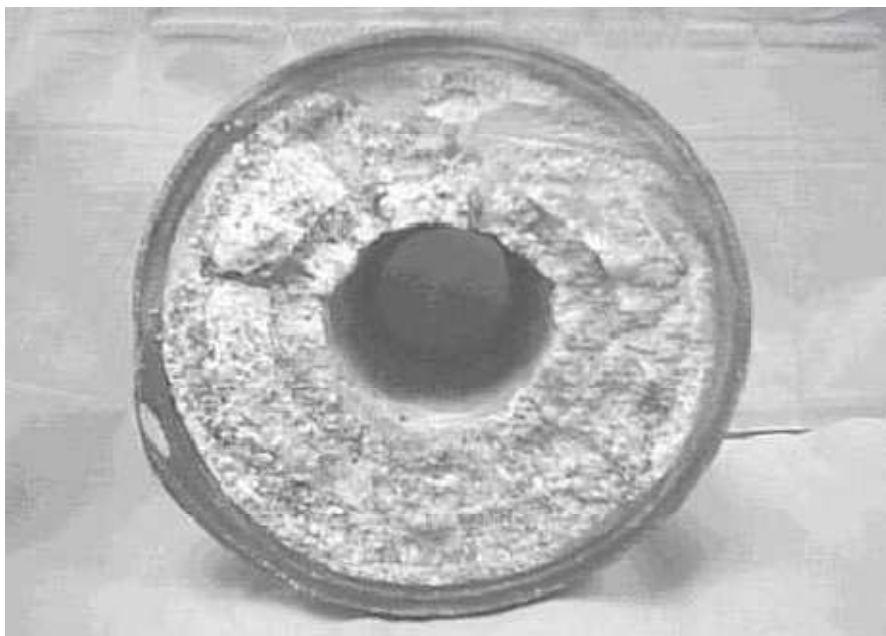
	Μαγνήσιο (mg.L^{-1})	Ασβέστιο (mg.L^{-1})	Μοριακή Αναλογία Mg:Ca
Barston	46	257	1:3,4
Coleshill	19	94	1:3
Mansfield	52	123	1:1,4
Milcote	34	165	1:3
Owestry	31	185	1:3,6
Spernal	53	321	1:3,7
Wanlip	41	188	1:2,8

2.3.4 Εναπόθεση στρουβίτη σε βιομηχανικές μονάδες (scaleformation)

Οστρουβίτης σχηματίζει μια σκληρή κρυσταλλική εναπόθεση, όταν η μοριακή αναλογία, $Mg:NH_4:PO_4$ είναι μεγαλύτερη από 1:1:1. Ο στρουβίτης είναι πιο πιθανό να σχηματιστεί σε περιοχές με αυξημένη ανάδευση (περιοχές με υψηλό στροβιλισμό), καθώς η διαλυτότητά του μειώνεται με το pH και ο σχηματισμός του συνδέεται συχνά με αναερόβιες και μετά τη χώνευση διαδικασίες. Ο στρουβίτης σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων αναγνωρίστηκε ήδη από το 1939. Στη μελέτη τους σχετικά με το σύστημα της χώνευσης, οι Rawn et al. (1937) ανέφεραν το περιστατικό μιας «κρούστας από κρυσταλλικό υλικό» σε περιοχές ενός σωλήνα, που ήταν για τη μεταφορά υπερκείμενων υγρών και το προσδιόρισαν ως μαγνήσιο, αμμώνιο φωσφορικό άλας με αναλογία καθαρότητας 96%. Τα προβλήματα με το σχηματισμό του στρουβίτη χρονολογούνται πίσω στη δεκαετία του 1960, όταν αυτό παρατηρήθηκε στη μονάδα επεξεργασίας Hyregion, του Λος Άντζελες, όπου η διάμετρος του αγωγού της χωνεμένης ιλύος είχε μειωθεί από 12 σε 6 ίντσες.

Ο στρουβίτης ως μια πηγή εναποθέσεων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, στη συνέχεια επιβεβαιώθηκε από τον Borgerding (1972), ο οποίος τον προσδιόρισε στα τοιχώματα ενός αναερόβιου συστήματος χώνευσης στη μονάδα επεξεργασίας Hyregion στο Λος Άντζελες το 1963. Οι χειριστές της εγκατάστασης παρατήρησαν εναποθέσεις κρυστάλλων στο κάτω μέρος των σχαρών χώνευσης. Αυτό το πρόβλημα εναπόθεσης για πρώτη φορά θεωρείται ότι αντιμετωπίστηκε με επιτυχία, καθώς διαλύθηκε η εναπόθεση του στρουβίτη με μια όξινη διεργασία. Δυστυχώς, αυτό επανεμφανίστηκε λίγα χρόνια αργότερα (για την ακρίβεια 5 χρόνια μετά), και μείωσε σημαντικά τη διάμετρο των σωλήνων στην ίδια διεργασία, με αποτέλεσμα η φυσική ροή μέσω βαρύτητας της χωνεμένης ιλύος να μειωθεί τόσο, ώστε να χρειάζεται άντληση. Ο σχηματισμός στρουβίτη έχει επηρεάσει τόσο εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, όσο και εγκαταστάσεις επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις). Από τότε, ο στρουβίτης ως ένας παράγοντας εναπόθεσης ήταν το θέμα αρκετών μελετών (Doyle et al. 2002; Mohajit et al. 1989; Snoeyink & Jenkins, 1980), αλλά οι περισσότεροι συγγραφείς έχουν θεωρήσει τον στρουβίτη

περισσότερο ως ένα πρόβλημα για εξάλειψη, παρά ένα προϊόν οικονομικού ενδιαφέροντος.



Εικόνα 4: Μείωση διαμέτρου σωλήνα από συσσώρευση στρουβίτη

Ως αποτέλεσμα της πτώσης του pH, η αυθόρμητη καταβύθιση του στρουβίτη προκύπτει πάντοτε σε συγκεκριμένες περιοχές της Ε.Ε.Λ (Ohlinger et al. 1999). Όπως η διαλυτότητα του στρουβίτη μειώνεται, όταν αυξάνει το pH, ενώ αυξάνει με τη συγκέντρωση φωσφορικών αλάτων, οι περισσότερες επικαθήσεις του στρουβίτη έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές με υψηλή αστάθεια (δηλαδή κάθετους σωλήνες PVD, βαλβίδες, έλικες, αντλίες) και σε τμήματα των διαδικασιών επεξεργασίας ιλύος, όπου οι συγκεντρώσεις φωσφορικών αλάτων είναι οι υψηλότερες (δηλαδή, σε χωνευμένη ιλύ και σε αγωγούς προϊόντων ιλύος).

Πίνακας 6: Οι θέσεις εναπόθεσης του στρουβίτη και οι σχετικές ζημιές που προκλήθηκαν

Αναφορά	Θέση Εναπόθεσης	Αποτελέσματα	Είδος Εγκατάστασης
Rawn et al. (1937)	Διαδικασία χώνευσης ιλύος: Σωλήνες που μεταφέρουν υπερκείμενα υγρά	Συσσώρευση σε ορισμένα μέρη σε πάχος μιας ίντσας (~ 2,5cm)	WWTP (USA)
Borgerding (1972)	Διαδικασία ενεργού/χωνεμένης ιλύος: αντλία με την πλευρά αναρρόφησης σε πλαίσιο διαχωρισμού	Η διάμετρος της πλευράς αναρρόφησης μειώνεται από 310 mm σε 150 mm	Hyperion WWTP (USA)
Booram et al. (1975)	Προϊόντα σε επαφή με υπερκείμενα υγρά: αντλία, πτερωτές, σωλήνες κλπ	-	LWTMP (USA)
Mohajit et al. (1989)	Ασταθείς συσκευές αερισμού, αντλίες ακατέργαστων αποβλήτων, αγωγοί και αγωγοί εκροής	Συσσώρευση από 5,88 έως 14,44 mm σε αεριστήρες; Από 8 έως 28 mm σε σωλήνες που μεταφέρουν λύματα χώνευσης	PWTP (Singapore)
Ohlinger et al. (1998)	Συσσώρευση στα τοιχώματα των σωλήνων από το σύστημα λεκανών υπερκείμενων υγρών ιλύος	Συσσώρευση κατά μήκος 5,6 km σωλήνων	WWTP (USA)
Williams (1999)	Συσσώρευση κρυστάλλων στρουβίτη σε αγωγούς από την εκμετάλλευση της δεξαμενής ιλύος με συσκευές φυγοκέντρησης	Μείωση του διαμετρήματος των σωλήνων από 100 σε 50 mm	WWTP (UK)
Doyle et al. (2000)	Αγωγοί μεταφοράς κεντρικών υγρών	Μείωση της διαμέτρου του αγωγού από 150 σε 60 mm σε 12 εβδομάδες	SDP (UK)
Battistoni et al. (2004)	Αγωγοί μεταφοράς αναερόβιων υπερκείμενων υγρών	Μείωση της διαμέτρου των αγωγών	DFBRP WWTP (Italy)
Neethling and Benisch (2004)	Σωλήνες ροής με έλεγχο των πολυμερών μέσω μετρητών τροφοδοσίας της ροής	Δίμηνη κατασκευή μίας 3" επένδυσης σωλήνες PVC γωνίας 90°	WWTP (USA)

Όπου:

- *WWTP*:WasteWaterTreatmentPlant: Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων
- *LWTMP*:LivestockWasteTreatmentandManagementPlant: Μονάδα Επεξεργασίας και Διαχείρισης Κτηνοτροφικών Αποβλήτων
- *PWTP*: PigWasteTreatmentPlant: Μονάδα Επεξεργασίας Αποβλήτων Χοιροστασίου
- *SDP*: SludgeDestructionPlant: Εγκατάσταση Καταστροφής Ιλύος
- *DFBRP*:DemonstrativeFluidisedBedReactorPlant: Επιδεικτική Εγκατάσταση Αντιδραστήρα Ρευστοστερεάς Κλίνης



Εικόνα 5: Συσσώρευση στρουβίτη σε σωλήνα



Εικόνα 6: Εναπόθεση στρουβίτη σε σωλήνα διήθησης

Η απόφραξη των σωλήνων οδηγεί σε αύξηση του κόστους άντλησης,όταν η διάμετρος του σωλήνα μειώνεται, χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να

απομακρυνθεί η ιλύς. Επίσης, ο χρόνος που απαιτείται για να απομακρυνθεί η ιλύς από το ένα μέρος στο άλλο αυξάνεται, με αποτέλεσμα να μειωθεί η δυναμικότητα της εγκατάστασης. Οι σωληνώσεις με εναποθέσεις καθαρίστηκαν με έκχυση διαλύματος θειϊκού οξέος 10% και αφέθηκαν 24 ώρες χωρίς να λειτουργήσουν για τον εμποτισμό τους με το υγρό (Williams, 1999). Ορισμένες φορές η έκταση της ζημιάς είναι τόσο μεγάλη και η μόνη εφικτή και οικονομική λύση είναι η αντικατάσταση των σωληνώσεων. Στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Sacramento, στην Καλιφόρνια, αντικαταστάθηκαν 5,6 km σωληνώσεων εξαιτίας του σχηματιζόμενου στρουβίτη (Ohlinger et al. 1998). Η αντικατάσταση των σωληνώσεων δεν είναι μόνο δαπανηρή διαδικασία, αλλά είναι και ιδιαίτερα δύσκολη, ιδιαίτερα αν το μεγαλύτερο μέρος των σωληνώσεων είναι υπόγειο. Από τις εναποθέσεις του στρουβίτη όμως δεν επηρεάζονται μόνο οι σωληνώσεις. Οι αντλίες, οι φυγόκεντροι και οι αεριστήρες (Mohajir et al. 1989) και γενικότερα σημεία της εγκατάστασης όπου η ροή είναι περισσότερο έντονη και επίσης επιρρεπής σε δυσλειτουργία από τον σχηματισμό στρουβίτη. Ο Benish και άλλοι αναφέρουν ετήσιο κόστος που σχετίζεται με τις εναποθέσεις στρουβίτη σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων μεσαίου μεγέθους, ύψους 100.000 \$ (Doyle et al. 2002). Οι περισσότερες εγκαταστάσεις οι οποίες έχουν πρόβλημα με το στρουβίτη, ενσωματώνουν ένα χρονοβόρο πρόγραμμα συντήρησης στην κανονική λειτουργία του εργοστασίου.

2.3.5 Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα

Η χρήση του στρουβίτη ως φυτικό λίπασμα προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Murray το 1857 (όπως αναφέρεται από τον Bridger et al. 1962). Ο στρουβίτης ως λίπασμα είναι απλό να παραχθεί, καθαρό και εύκολο στη χρήση, καθώς είναι συμπαγές, κοκκώδες, μη λασπώδες και άοσμο (Bouropoulos and Koutsoukos, 2000). Εκτός από καλλιέργειες, ο στρουβίτης χρησιμοποιήθηκε ως λίπασμα για φυτά σε γλάστρες, οπωρώνες, καθώς και σε διακοσμητικά φυτά. Ως λίπασμα, η περιεκτικότητα του αζώτου (N), του πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5), του οξειδίου του καλίου (K_2O) και του μαγνησίου (Mg) σε καθαρό στρουβίτη είναι 5.7:29.0:16.4 αντίστοιχα (Westerman, 2009). Η περιεκτικότητα του στρουβίτη σε φώσφορο (P) γενικά παραμένει μεταξύ

11-26% (JohnstonandRichards, 2003) ανάλογα με την προέλευση και τη μέθοδο παραγωγής, εκ των οποίων το 1-2% είναι υδατοδιαλυτό και το υπόλοιπο είναι διαλυτό στο οξύ (Bridgeretal. 1962). Ο στρουβίτης, ίσως, κατασκευάστηκε για πρώτη φορά εμπορικά με την εμπορική ονομασία MagAmp, ένα λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης, χρησιμοποιώντας μια κατοχυρωμένη διαδικασία παρασκευής από την WRGrace&Co., ΗΠΑ (Pengetal.1979). Κατασκευάστηκε με προσθήκη οξειδίου του μαγνησίουMgO ή υδροξειδίου του μαγνησίουMg(OH)₂ προς φωσφορικό μονοαμμώνιο. Ωστόσο, το υψηλό κόστος παραγωγής του περιόρισετην εφαρμογή του σε καλλιέργειες υψηλών αποδόσεων (Pengetal. 1979).

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του στρουβίτη ως λίπασμα είναι ο βραδύς ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνονται τα θρεπτικά συστατικά. Ο στρουβίτης είναι ελάχιστα διαλυτός σε νερό με διαλυτότητα 0,02g/100ml νερού στους 0°C, με αποτέλεσμα η αφομοίωσή του από το έδαφος να πραγματοποιείται με βραδύτερο ρυθμό (LiandZhao, 2002, Negreaetal. 2010).

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 τη 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 σε σχέση με 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 χλοοτάπητες, δενδρύλλια, καλλωπιστικά φυτά, λαχανικά, λουλούδια και γκαζόν κήπου και θεωρήθηκε ως ένα

εξαιρετικό λίπασμα. Επιπλέον, ο στρουβίτης θα μπορούσε να είναι μια εναλλακτική λύση λιπάσματος για ειδικές καλλιέργειες που χρειάζονται μαγνήσιο, όπως τα ζαχαρότευτλα. 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).

Ακόμη, 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 ως μια πιο συμφέρουσα λύση σε σχέση με τα υδατοδιαλυτά λιπάσματα. Τα εξαιρετικά υδατοδιαλυτά 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 έκλυσης και απελευθερώνει αργά τα θρεπτικά συστατικά κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου των φυτών.

Είναι αναγκαίο 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 υδατοδιαλυτότητας 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 προκάλεσε μεγαλύτερη ανάπτυξη 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.

Παρά το γεγονός ότι ενδέχεται ο στρουβίτης να περιέχει βαρέα μέταλλα, παρατηρούμε ότι διατηρεί τα επιτρεπτά όρια για τα λιπάσματα. Η προεπεξεργασία με διήθηση μεμβράνης μπορεί να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη μείωση των βαρέων μετάλλων στο στρουβίτη. Η διεργασία της μεμβράνης Donnan μπορεί να αφαιρέσει επιτυχώς μεταλλικά ιόντα από πλούσια φωσφορικάλύματα με τη βοήθεια μιας μεμβράνης Nafion 117 μετά τη διάλυση σε όξινο μέσο (Prakash et al. 2004; Guney et al. 2008).

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.

2.3.6 Οικονομική αξιολόγηση στρουβίτη

Η ανάκτηση του στρουβίτη ως διεργασία απομάκρυνσης φωσφόρου και αζώτου στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ) παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά, οδηγεί σε μείωση των συγκεντρώσεων των θρεπτικών συστατικών (N & P), ενώ μπορεί να αποτρέψει και τα προβλήματα σχηματισμού στρουβίτη σε σωληνώσεις, αντλίες κτλ. Επίσης, μειώνεται και η παραγωγή λυματολάσπης (εξαιτίας της χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου) με αποτέλεσμα να εξοικονομούνται εκτάσεις που απαιτούνται για τη διαχείρισή της. Ακόμη, θεωρείται ως μια από τις εναλλακτικές λύσεις στον τομέα των φωσφορικών/αμμωνιακών λιπασμάτων, καθώς και μια οικονομική πηγή για τις Ε.Ε.Λ. 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 ανάμιξης 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.

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 κοστίζουν 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 τη διαχείριση της ιλύος και την κρυστάλλωση του στρουβίτη θα μπορούσε να φθάσει αντίστοιχα 0,68 €, 6,92 €, και 374 €. Επίσης, οι μη ηθελημένες εναποθέσεις τουστρουβίτη (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/d ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας επεξεργασίας.

2.3.7 Προεπεξεργασίες για τημεγιστοποίηση της κατακρήμνισης του στρουβίτη

Η ανάκτηση τουφωσφόρου από τα απόβλητα μπορεί να περιορίζεται λόγω της σταθεροποίησης με άλλα ιόντα (π.χ. Ca, Fe, Al), ώστε είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε τη δυναμική του φωσφόρου από την άποψη της ειδογένεσης και της κατανομής του μεταξύ διαλυτών και σωματιδιακών μορφών πριν από την ανάκτησή του. Από το υγρό κλάσμα των γεωργικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, μόνο η ανάκτηση για το 40% του συνολικού φωσφόρου θεωρείται ότι είναι δυνατή (Petzet και Cornel, 2011) και έτσι, ένα μεγάλο μέρος του φωσφόρου χάνεται αν το στερεό κλάσμα δεν λαμβάνεται υπόψη στη διαδικασία της ανάκτησης. Επομένως, για να επιτευχθεί η μέγιστη ανάκτηση φωσφόρου, είναι σημαντικό να μετασχηματισθεί ο φώσφορος σε μια διαθέσιμη μορφή απελευθερώνοντάς τον από το στερεό κλάσμα με τη χρήση προεπεξεργασιών. Παρότι, η σκοπιμότητα των προεπεξεργασιών έχει αποδειχθεί πειραματικά, υπάρχει πεδίο εφαρμογής όσον αφορά στη μελέτη των οικονομικών πτυχών των διαδικασιών, προκειμένου να

βελτιστοποιήσουμε την ανάκτηση. Οι προεπεξεργασίες, στοχεύουν στη μείωση επιλεκτικά των επιπτώσεων των μη συμμετεχόντων ιόντων.

2.3.8 Αναερόβια Χώνευση

Η αυθόρμητη εναπόθεση του στρουβίτη σε αναερόβιες συνθήκες χωνεμένης ύλης των λυμάτων οδήγησε στην ιδέα χρήσης της αναερόβιας χώνευσης ως προεπεξεργασία για την ανάκτησή του. Σε σύγκριση με την αχώνευτη κοπριά, η διαθεσιμότητα των N, P και Mg ενισχύεται στην αναερόβια χώνευση της κοπριάς χοίρων, βοοειδών και πουλερικών (Wu et al. 2005; Massey et al. 2007; Marti et al. 2008), λόγω της υδρόλυσης και ανοργανοποίησης των οργανικών θρεπτικών συστατικών (Seadi και Lukehurst, 2012). Έτσι, η αναερόβια χώνευση αυξάνει τις δυνατότητες σχηματισμού του στρουβίτη, όπως υποδεικνύεται από σχετικές μελέτες (Beal et al. 1999; Bhuiyan et al. 2007; Moody et al. 2009; Hidalgo et al. 2015). Η κατακρήμνιση του στρουβίτη από μη επεξεργασμένα απόβλητα χοίρων είχε ως αποτέλεσμα την ανάκτηση του 92% των φωσφορικών αλάτων, ποσοστό που αυξήθηκε σε 98% μετά την προεπεξεργασία από αναερόβια χώνευση (Beal et al. 1999). Οι Moody et al. (2009) ανέφεραν την αύξηση των PO_4^{3-} και Mg κατά 26% και 254% αντίστοιχα, στην αναερόβια χώνευση των λυμάτων των χοίρων σε σύγκριση με αχώνευτα απόβλητα. Όταν αυτοί οι συγγραφείς συνέκριναν την κατακρήμνιση του στρουβίτη από τα χωνεμένα και τα αχώνευτα λύματα των χοίρων, 61% λιγότερο PO_4^{3-} παρέμεινε στη χωνεμένη κοπριά, όπου η απομάκρυνση υπέδειξε μεγαλύτερη κατακρήμνιση στρουβίτη.

2.3.9 Έκπλυση οξέων-βάσεων

Η οξίνιση, με τη χρήση υδροχλωρικού ή θειϊκού οξέος, απελευθερώνει φώσφορο σε ένα διάλυμα, ενισχύοντας έτσι τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου για τον επόμενο σχηματισμό του στρουβίτη. Η οξίνιση προκαλεί πρωτονίωση των φωσφορικών ιόντων από τα δεσμευμένα φωσφορικά άλατα (φωσφορικό Ca/Mg/Fe), η οποία μειώνει το ιοντικό τους γινόμενο κάτω από σταθερές συνθήκες γινομένου διαλυτότητας. Αυτό οδηγεί σε υψηλότερη διαλυτοποίηση του φωσφορικού άλατος στο διάλυμα αυξάνοντας τη διαθεσιμότητά του (Zhang et al. 2010). Η διαθεσιμότητα του φωσφόρου επηρεάζεται από το pH και τη σύνθεση του

υλικού (Stark, 2005). Μειώνοντας την από την ιλύ της αναερόβιας χώνευσης των γαλακτοκομικών προϊόντων σε 3,8, αυξάνεται η διαθεσιμότητα του φωσφόρου κατά 500% (Zhang et al. 2010), ενώ λιγότερο σημαντική πτώση σε pH 4,5 έχει ως αποτέλεσμα το 43-100% του συνολικού φωσφόρου που υπάρχει στην ιλύ των γαλακτοκομικών προϊόντων να καταστεί διαθέσιμο (Shen et al. 2011). Οι Szogi et al. (2008) έδειξαν ότι το 60-80% του συνολικού φωσφόρου στην κοπριά των πουλερικών απελευθερώθηκε από οργανικά δεσμευμένο φώσφορο έπειτα από επεξεργασία με οξύ. Η επεξεργασία με μια βάση για την αύξηση της αλκαλικότητας ενισχύει επίσης τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου, όπως καταδεικνύεται από αύξηση 50-70% του διαθέσιμου φωσφόρου σε αποξηραμένη ιλύ (Stark, 2005). Ωστόσο, η επεξεργασία με οξύ απελευθερώνει επίσης άλλα μεταλλικά ιόντα, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε επιμόλυνση του στρουβίτη που κρυσταλλώνεται (Stark, 2005).

2.3.10 Χρήση ενός χηλικού παράγοντα

Οι χηλικοί παράγοντες (π.χ. αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) και το οξαλικό οξύ), έχουν προταθεί ως μέθοδος προεπεξεργασίας για την ελαχιστοποίηση του ανασταλτικού αποτελέσματος του ασβεστίου στην κατακρήμνιση του στρουβίτη (Zhang et al. 2010). Σε μηχανικά διαχωρισμένα υγρά γαλακτοκομικής κοπριάς, το EDTA απομονώνει το ασβέστιο με σκοπό την καταστολή σχηματισμού των ενώσεων του φωσφορικού ασβεστίου (Shen et al. 2011), με αποτέλεσμα υψηλότερες συγκεντρώσεις διαθέσιμου φωσφόρου. Οι συνδέτες αντιδρούν με CaPO_4 για να σχηματίσουν σύμπλοκα Ca-EDTA, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση των PO_4^{3-} (Zhang et al. 2010). Στη χώνευση της κοπριάς των γαλακτοκομικών προϊόντων, η χρήση του EDTA αυξάνει τον διαθέσιμο φώσφορο έως 93% (Zhang et al. 2012). Επιπλέον, το οξαλικό οξύ οδηγεί σε σχηματισμό οξαλικού ασβεστίου, το οποίο καταβυθίστηκε ως μια λευκή σκόνη μαζί με τον στρουβίτη. Ένας συνδυασμός της επεξεργασίας με μικροκύματα ακολουθούμενη από την προσθήκη οξαλικού οξέος σε κοπριά γαλακτοκομικών προϊόντων είχε ως αποτέλεσμα μια ανάκτηση 95% του συνολικού φωσφόρου ως στρουβίτη, επειδή το 90% του ασβεστίου απομακρύνθηκε από το διάλυμα, ενώ το 90% του Mg δεν απομακρύνθηκε (Zhang et al. 2015). Η

χρήση του EDTA για τη χηλικοποίηση του ασβεστίου και κατά συνέπεια την ενίσχυση για σχηματισμό στρουβίτη, χρειάζεται βελτιστοποίηση. Η περίσσεια EDTA ενδέχεται στη συνέχεια να δεσμεύσει το μαγνήσιο περιορίζοντας έτσι τη διαθεσιμότητα του μαγνησίου, η οποία αποτελεί προϋπόθεση για τον σχηματισμό του στρουβίτη (Zhang et al. 2010). Η βέλτιστη συγκέντρωση του EDTA είναι εκείνη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα το μέγιστο σχηματισμό του συμπλόκου EDTA-Ca χωρίς όμως τη συμπλοκοποίηση του μαγνησίου (Shen et al. 2011). Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου είναι υψηλές σε πολλά απόβλητα γεωργικών εκμεταλλεύσεων, η χρήση των χηλικών παραγόντων είναι ιδιαίτερα ελκυστική, παρότι οι ανησυχίες σχετικά με την περιβαλλοντική τοξικότητά τους και τα έξοδα θα περιορίσουν τη βιωσιμότητα αυτής της προσέγγισης.

2.3.11 Θέρμανση με μικροκύματα

Η ακτινοβολία των μικροκυμάτων έχει προταθεί ως μια μέθοδος επεξεργασίας για την απελευθέρωση σωματιδίων φωσφόρου, με σκοπό να ενισχυθεί η ανάκτηση του στρουβίτη (Liao et al. 2005; Pan et al. 2006; Chan et al. 2007; Qureshi et al. 2008; Lo και Liao, 2011). Η έκταση της απελευθέρωσης του φωσφόρου εξαρτάται από τις μορφές P που υπάρχουν στις πρώτες ύλες (Pan et al. 2006). Ο βαθμός της διαλυτότητας του φωσφόρου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας των μικροκυμάτων και τη διάρκεια της θέρμανσης (Liao et al. 2005) στους 120°C, όπου θεωρείται ότι είναι η βέλτιστη θερμοκρασία για την απελευθέρωση τόσο NH_4^+ και P στην υλύ των λυμάτων (Chan et al. 2007). Οι Pan et al. (2006) έδειξαν ότι είναι εφικτή μια κατά 80% απελευθέρωση του P ακολουθώντας την επεξεργασία με μικροκύματα (170°C) όσον αφορά στην κοπριά των γαλακτοκομικών προϊόντων. Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με μικροκύματα έναντι των συμβατικών επεξεργασιών θέρμανσης περιλαμβάνουν ομοιόμορφη θέρμανση σε όλο το υλικό, ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας διεργασίας και καμία άμεση επαφή μεταξύ της πηγής θέρμανσης και των υλικών (Lo και Liao, 2011). Η προεπεξεργασία με θέρμανση μικροκυμάτων έχει περαιτέρω τροποποιηθεί με ενσωμάτωση της χημικά υποβοηθούμενης χώνευσης με μικροκύματα (Pan et al. 2006; Chan et al. 2007; Qiao et al. 2008; Qureshi et al. 2008). Οι κοινές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι

οξειδωτικά, οξέα και βάσεις. Σε συνδυασμό, μικροκύματα-χημική επεξεργασία είναι πιο αποτελεσματικά σε απελευθέρωση P από την απλή χρήση μικροκυμάτων (Qureshi et al. 2008; Lo και Liao, 2011). Απελευθέρωση του 80% του P παρατηρήθηκε από τους Pan et al. (2006) μετά από χρήση μικροκυμάτων σε ιλύ γαλακτοκομικών προϊόντων, ενώ αυξήθηκε σε 85% όταν το H_2O_2 ενσωματώθηκε στην επεξεργασία. Από την επεξεργασία με μικροκύματα ενισχύεται ο φώσφορος της κοπριάς των γαλακτοκομικών προϊόντων, και έως το 90% του ορθοφωσφορικού άλατος είναι δυνατόν να ανακτηθεί ως στρουβίτης (Qureshi et al. 2008). Η χρήση του H_2O_2 μειώνει την απαιτούμενη θερμοκρασία για τη βέλτιστη απελευθέρωση P και οι ρίζες του υδροξυλίου αντιδρούν με οργανικά σωματίδια P για να απελευθερωθεί P στο διάλυμα (Lo και Liao, 2011). Οι Xiao et al. (2015) πιο πρόσφατα έδειξαν ότι η προεπεξεργασία ενεργού ιλύος σε φούρνο μικροκυμάτων πριν από την αναερόβια ανάδευση για 1 ώρα μεγιστοποιεί την απελευθέρωση φωσφορικού άλατος με απόδοση ανάκτησης 95% με μορφή άμορφου φωσφορικού ασβεστίου και στρουβίτη.

2.3.12 Ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (EBPR)

Η ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου (EBPR) στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων βασίζεται στην ικανότητα της μικροβιακής βιομάζας να απομονώνει P από το περιβάλλον μέσο. Το σύστημα EBPR είναι ενσωματωμένο σε πολλές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων λόγω της χαμηλής λειτουργίας του και του κόστους διαχείρισης, της υψηλής απόδοσης σε απομάκρυνση P στα λύματα (έως 90% του εισρέοντος P), μειώνοντας τον όγκο της ιλύος για το χειρισμό και τους περιορισμούς που συνδέονται με άλλες χημικές στρατηγικές απομάκρυνσης P (Batista και Jeong, 2006). Το EBPR είναι μια όλο και πιο χρησιμοποιούμενη τεχνολογία, όπου οι εναλλαγές σε αναερόβια και αερόβια στάδια έχουν ως αποτέλεσμα τα βακτήρια ιλύος (συσσώρευση πολυφωσφορικών αλάτων στους οργανισμούς) αντίστοιχα, να απελευθερώνουν και να προσλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες σε PO_4^{3-} , ως ένα μέσο αύξησης της απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα λύματα (Batista και Jeong, 2006). Παρότι, η τεχνολογία δεν έχει αναφερθεί ευρέως ως μέθοδος προεπεξεργασίας για την

ενίσχυση της ανάκτησης στρουβίτη, παρόλα αυτά, η αυξημένη δυνατότητα για την ανάκτηση του στρουβίτη προέρχεται από την εισαγωγή του EBPR στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες έρευνες (Munch και Barr, 2001; Britton et al. 2005; Pastor et al. 2008). Αυτό συμβαίνει επειδή η ενσωμάτωση της EBPR οδηγεί στην παραγωγή ιλύος πλούσιας σε φώσφορο με αυξημένο δυναμικό σχηματισμού στρουβίτη μετά την αναερόβια χώνευση. Η συγκέντρωση του P στην ιλύ της EBPR μπορεί να είναι μέχρι 12%, ενώ στη συμβατική ιλύ η συγκέντρωση του φωσφόρου είναι 2-3% (Liao et al. 2005), η οποία επιτρέπει την πιο αποτελεσματική ανάκτηση του στρουβίτη (Britton et al. 2005; Pastor et al. 2008; Shen et al. 2011). Οι ενισχυμένες συγκεντρώσεις PO_4^{3-} σε ιλύ και η ευκολία με την οποία απελευθερώνεται από τη μικροβιακή βιομάζα, αυξάνει το δυναμικό του σχηματισμού στρουβίτη στις εγκαταστάσεις, με την ενσωμάτωση του συστήματος EBPR. Ως εκ τούτου, η διαδικασία EBPR δημιουργεί ροή αποβλήτων κατάλληλη για την ανάκτηση του στρουβίτη. Έχει αναφερθεί ότι 58 έως 94% της ανάκτησης του P είναι δυνατή μέσω σχηματισμού του στρουβίτη από EBPR σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Munch και Barr, 2001; Britton et al. 2005; Marti et al. 2008). Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της ανάκτησης ποικίλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ιλύος (Pastor et al. 2008). Η ανάκτηση είναι λιγότερο αποτελεσματική από απόβλητα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο, καθώς το ασβέστιο περιορίζει τη διαθεσιμότητα του P (Pastor et al. 2008) και ως εκ τούτου, η διαδικασία αυτή δεν θα είναι κατάλληλη για πολλά απόβλητα γεωργικών εκμεταλλεύσεων.

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Γενικά

Τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν σε δυο είδη ιλύος, τα οποία προέρχονται από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της

πόλης των Χανίων. Το πρώτο δείγμα αποτελεί η αερόβια ιλύς, η οποία προέρχεται από την έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης (δευτεροβάθμια ιλύς), ενώ το δεύτερο δείγμα αποτελεί η αναερόβια ιλύς, η οποία προέρχεται από το χωνευτή D και πρόκειται για μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκε το χημικό αντιδραστήριο $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ με σκοπό την προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας ιόντων Mg στο δείγμα.

Η Εξίσωση αντίδρασης (2) για $n=0$ μετασχηματίζεται στην παρακάτω εξίσωση για τον υπολογισμό της απαιτούμενης ποσότητας των ιόντων



Για να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση της ποσότητας των αμμωνιακών ιόντων (NH_4-N) στο δείγμα, υπολογίζεται η ποσότητα του αντιδραστήριου που πρέπει να προστεθεί.

3.2 Εκτέλεση της Πειραματικής Διαδικασίας

3.2.1 Προεπεξεργασία της Ιλύος

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία των δυο δειγμάτων ιλύος που συλλέξαμε από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της πόλης των Χανίων. Για την προεπεξεργασία των δυο αυτών δειγμάτων που στόχευαν στην ανάκτηση ολικού φωσφόρου στα στραγγίδια χρησιμοποιήθηκαν δυο μέθοδοι θέρμανσης:

- Απλή θέρμανση
- Θέρμανση με μικροκύματα.

3.2.1.1 Απλή Θέρμανση

Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100ml προστέθηκαν 50ml από το κάθε δείγμα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε θερμαντική πλάκα της εταιρίας Heidolph, ώστε να θερμανθούν για 5 min στους 90 °C, ενώ ταυτόχρονα αναδεύονταν σταθερά σε 200 rpm. Παρατηρήθηκε ότι στη μέθοδο αυτή δεν ήταν δυνατόν να ρυθμίσουμε τη θερμοκρασία, καθώς η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορούσε να φτάσει το κάθε ένα δείγμα ήταν στους 90 °C. Όμως, ο χρόνος και η δόση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ήταν δυο παράμετροι με τις οποίες έγιναν διάφορες δοκιμές, ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη παράμετρος. Ενώ η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή, δοκιμάστηκαν οι χρόνοι των 5 min και των 15 min, καθώς και η δόση του H_2O_2 (με προσθήκη 1 ml, 2,5 ml και 12,5 ml από διάλυμα 30% w/w). Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών δεν ήταν τα επιθυμητά, καθώς οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων ήταν σχεδόν ίδιες με εκείνες του αρχικού δείγματος πριν την προεπεξεργασία. Για το λόγο αυτό, όλες οι παραπάνω παράμετροι συνδυάστηκαν παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4) 5N. Παρατηρήθηκε ότι το πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4) 5N έδωσε καλύτερα αποτελέσματα.

Επομένως, για τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη, επιλέχθηκε ως βέλτιστη παράμετρος για την απλή θέρμανση, η θέρμανση των δειγμάτων στους 90 °C με 2,5 ml H_2O_2 και σε χρόνο 5 min παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4) 5N.

3.2.1.2 Θέρμανση με μικροκύματα

Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 ml προστέθηκε 50 ml από το κάθε δείγμα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων οικιακής χρήσης της εταιρείας Sanyo, ενώ είχαν καλυφθεί με κάψα πορσελάνης για να μην δημιουργηθούν υδρατμοί, ώστε να θερμανθούν για 2 min στους 90 °C με ισχύ 20 Watt. Στο φούρνο μικροκυμάτων οικιακής χρήσης παρατηρήθηκε ότι οι μόνες παράμετροι με τις οποίες ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν διάφορες δοκιμές ήταν ο χρόνος και η δόση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλότερες σκάλες ισχύος, όπως τα 40 Watt, 60 Watt και 100 Watt, οι ογκομετρικές φιάλες ξεχειλίζουν από τα δείγματα με αποτέλεσμα να χάνεται σημαντική ποσότητα αυτών. Έγιναν δοκιμές για χρόνους 2 min, 4 min και 6 min, αλλά και για δόση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 1ml, 2,5 ml και 5 ml. Τα αποτελέσματα δεν ήταν τα επιθυμητά ύστερα από τις παραπάνω δοκιμές, καθώς οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων ήταν σχεδόν ίδιες με εκείνες των αρχικών δειγμάτων. Για αυτό το λόγο και στη θέρμανση με μικροκύματα έγινε συνδυασμός των παραπάνω παραμέτρων παρουσία πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4) 5N. Παρατηρήθηκε ότι το πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) 5N έδωσε καλύτερα αποτελέσματα.

Επομένως, για τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη, επιλέχθηκε ως βέλτιστη παράμετρος για θέρμανση με μικροκύματα, η θέρμανση των δειγμάτων στους 90 °C σε χρόνο 2 min παρουσία πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4) 5N.

3.2.2 Παραγωγή Στραγγισμάτων

Όπως προαναφέρθηκε, τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν ήταν η αναερόβια ιλύς (μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος) και η αερόβια ιλύς (ιλύς από την έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης). Η προεπεξεργασία πραγματοποιήθηκε και για τα δύο είδη ιλύος με σκοπό κυρίως την αύξηση των φωσφορικών ιόντων στα δείγματα. Παρατηρήθηκε ότι η αερόβια ιλύς όσο και να προεπεξεργάστηκε δεν μπορούσε να παράγει τις επιθυμητές ποσότητες αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων. Κατά την προεπεξεργασία, οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων ήταν μικρότερες του 0,25 ppm και δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων και της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στο δείγμα αυτό. Για αυτό το λόγο, τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν με δοκιμές που έγιναν στην αναερόβια ιλύ, καθώς ήταν η μόνη που μπορούσε να επιτύχει με την προεπεξεργασία αύξηση των φωσφορικών ιόντων χωρίς να υπάρξει μείωση στις συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων, αλλά και να δώσει αναλογία αμμωνιακών – φωσφορικών ($\text{NH}_4:\text{PO}_4$) 1:1.

Επομένως, αφού επιλέχθηκαν οι δυο βέλτιστες προεπεξεργασίες για την αναερόβια ιλύ, τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε φύγοκεντρο CL-10 της εταιρίας Thermoscientific σε 4000 rpm και για 4 min, ώστε να παραχθούν τα στραγγίδια με τα οποία εκτελέστηκαν τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη. Τα πειράματα της κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή jar test της εταιρίας VELP.

3.2.3 Πειραματική Διαδικασία Χημικής Κατακρήμνισης του στρουβίτη

Αφού συλλέχθηκαν τα στραγγίδια των βέλτιστων προεπεξεργασιών, η πειραματική διαδικασία στο χώρο του εργαστηρίου ήταν η εξής:

1. Ανάλυση δειγμάτος, όσον αφορά στις αρχικές τιμές των αμμωνιακών ιόντων ($\text{NH}_4\text{-N}$), των φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4\text{-P}$) και του pH.
2. Υπολογισμός και ζύγιση της κατάλληλης ποσότητας του αντιδραστηρίου ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
3. Προσθήκη δείγματος στα δοχεία της συσκευής jar test (400mL στο κάθε ένα).
4. Προσθήκη του αντιδραστηρίου 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 ρύθμιση του pH του διαλύματος με προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH , 5N) στην επιθυμητή τιμή του ($\text{pH}=9$) 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 0,45 μm .
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+}).

3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.3.1 Ολικός Φώσφορος (Total P)

Ο υπολογισμός του ολικού φωσφόρου στα δείγματα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη 2540G μέθοδο του "Standard Methods for examination of water and wastewater, 18th edition, 1992", όπου τα δείγματα λαμβάνονται, όπως έχουν συλλεχθεί από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων και γίνεται η χώνευση. Η διαδικασία της χώνευσης πραγματοποιείται με διάλυμα πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και με διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3). Μετά τη χώνευση, για τη μέτρηση των φωσφορικών χρησιμοποιείται η μέθοδος 4500-P E. Ascorbic Acid Method.

3.3.2 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 και απορροφούν στα 880 nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των φωσφορικών ιόντων ήταν της Shimadzu UV-1202. Επίσης, πριν τις πειραματικές μετρήσεις κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε ένα εύρος συγκεντρώσεων.

3.3.3 Αμμωνιακά ιόντα ($\text{NH}_4\text{-N}$)

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, η οποία απορροφά στα 690 nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των αμμωνιακών και ήταν της εταιρείας Shimadzu μοντέλο UV-1202. Η καμπύλη

βαθμονόμησης για τη μέθοδο των αμμωνιακών ιόντων φαίνεται στο Παράρτημα 7.1.2.

3.3.4 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 τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων για pH 4 και 7.

3.3.5 Ανάλυση ICP

Η ανάλυση ICPπραγματοποιείται με τη συσκευή ICP-MS (Agilent-CX, 7500 series). Η ICPμας παρείχε μετρήσεις για ασβέστιο (Ca) και μαγνήσιο (Mg).

3.3.6 Περίθλαση Ακτίνων X (X-RayDiffraction, XRD)

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

3.3.7 Αγωγιμότητα

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με φορητή συσκευή της εταιρείας Crison Instruments S.A, (microCM2202) που λειτουργεί με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Η συσκευή βαθμονομείται αυτόματα οπότε, μετρήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα για καθένα από τα δείγματα τοποθετώντας το στόμιο στις φιάλες.

3.3.8 Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)

Η μέτρηση των TSS πραγματοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας διήθησης. Κατά τη διήθηση, ο όγκος του δείγματος που διηθούνταν μέσω αντλίας κενού διαπερνούσε από υαλόφιλτρα 47 mm τύπου GF/CTM. Πριν τη διαδικασία της διήθησης των δειγμάτων, ζυγίστηκε το βάρος κάθε υαλόφιλτρου στον εργαστηριακό ζυγό. Μετά τη διήθηση των δειγμάτων τα φίλτρα μεταφέρθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους 105 °C για περίπου μισή ώρα. Στη συνέχεια, αφού ολοκληρώθηκε η ξήρανση των φίλτρων, μετρήθηκε το βάρος των φίλτρων υπό την παρουσία στερεών. Η διαφορά βάρους των φίλτρων με τα στερεά μετά την ξήρανση, από τα φίλτρα χωρίς στερεά αποτελεί το καθαρό βάρος των στερεών. Η διαίρεση της συγκεκριμένης τιμής προς το διηθούμενο όγκο των δειγμάτων αποτελεί τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στα εξεταζόμενα δείγματα. Η μονάδα μέτρησης των TSS είναι mg/L.

4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

Τα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν με βάση το ένα δείγμα του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων. Το δείγμα αυτό αποτελούνταν από μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος το οποίο είχε υποστεί αναερόβια χώνευση. Για την κατακρήμνιση ωστόσο του στρουβίτη πραγματοποιήθηκαν δυο ειδών προεπεξεργασίες μια με απλή θέρμανση και μια με μικροκύματα.

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται κάποια από τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Θα γίνει αναφορά και στο δείγμα της αερόβιας ιλύος, παρόλο που δε συμπεριλήφθηκε στα πειράματα κατακρήμνισης του στρουβίτη.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά Δειγμάτων

	Δείγμα 1 ^ο	Δείγμα 2 ^ο
	Αερόβια ιλύς (Έξοδος δευτεροβάθμιας ιλύος)	Αναερόβια ιλύς (Μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος)
Αγωγιμότητα (mS/cm)	973	5,8
pH	6,72	7,09
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	2,9	541,5
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	53,5	43,5
Mg ²⁺ (mg/L)	-	46,3
Ca ²⁺ (mg/L)	-	60,4
TP (mg/L)	99,7	212,2

Λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις των $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ και Mg^{2+} σύμφωνα με το Πίνακα 7, η μοριακή αναλογία $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ στο δείγμα της αερόβιας ιλύος είναι περίπου ίση με 1:0,0002, ενώ στο δείγμα της αναερόβιας ιλύος με 0,002:1:0,0005.

4.1 Αποτελέσματα Συγκεντρώσεων $\text{PO}_4\text{-P}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$ πριν και μετά από προεπεξεργασία

4.1.1 Αερόβια Ιλύς

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις προεπεξεργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα της αερόβιας ιλύος. Βάσει των τιμών αυτών, δεν καθίσταται δυνατή η προεπεξεργασία του δείγματος αυτού.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα Προεπεξεργασίας Αερόβιας Ιλύος

Δείγμα Αερόβιας Ιλύος (Εξοδος δευτεροβάθμιας ιλύος)				
			$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{NH}_4\text{-N}$
	<i>Χρόνος (min)</i>	<i>Δόση H_2O_2</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>
Αχώνευτη Αρχ	0 min	-	53,5	2,9
Αχώνευτη Θερμ.	5 min	-	104,7	7,9
Αχώνευτη Θερμ.	5 min	1 ml	106,5	<0,25
Αχώνευτη Μικρ.	5 min	-	116,9	<0,25
Αχώνευτη Μικρ.	2 min	1 ml	115,8	<0,25

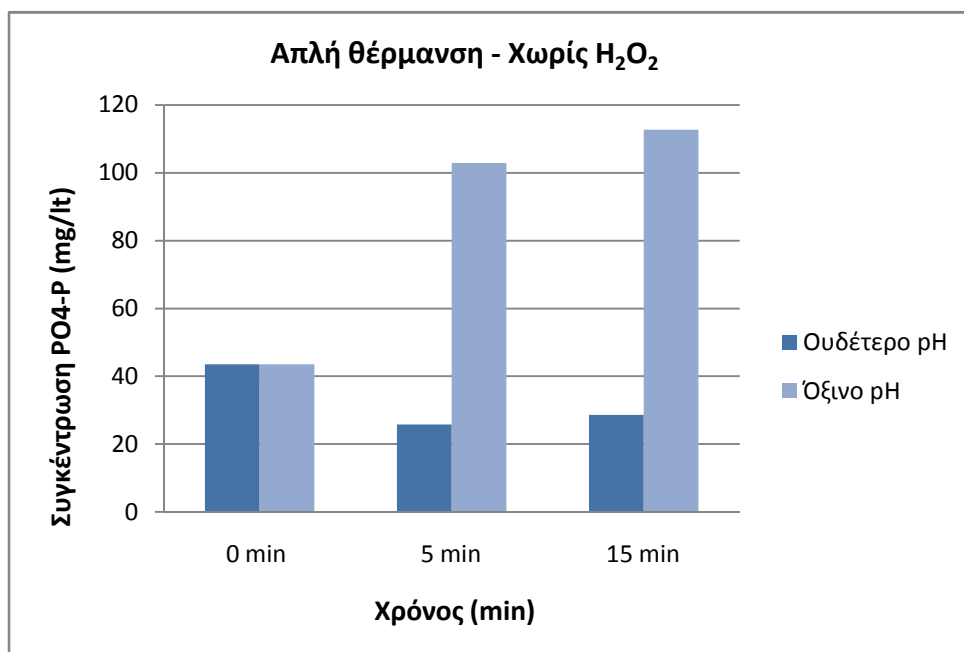
Για να πραγματοποιηθεί η καταβύθιση του στρουβίτη είναι αναγκαία η μοριακή αναλογία των φωσφορικών και των αμμωνιακών ιόντων ($\text{PO}_4:\text{NH}_4$) να είναι 1:1. Από τα δεδομένα του Πίνακα 8 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων τόσο στο δείγμα που συλλέχθηκε από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, όσο και στο δείγμα που υπέστη προεπεξεργασία ήταν μικρότερες από 0,25 ppm οπότε, δεν καθίσταται δυνατή η καταβύθιση του στρουβίτη, καθώς δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί η ζητούμενη μοριακή αναλογία ($\text{PO}_4:\text{NH}_4 \rightarrow 1:1$). Ακόμη, παρατηρούμε ότι με τις προεπεξεργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα αυτό, η ανάκτηση του ολικού φωσφόρου στέφθηκε με επιτυχία, ενώ οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων δεν αυξήθηκαν λόγω του ότι το ολικό άζωτο δεν ήταν αρκετό.

4.1.2 Αναερόβια Ιλύς

4.1.2.1 Προεπεξεργασία Αναερόβιας Ιλύος

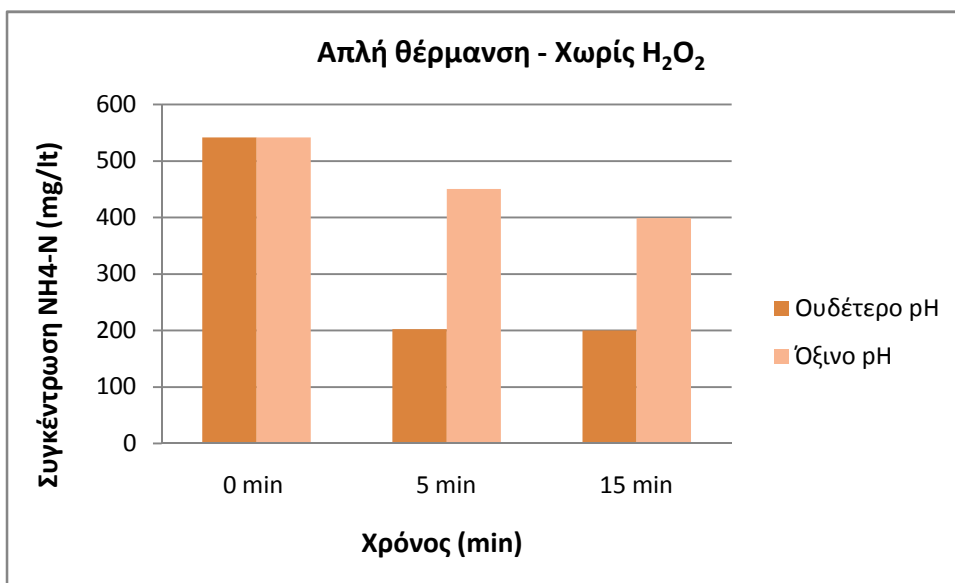
4.1.2.1.1 Απλή θέρμανση στους 90 °C

Η απλή θέρμανση είναι ένα από τα δυο είδη προεπεξεργασίας, τα οποία πραγματοποιηθήκαν με σκοπό την ανάκτηση ολικού φωσφόρου στο δείγμα της αναερόβιας ιλύος για την καταβύθιση του στρουβίτη. Στα δυο πρώτα διαγράμματα παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων συναρτήσει του χρόνου χωρίς να έχει γίνει προσθήκη ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), αλλά και με παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).



Σχήμα 5: Συγκέντρωση PO_4-P συναρτήσει χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

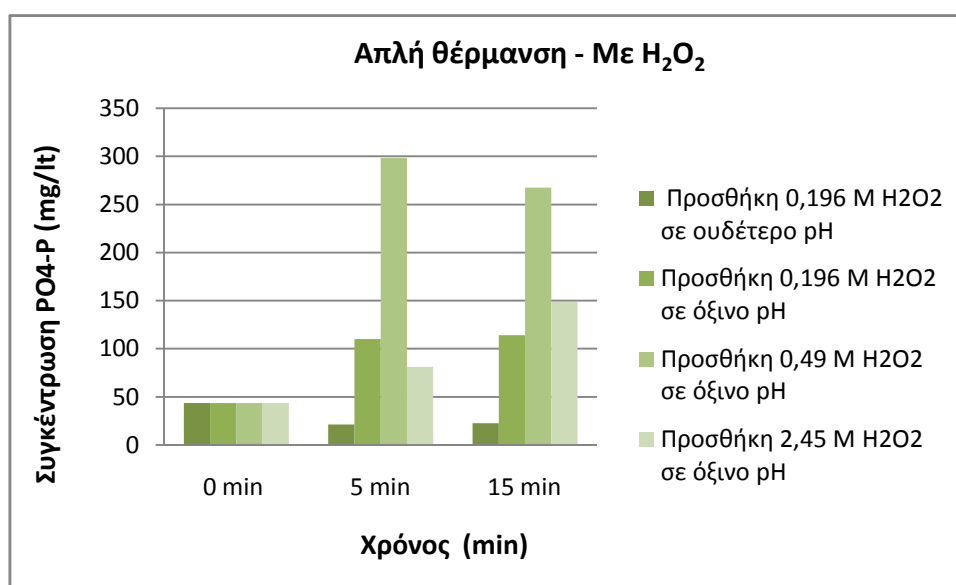
Από την παραπάνω γραφική απεικόνιση (Σχήμα 5) παρατηρούμε ότι σε ουδέτερο pH για χρόνο 5 min και 15 min η τιμή της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων υποδιπλασιάζεται σε σχέση με την τιμή αυτής του αρχικού δείγματος πριν αυτό προεπεξεργαστεί. Από την άλλη, παρατηρούμε ότι σε όξινο pH για χρόνο 5 min έχουμε μια αύξηση της τάξης 2,5 φορές μεγαλύτερη από την αρχική, ενώ μέχρι τα 15 min έχουμε μια σχετικά μικρή αύξηση 10%.



Σχήμα 6: Συγκέντρωση NH₄-N συναρτήσει του χρόνου, χωρίς H₂O₂, σε διαφορετικά pH

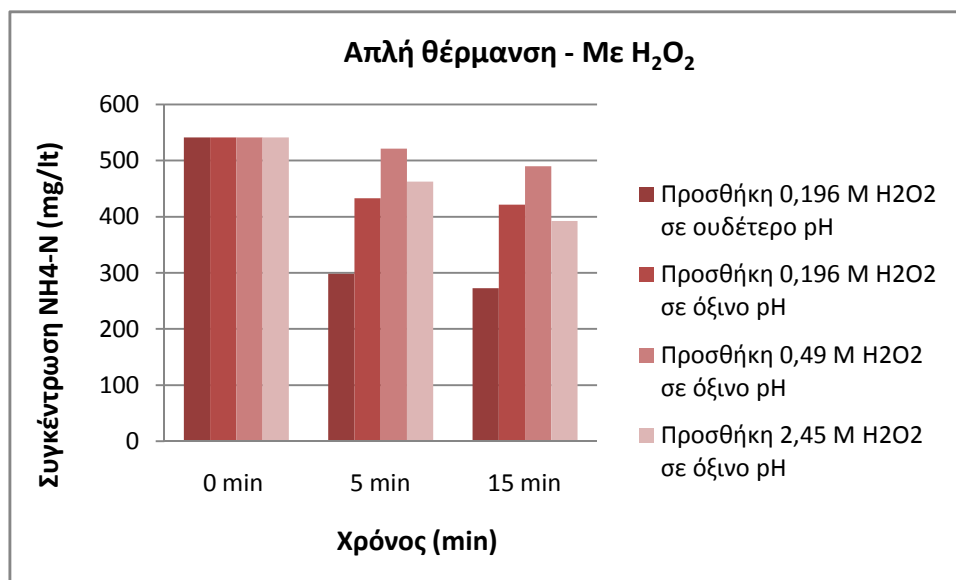
Από το Σχήμα 6 προκύπτει ότι σε ουδέτερο pH για 5 min και 15 min μειώνεται η τιμή της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων στο 1/3 της τιμής του αρχικού δείγματος πριν την προεπεξεργασία. Ωστόσο, σε όξινες συνθήκες παρατηρούμε ότι, αν και υπάρχει μια μείωση της τάξης του 20% στη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων για χρόνο 5 min και 15 min, δεν διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από την αρχική τιμή που υπολογίσαμε.

Στα Σχήματα 7 και 8, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων συναρτήσει του χρόνου με προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), αλλά και με παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).



Σχήμα 7: Συγκέντρωση $\text{PO}_4\text{-P}$ συναρτήσει του χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

Από την παραπάνω γραφική απεικόνιση (Σχήμα 7) παρατηρούμε ότι με την προσθήκη 0,196 M H_2O_2 σε ουδέτερο pH για χρόνο 5 min και 15 min η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μειώνεται κατά 50% σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση, ενώ προσθέτοντας την ίδια ποσότητα H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης 2,5 φορές της αρχικής. Με την προσθήκη 0,49 M H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η τιμή της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης 7 φορές μεγαλύτερη της αρχικής για χρόνο 5 min, ενώ μέχρι τα 15 min έχουμε μια μείωση της τάξης του 10%. Τέλος, με την προσθήκη 2,45 M H_2O_2 σε όξινο pH παρατηρούμε τον διπλασιασμό της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων για χρόνο 5 min και 15 min.



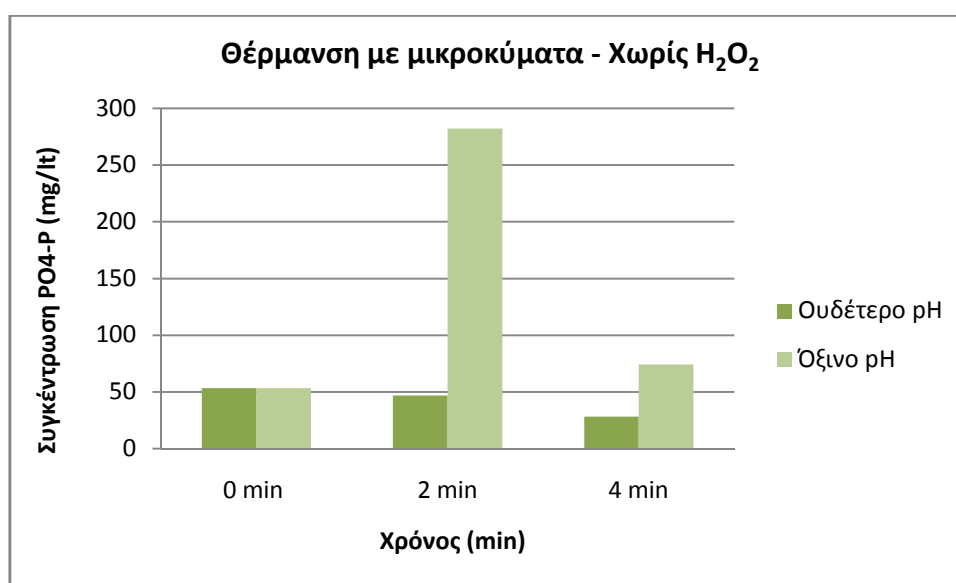
Σχήμα 8: Συγκέντρωση NH_4-N συναρτήσει χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

Από το Σχήμα 8 προκύπτει ότι με την προσθήκη 0,196 M H_2O_2 σε ουδέτερο pH για χρόνο 5 min και 15 min η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων μειώνεται κατά 50% σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση, ενώ προσθέτοντας την ίδια ποσότητα H_2O_2 σε όξινες συνθήκες, η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων παρουσιάζει μια μείωση της τάξης του 20% της αρχικής. Με την προσθήκη 0,49 M H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η τιμή της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων μειώνεται κατά 4% της αρχικής για χρόνο 5 min, ενώ μέχρι τα 15 min έχουμε μια μείωση της τάξης του 6%. Τέλος, με την προσθήκη 2,45 M H_2O_2 σε όξινο pH παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων για χρόνο 5 min και 15 min παρουσιάζει μια μικρή μείωση, σχεδόν αμελητέα.

Τέλος, από τα Σχήματα 5,6,7,8 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη συνθήκη που επιλέχθηκε για την ανάκτηση του ολικού φωσφόρου και στην οποία πραγματοποιήθηκε το πείραμα καταβύθισης του στρουβίτη είναι 5 min με προσθήκη 0,204 M υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).

4.1.2.1.2 Θέρμανση με μικροκύματα σε ισχύ 20 W

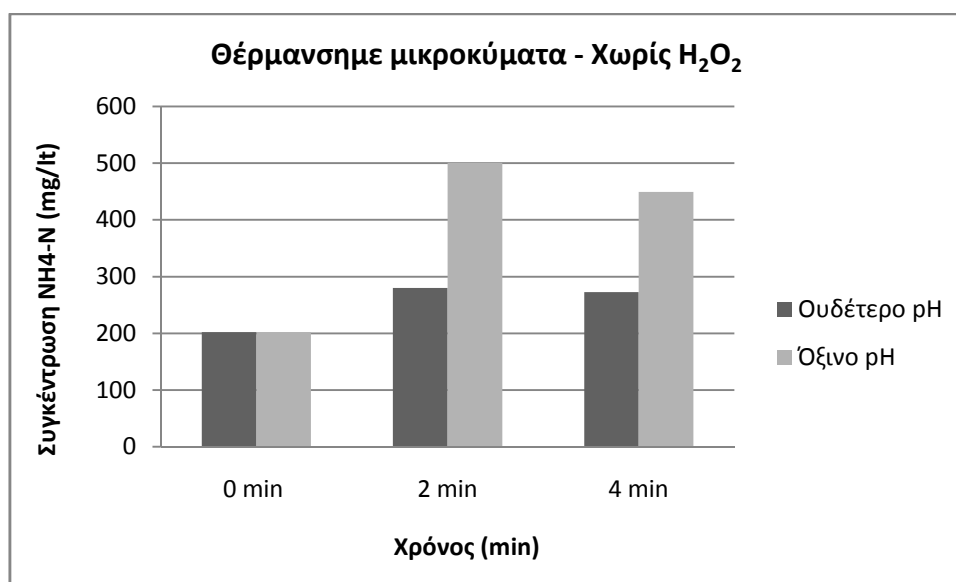
Η θέρμανση με μικροκύματα είναι το δεύτερο είδος προεπεξεργασίας που πραγματοποιήθηκε με σκοπό την ανάκτηση ολικού φωσφόρου στο δείγμα της αναερόβιας ιλύος για την καταβύθιση του στρουβίτη. Στη θέρμανση με μικροκύματα δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιήσουμε μετρήσεις σε διάφορους χρόνους λόγω της υπερχειλίσης του δείγματος. Οι μετρήσεις έγιναν κυρίως σε χρόνο 2 min. Στα Σχήματα 9 και 10 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων συναρτήσει του χρόνου χωρίς να έχει γίνει προσθήκη ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), αλλά και με παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).



Σχήμα 9: Συγκέντρωση PO_4-P συναρτήσει του χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

Από την παραπάνω γραφική απεικόνιση (Σχήμα 9) παρατηρούμε ότι σε ουδέτερο pH η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων για χρόνο 2 min παρουσιάζει μια μικρή μείωση, σχεδόν αμελητέα, ενώ για 4 min η τιμή αυτής υποδιπλασιάζεται

σε σχέση με την τιμή του αρχικού δείγματος πριν αυτό προεπεξεργαστεί. Σε όξινο pH παρατηρούμε ότι η τιμή της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων για χρόνο 2 min είναι περίπου 5,5 φορές μεγαλύτερη της αρχικής, ενώ για 4 min η αύξηση στη τιμή αυτής είναι της τάξης του 30%.

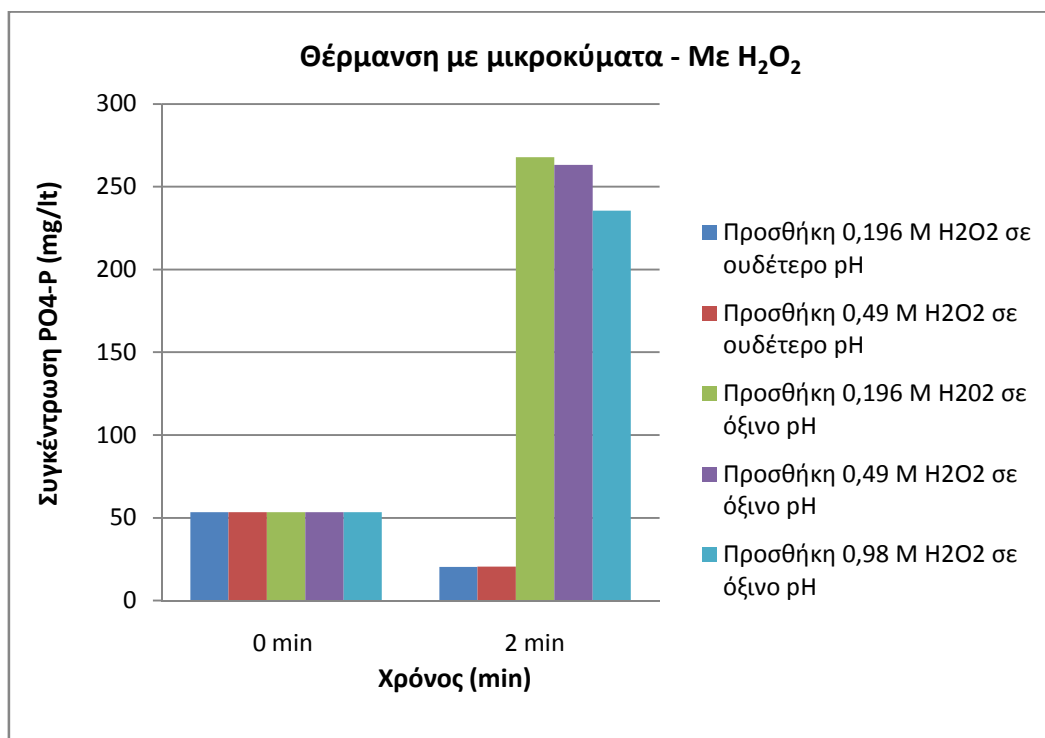


Σχήμα 10: Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ συναρτήσει του χρόνου, χωρίς H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

Από το Σχήμα 10 προκύπτει ότι σε ουδέτερο pH η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων για χρόνο 2 min παρουσιάζει μια μικρή αύξηση της τάξης του 40% της αρχικής, ενώ για 4 min η τιμή αυτής μειώνεται κατά 3% σε σχέση με την τιμή του προεπεξεργασμένου δείγματος των 2 min. Σε όξινο pH παρατηρούμε ότι η τιμή της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων για χρόνο 2 min είναι περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερη της αρχικής, ενώ για 4 min η μείωση στη τιμή αυτής είναι της τάξης του 10%.

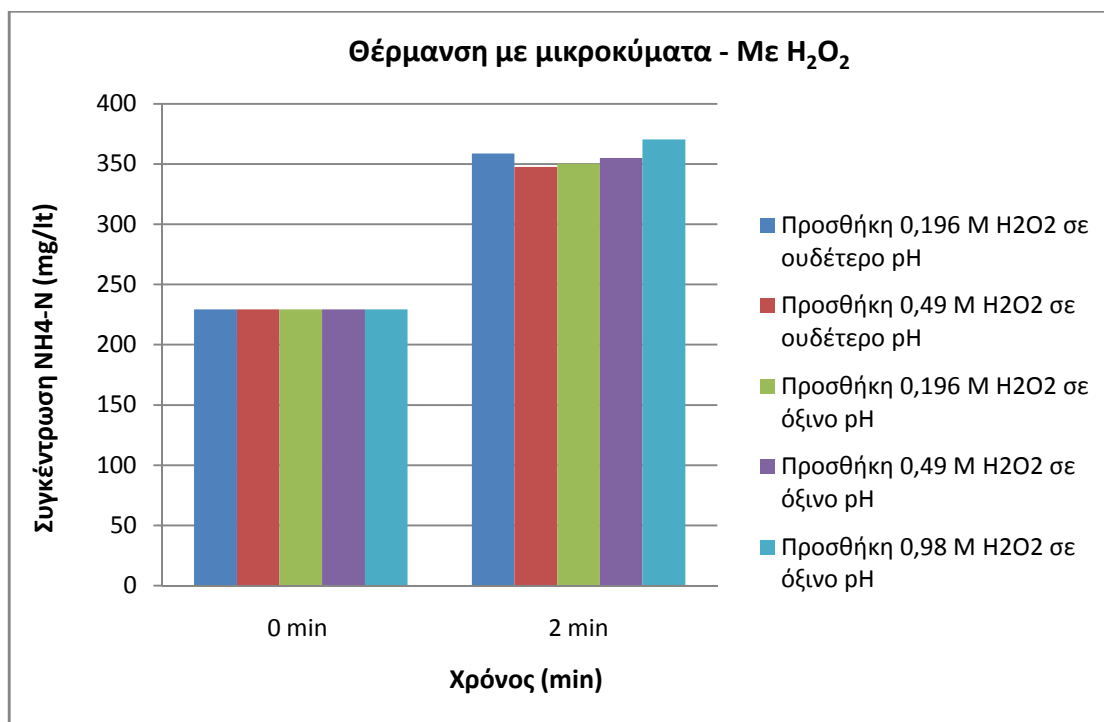
Στα Σχήματα 11 και 12, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων συναρτήσει του χρόνου με προσθήκη συγκεκριμένης

ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), αλλά και με παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).



Σχήμα 11: Συγκέντρωση $\text{PO}_4\text{-P}$ συναρτήσει του χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

Από την παραπάνω γραφική απεικόνιση (Σχήμα 11) παρατηρούμε ότι με την προσθήκη 0,196 M H_2O_2 και 0,49 M H_2O_2 σε ουδέτερο pH για χρόνο 2 min η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μειώνεται κατά 50% σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση, ενώ προσθέτοντας τις ίδιες ποσότητες H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων είναι περίπου 5,5 φορές μεγαλύτερη της αρχικής. Με την προσθήκη 0,98 M H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η τιμή της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης 5 φορές μεγαλύτερη της αρχικής.



Σχήμα 12: Συγκέντρωση NH_4-N συναρτήσει χρόνου, με προσθήκη H_2O_2 , σε διαφορετικά pH

Από το Σχήμα 12 προκύπτει ότι με την προσθήκη 0,196 M H_2O_2 και 0,49 M H_2O_2 σε ουδέτερο pH για χρόνο 2 min η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων διπλασιάζεται σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση, ενώ προσθέτοντας τις ίδιες ποσότητες H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης του 53% της αρχικής. Με την προσθήκη 0,98 M H_2O_2 σε όξινες συνθήκες η τιμή της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων αυξάνεται περίπου 2 φορές σε σχέση με τη τιμή του αρχικού δείγματος πριν την προεπεξεργασία.

Τέλος, από τα Σχήματα 9,10,11,12 καταλήγουμε ότι η βέλτιστη συνθήκη που επιλέχθηκε για την ανάκτηση του ολικού φωσφόρου και στην οποία πραγματοποιήθηκε το πείραμα καταβύθισης του στρουβίτη είναι 2 min χωρίς προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).

4.1.2.2 Δεδομένα για Jar Test

Πίνακας 9: Δεδομένα αρχικού δείγματος πριν την καταβύθιση στρουβίτη

<i>Before Jar Test</i>			
	<i>PO₄-P</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Ca²⁺</i>
<i>Δείγμα</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>
Χωνευμένη (Αρχικό Δείγμα)	71	46,29	60,37

Πίνακας 10: Δεδομένα αρχικού δείγματος μετά την καταβύθιση στρουβίτη

<i>After Jar Test</i>			
	<i>PO₄-P</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Ca²⁺</i>
<i>Δείγμα</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/l)</i>
Χωνευμένη (Αρχικό Δείγμα)	9,4	282,4	101,3

Ο Πίνακας 9 παρουσιάζει τις τιμές που έχουν υπολογιστεί για τις συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων, του μαγνησίου, αλλά και του ασβεστίου στα στραγγίδια

της αναερόβιας ιλύος πριν την πραγματοποίηση του πειράματος καταβύθισης του στρουβίτη.

Ύστερα από το πείραμα καταβύθισης του στρουβίτη παρατηρούμε ότι σύμφωνα με τον Πίνακα 10 η τιμή των φωσφορικών ιόντων είναι σχεδόν 8 φορές μικρότερη της τιμής που υπολογίστηκε πριν την καταβύθιση του στρουβίτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο φώσφορος αντέδρασε ολόκληρος με τα αμμωνιακά ιόντα, δηλαδή επιτεύχθηκε η ζητούμενη μοριακή αναλογία 1:1 μεταξύ των $\text{PO}_4:\text{NH}_4$ και με αυτό τον τρόπο εμφανίστηκε το κρυσταλλικό ίζημα που λέγεται “στρουβίτης”.

Από την άλλη παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του μαγνησίου, όπως και του ασβεστίου αυξήθηκε αισθητά. Όσον αφορά στο μαγνήσιο, η αύξησή του αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι για να επιτευχθεί η καταβύθιση του στρουβίτη σε pH ίσο με 9 προστέθηκε ποσότητα 0,2g / 400ml από το χημικό αντιδραστήριο $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ που αποτελεί μια από τις συνηθέστερες πηγές μαγνησίου. Το ασβέστιο μετά την καταβύθιση του στρουβίτη αυξήθηκε, επειδή είναι δυνατόν να δημιουργήθηκαν διάφορα σύμπλοκα μεταξύ των διαφόρων ενώσεων που υπήρχαν στα στραγγίδια του δείγματος της αναερόβιας ιλύος.

Τα φωσφορικά ιόντα έχουν ιδιαίτερη σημασία, καθώς με την προεπεξεργασία επιχειρήσαμε να ανακτήσουμε τον ολικό φώσφορο που είναι δεσμευμένος στη λυματολάσπη που προέρχεται από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων. Ο φώσφορος είναι το περιοριστικό αντιδρόν στο πείραμα που πραγματοποιήσαμε, καθώς οι τιμές των φωσφορικών ιόντων που υπολογίστηκαν πριν την προεπεξεργασία του δείγματος της αναερόβιας ιλύος ήταν αρκετά χαμηλές σε σχέση με τις τιμές που είχαν τα αμμωνιακά ιόντα.

4.2 Αποτελέσματα Ανάλυσης XRD

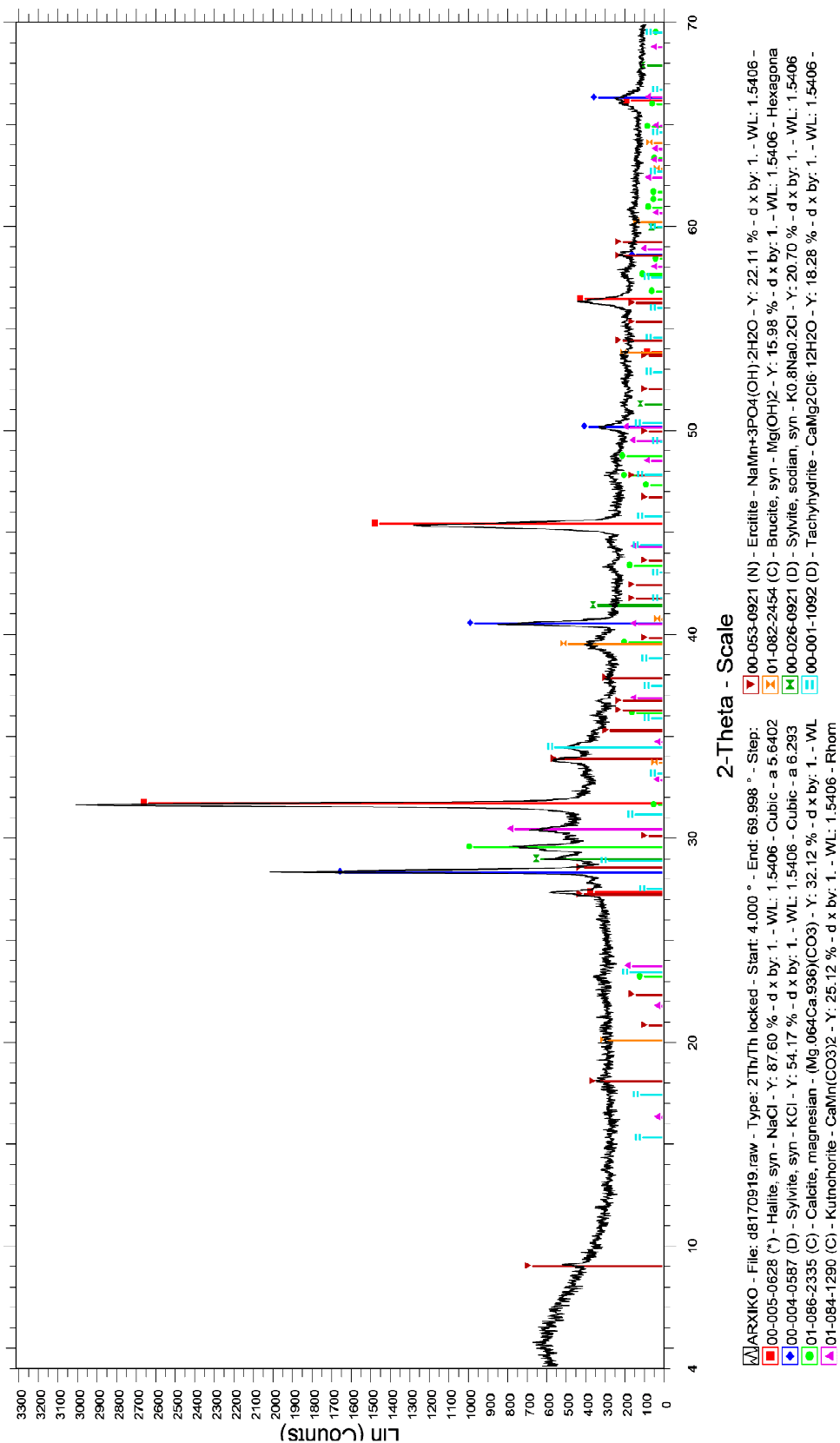
Τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν στο όργανο XRD ήταν τα εξής:

- Αρχικό δείγμα αναερόβιας ιλύος με προσθήκη 0,2gMgCl₂·6H₂O
- Δείγμα αναερόβιας ιλύος, όπου είχε θερμανθεί στους 90 °C με 2,5 mlH₂O₂ και σε χρόνο 5 min παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος (H₂SO₄) 5N με προσθήκη 0,5 gMgCl₂·6H₂O
- Δείγμα αναερόβιας ιλύος, όπου έγινε θέρμανση με μικροκύματα στους 90 °C σε χρόνο 2 min παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος (H₂SO₄) 5N με προσθήκη 0,4 gMgCl₂·6H₂O

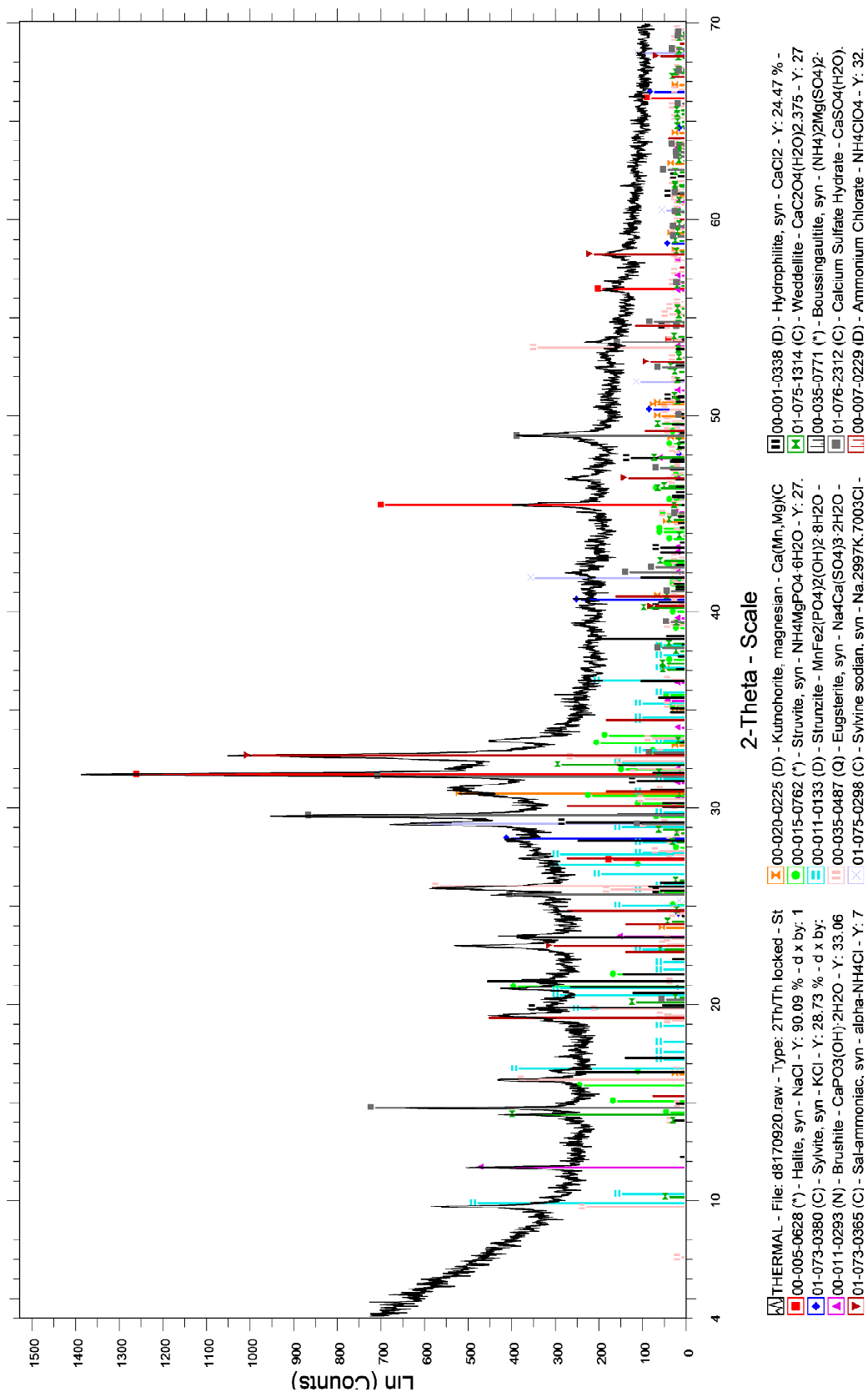
Στα Σχήματα 13-15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση περιθλασομετρίας ακτίνων Χ.

Στο κάτω μέρος κάθε σχήματος παρατίθενται τα ορυκτά που υπάρχουν στο κάθε δείγμα σύμφωνα με την ταυτοποίηση, χωρίς να αντιστοιχούν σε φθίνουσα σειρά. Η περιεκτικότητά τους μπορεί να εκτιμηθεί από το ύψος των κορυφών που απεικονίζονται στο Σχήμα και αντιστοιχούν σε κάθε ορυκτό.

ARXIKO

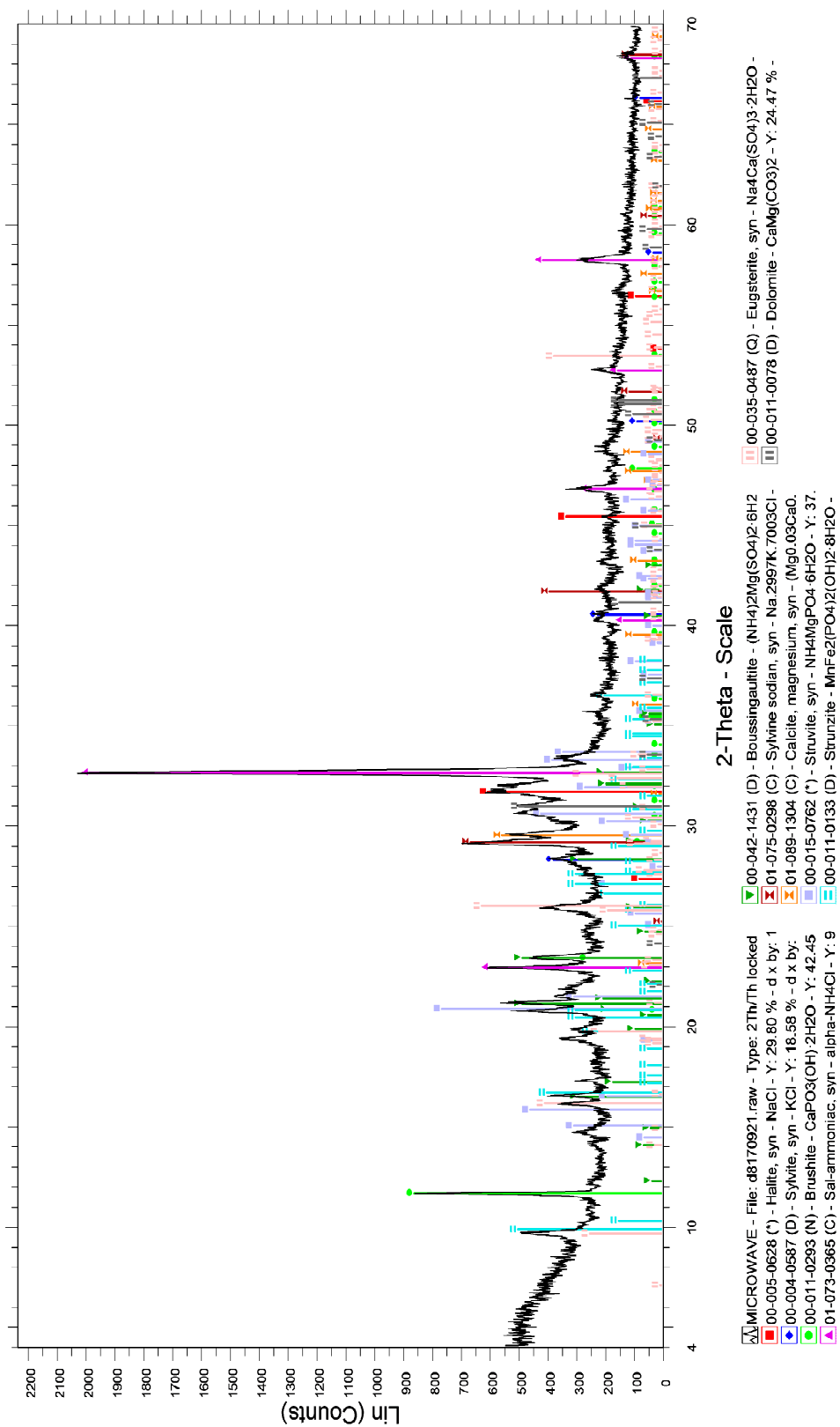


THERMAL



Σχήμα 14: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα απλής θέρμανσης

MICROWAVE



Σχήμα 15: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγμα θέρμανσης με μικροκύματα

Με βάση τα όσα παρατέθηκαν παραπάνω στα περιθλασιογράμματα, παρατηρούμε ότι βρέθηκε ποσότητα στρουβίτη στα δυο από τα τρία δείγματα που αναλύσαμε. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι στο δείγμα της αναερόβιας ιλύος που δεν εντοπίστηκε στρουβίτης δεν υπήρχε η ζητούμενη αναλογία αμμωνιακών – φωσφορικών ιόντων ($\text{NH}_4\text{-PO}_4$) 1:1.

Συγκεκριμένα, στο αρχικό δείγμα της αναερόβιας ιλύος παρατηρήσαμε ότι, δεν σχηματίστηκε στρουβίτης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη σχετικά μικρή περιεκτικότητά του σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά που ταυτοποιήθηκαν κατά την ανάλυση ακτινών XRD. Στο πείραμα αυτό ταυτοποιήθηκαν κυρίως ενώσεις μαγνησίου και ασβεστίου. Ωστόσο, παρατηρήσαμε ότι το πρώτο κατ' εκτίμηση ορυκτό που εντοπίστηκε ήταν το χλωριούχο νάτριο (NaCl), κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται στην προσθήκη της ισχυρής βάσης (NaOH , 5N), με σκοπό την αύξηση του pH.

Στο δείγμα της αναερόβιας ιλύος που είχε υποστεί προεπεξεργασία με θέρμανση στους 90°C για 5 min και με προσθήκη 2,5 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 , 5N) εντοπίστηκε ποσότητα στρουβίτη. Παρατηρήσαμε ότι και σε αυτό το δείγμα το πρώτο ορυκτό που εντοπίστηκε σε αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα ήταν το χλωριούχο νάτριο και έπονται αυτού οι ενώσεις ασβεστίου και μαγνησίου. Ο στρουβίτης ήταν το πέμπτο σε περιεκτικότητα ορυκτό που ταυτοποιήθηκε, το οποίο μπορεί να οφείλεται στις διάφορες ενώσεις που σχηματίστηκαν λόγω της προεπεξεργασίας με πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4 , 5N).

Τέλος, όσον αφορά στο δείγμα που είχε προεπεξεργαστεί με θέρμανση σε μικροκύματα στους 90°C για 2 min παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 , 5N) εντοπίστηκε και σε αυτό ποσότητα στρουβίτη. Παρατηρήσαμε ότι, το πρώτο ορυκτό σε περιεκτικότητα που ταυτοποιήθηκε ήταν το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) και έπονται όπως και πριν οι ενώσεις μαγνησίου και ασβεστίου. Ο στρουβίτης ήταν το πέμπτο σε περιεκτικότητα ορυκτό που ταυτοποιήθηκε, κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται στις διάφορες ενώσεις που σχηματίστηκαν λόγω της προεπεξεργασίας με πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4 , 5N).

5 Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Είναι σαφές ότι η απομάκρυνση φωσφόρου από τα επεξεργασμένα λύματα έχει ιδιαίτερη σημασία για την εξέλιξη της αειφόρου ανάπτυξης, αλλά κυρίως για τη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας. Ακόμη, με την παραγωγή του στρουβίτη ενισχύεται θετικά ο τομέας της γεωργίας, καθώς χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό, ενώ χρησιμοποιείται και σε άλλες εφαρμογές.

- Οι προεπεξεργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο υπό εξέταση δείγμα της αναερόβιας ιλύος είχαν ως αποτέλεσμα την ανάκτηση του ολικού φωσφόρου, η οποία ήταν μεγαλύτερη στις βέλτιστες συνθήκες της κάθε προεπεξεργασίας.

- Στα προεπεξεργασμένα δείγματα με την προσθήκη ποσότητας από το χημικό αντιδραστήριο $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ήταν εφικτό να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα φωσφόρου που είχαμε ανακτήσει, ώστε να πραγματοποιηθεί η καταβύθιση του στρουβίτη.

- Στην προεπεξεργασία με απλή θέρμανση στους 90°C , η παράμετρος του χρόνου έδωσε σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα, οπότε δεν ήταν αναγκαία η διεξαγωγή της δοκιμής σε διαφορετικούς χρόνους. Από την άλλη, η παράμετρος της δόσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N) έδωσε αισθητά τα καλύτερα αποτελέσματα για αυτό και ο βέλτιστος χρόνος που επιλέχθηκε ήταν 5 min με 0,49M υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).

- Στην προεπεξεργασία με θέρμανση σε μικροκύματα με ισχύ 20 W, η παράμετρος του χρόνου δεν υφίσταται, καθώς με την πάροδο του χρόνου το δείγμα υπερχειλίζει. Ακόμη, στη θέρμανση με μικροκύματα η δόση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), έδωσε σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα είτε χωρίς είτε με

παρουσία όξινων συνθηκών. Για αυτό το λόγο ο βέλτιστος χρόνος που επιλέχθηκε ήταν 2 min, παρουσία διαλύματος πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4 5N).

- Σύμφωνα με τις αναλύσεις των ιζημάτων που έγιναν με το όργανο XRD ανιχνεύτηκε η παρουσία στρουβίτη σε όλα τα πειράματα σε μικρή όμως, ποσότητα. Εκτός από τον στρουβίτη ανιχνεύτηκαν ενώσεις όπως Brushite $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Η ύπαρξη αυτών των ενώσεων 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, το χλωριούχο νάτριο (NaCl) που εντοπίστηκε, μπορεί να οφείλεται στην προσθήκη της ισχυρής βάσης (NaOH , 5N), με σκοπό την αύξηση του pH.

6 Βιβλιογραφία

Aage, H.K., Andersen, B.L., Blom, A., and Jensen, I. (1997). The solubility of struvite. *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, 223, 213–215.

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.

Babic-Ivancic, V., Kontrec, J., Kralj., D., and Brecevic, L. (2002). Precipitation diagrams of struvite dissolution kinetics of different struvite morphologies. *CroaticaChemica Acta*, 75, 89–106.

Barak, P., Stafford, A., 2006. Struvite: a recovered and recycled phosphorus fertilizer. In: *Proceedings of the Wisconsin Fertilizer, Aglime and Pest Management Conference, Madison, Wisconsin*.

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.

Bassett, H., and Bedwell, W. L. (1933). Studies of phosphates. Part I. Ammonium magnesium phosphate and related compounds. *Journal of Chemical Society*, 854–871.

Batista, J.R., Jeong, H., 2006. Prediction of struvite formation potential in EBPR digested sludges. In: *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006*, Session 66, pp. 5185–5196 (12).

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.

Beal, L.J., Burns R.T., Stalder, K.J., 1999. Effect of anaerobic digestion on struvite production for nutrient removal from swine waste prior to land application. *ASAE Annual International Meeting, Toronto*.

Benisch M, Clark C, Sprick RG, Baur R. Struvite deposits a common and costly nuisance. *WEF Operations Forum, December, 2000*.

Ben Omar, N., Entrena, M., and Gonz'ales-Muñoz, M.T. (1994). Effects of pH and phosphate on the production of struvite by *Myxococcus xanthus*. *Geomicrobiology Journal*, 12, 81–90.

Booram, C.V., Smith, R.J., and Hazen, T.E. (1975). Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 18(2), 340–343.

Bouropoulos, N.C., and Koutsoukos, P.G. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 213, 381–388.

Borgerding, J. (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *Journal Water Pollution, Control Federation*, 44, 813-819.

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.

Booker, N.A., Priestley, A.J., and Fraser, I.H. (1999). Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, 20, 777–782.

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.

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.

Burns, J.R., and Finlayson, B. (1982). Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *The Journal of Urology*, 128, 426–428.

Burns, R.T., Moody, L.B., Celen, I., Buchanan, J.R., 2003. Optimization of phosphorus precipitation from swine marine slurries to enhance recovery. *Water Sci. Technol.* 48, 139-146.

Capdevielle, A., Sykorova, E., Biscansc, 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.

Chan, W., Wong, W., Liao, P., Lo, K., 2007. Sewage sludge nutrient solubilization using a single-stage microwave treatment. *J. Environ. Sci. Health A* 42, 59–63.

Curie P., 1885. *Bull. Soc. Fr. Miner.*, 8, 145

Doyle, J.D., Oldring, K., Churchley, J., Price, C., Parsons, S.A., 2003. Chemical control of struvite precipitation. *J. Environ. Eng.-ASCE* 129, 419-426.

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

Doyle, J.D., Philp R., Churchley J., Parsons S.A., 2000. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Saf Environ Prot* 78, 480-488.

Driver, J., Lijmbach, D., and Ste`en, I. (1999). Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*, 20, 651–662.

Dunn, S., Impey, S., Kimpton, C., Parsons, S.A., Doyle, J., and Jefferson, B. (2004). Surface diagnostics for scale analysis. *Water Science and Technology*, 49, 183–190.

Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., and Lester, J.N. (1999). Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology*, 20, 749–758.

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

Garbarino, J. R., & Struzeski, T. M. (1998). Methods of Analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory Determination of Elements in Whole-Water Digests Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry and 77 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Denver, Colorado: U.S. GEOLOGICAL SURVEY*.

Gibbs J.W., London 1928. «Collected Works», *Longmans Green*.

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.

Hong, K.J., Tarutani, N., Shinya, Y., Kajiuchi, T., 2005. Study on the recovery of phosphorus from waste-activated sludge incinerator ash. *J. Environ. Sci. Health A* 40, 617–631.

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 Tünay, O. (2004). Effect of major ions on struvite crystallization. *Proceedings of the International Conference on Struvite: Its role in phosphorus recovery and reuse*. Cranfield, UK.

Kabdasli, I., Parsons, S.A., and Tünay, O. (2006a). Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatia Chemical Acta*, 79, 243–251.

Kabdasli, I., Tünay, O., Islek, C., Erdinc, E., Huskalar, S., and Tatli, M.B. (2006b). Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine. *Water Science and Technology*, 53, 305–312.

Kataki, S., West, H., Clarke, M., Baruah D.C (2016). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments: A review. *Waste Management*, 49, 445–448.

Kofina, A.N., and Koutsoukos, P. (2005). Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater. *Crystal Growth and Design*, 5, 489–496.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., and Parsons, S.A. (2007a). Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors. *Environmental Technology*, 28(11), 1245–1256.

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, 434–444.

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., 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, 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.

Liao, P.H., Wong, W.T., Lo, K.V., 2005. Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4, 77–90.

Li, X.Z., and Zhao, Q.L (2003). Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering*, 20, 171–181.

Liu S.T. and Nancollas G.H.,1970. *J.Crystal Growth*, 6, 281.

Lo, K.V., Liao, P.H., 2011. Microwave enhanced advanced oxidation in the treatment of dairy manure. In: *Chandra, U. (Ed.), Microwave Heating. InTech Publisher*, ISBN: 978-953-307-573-0.

Matynia, A., Koralewska, J., Wierzbowska, B., and Piotrowski, K. (2006). The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics. *Chemical Engineering Communications*, 193, 160–176.

Metcalf & Eddy, Inc. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse 4th. *McGraw-Hill*.

Mohajit K., Bhattarai E., Taiganides P., Yap B. C.,1989. Struvite deposits in pipes and aerators. *Biol Wastes* 30: 133–47.

Mullin J.M.,1972. «Crystallization», 2nd edition, *Butterworths, London*.

Munch, E., Barr, K., 2001. Controlled struvite crystallisation for removing

phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res.* 35, 151–159.

Myerson, A.S. (1993). Handbook of Industrial Crystallization. 1st. *Boston, USA : Butterworth- Heinmann Series in Chemical Engineering.*

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.

Noyes A. A. and Whitney W. R., 1897. *J. Am. Chem. Soc.*, 930.

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.

Pan, S.A., Lo, K.V., Liao, P.H., Schreier, H., 2006. Microwave pre-treatment for enhancement of phosphorus release from dairy manure. *J. Environ. Sci. Health B*

Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., 2008. Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresour. Technol.* 99, 4817–4824.

Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J., Seco, A., 2010. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, 101, 118-125.

Petzet, S., Cornel, P., 2011. Towards a complete recycling of phosphorus in wastewater treatment – options in Germany. *Water Science and Technology*, 64, 29–35.

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.

Qureshi, A., Lo, K.V., Liao, P.H., 2008. Microwave treatment and struvite recovery potential of dairy manure. *Journal of Environmental Science and Health, B* 43, 350–357.

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 AM, Perry Banta A, Pomeroy R. (1939). Multiple stage sewage digestion. *Trans Am Soc Agric Eng*, 105, 93-132.

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.

Seadi, A.T., Lukehurst, C., 2012. Quality management of digestate from biogas plants used as fertilizer. In: *IEA Bioenergy, Task 37 – Quality Management of Digestate*.

Shen, Y., Ogejo, J.A., Bowers, K.E., 2011. Abating the effects of calcium on struviteprecipitation in liquid dairy manure. *Trans. ASABE* 54, 325–336.

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.

Snoeyink, V.L., and Jenkins, D. (1980). Water chemistry. *New York: John Wiley andSons*.

Stark, K., 2005. Phosphorus Release and Recovery from Treated Sewage Sludge. *Ph.D. Thesis. Land and Water Resources Engineering, KTH Architecture and theBuilt Environment, Stockholm, Sweden*.

Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Res.* 35, 4191-4199.

Szogi, A.A., Vanotti, M.B., Hunt, P.G., 2008. Phosphorus recovery from poultry litter. *Trans. ASAE* 51, 1727–1734.

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

Vaccari, D. A. (2011).Chemosphere Phosphorus Cycle Issue – Introduction. Elsevier.

Volmer M. 1939. «Kinetic der Phasenbildung», *Steinkopff, Dresden-Leipzig*.

Westerman, P.W., Zering, K.D., and Rashash, D. (2009). Struvite crystallizer for recovering phosphorous from lagoon and digester liquid. *Unpublished article*. NC State University collaborative Extension program, USA.

Williams S., 1999. Struvite Precipitation in the sludge stream at Sloughwastewater treatment plant and opportunities for phosphorus recovery. *Environ Technol* 20, 743-748.

Wu, Q., Bishop, P.L., Keener, T.C., 2005. A strategy for controlling deposition of struvite in municipal wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.* 77,199–207.

Xiao, D., Huang, H., Jiang, Y., Ding, L., 2015. Recovery of phosphate from the supernatant of activated sludge pretreated by microwave irradiation through chemical precipitation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 , 26901-26909.

Αδαμαντιάδου, Σ., Γεωργάτου , Μ., Γιαπιτζάκης, Χ., Λάκκα, Λ., Νοταράς, Δ., Φλωρεντίν, Ν., Χαντηκώντη, Ο. (2011).Βιολογία Γενικής παιδίας Γ Ενιαίου Λυκείου.Αθήνα: Ο.Ε.Δ.Β.

Διονυσίου, Ο.-Ν. (2010).Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης.Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

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

Κόκκα, Α. (2015).Ανάκτηση Θρεπτικών Συστατικών από Διηθήματα Ιλύος με Καταβύθιση Στρουβίτη.Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κοφίνα, Α. -Κ. (2006).Ανάκτηση Ανόργανων Φωσφορικών από Υδατικά Διαλύματα. Πάτρα: Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών.

Ξηρουχάκης, Μ. (2016).Ανάκτηση στρουβίτη από αστικά λύματα με χρήση αυτοθυσιαζόμενου ηλεκτροδίου μαγνησίου. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης

Στάμος, Α., & Βογιατζής, Ζ. (1994).Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων.Αθήνα: Τ.Ε.Ε.

7 Παραρτήματα

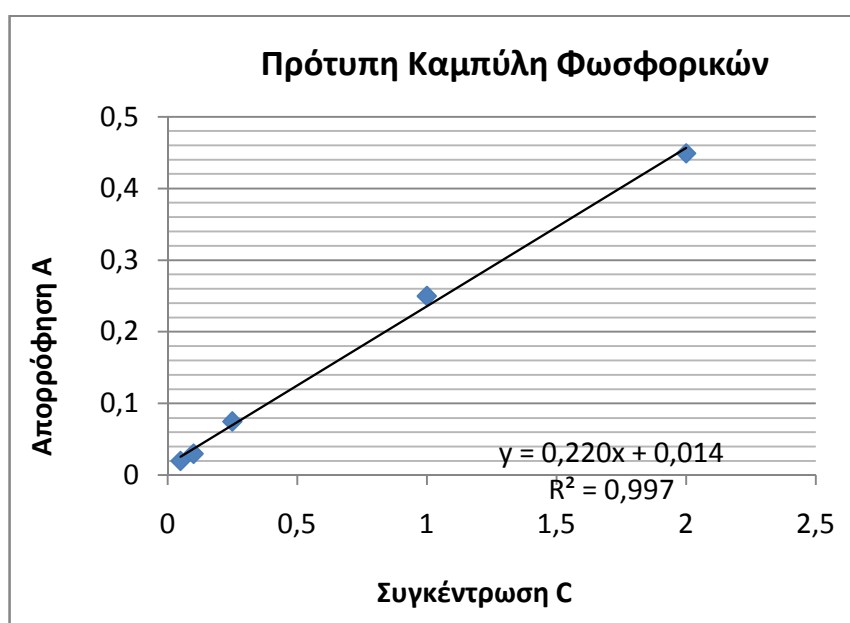
7.1 Καμπύλες Βαθμονόμησης

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

Πίνακας 11: Βαθμονόμηση φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)

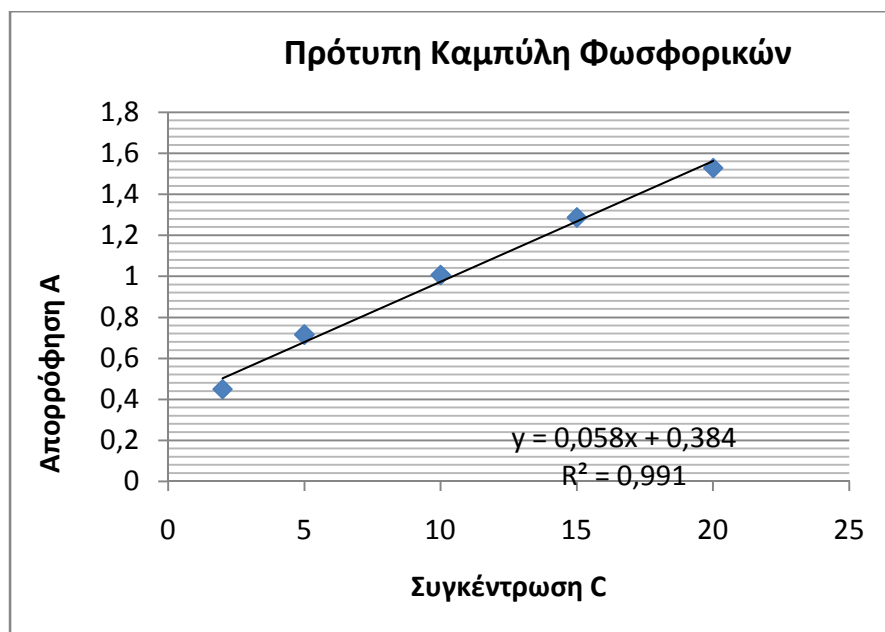
Συγκέντρωση C (ppm)	Απορρόφηση A (ABS)
0,05	0,02
0,1	0,03
0,25	0,075
1	0,25
2	0,449
5	0,715
10	1,006
15	1,287
20	1,528

- Για απορροφήσεις φωσφορικών $0,02 < A < 0,449$



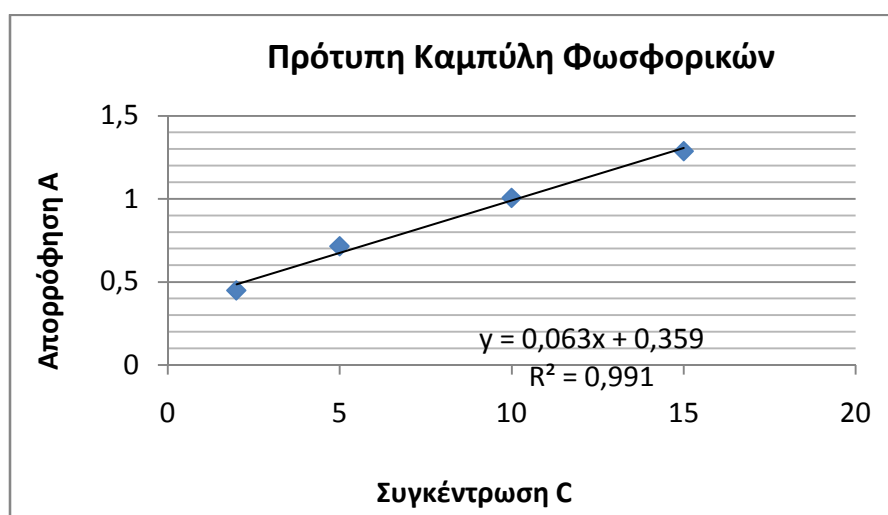
Σχήμα 16: Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών $0,02 < A < 0,449$

- Για απορροφήσεις φωσφορικών $0,449 < A < 1,528$



Σχήμα 17: Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών $0,449 < A < 1,528$

- Για απορροφήσεις φωσφορικών $0,449 < A < 1,287$



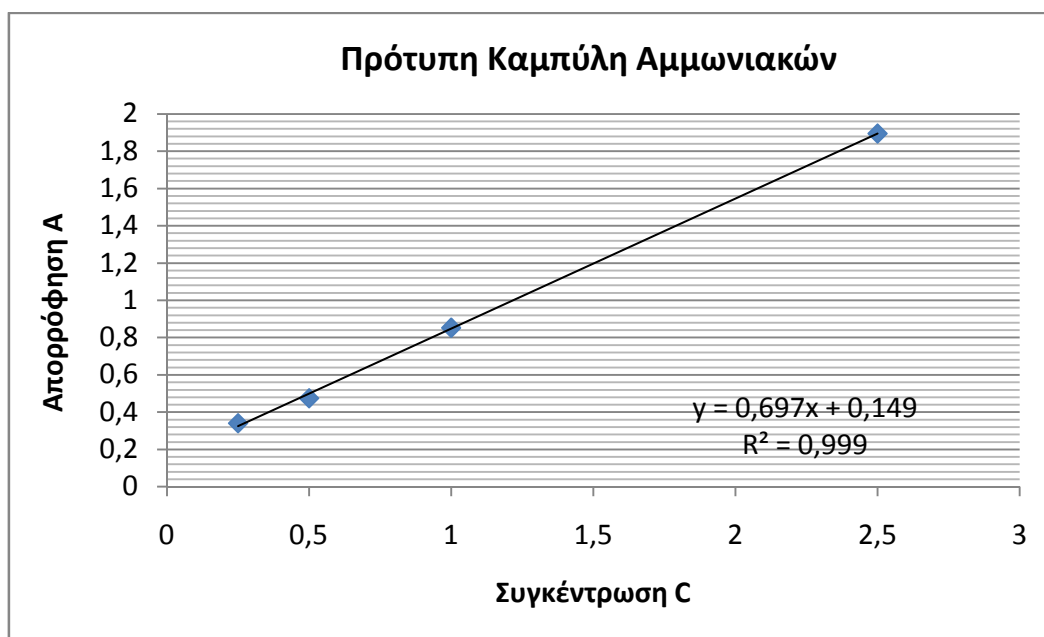
Σχήμα 18: Καμπύλη Βαθμονόμησης φωσφορικών $0,449 < A < 1,287$

7.1.2 Καμπύλη Βαθμονόμησης Αμμωνιακών Ιόντων ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)

Πίνακας 12: 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 19: Καμπύλη βαθμονόμησης αμμωνιακών ιόντων

7.2 Δεδομένα πειραμάτων

Πίνακας 13: Δεδομένα προεπεξεργασίας με απλή θέρμανση (Δοκιμή 1^η)-Σχήματα 5 και 6

Απλή Θέρμανση στους 90 °C					
				PO ₄ -P	NH ₄ -N
Δείγμα	Χρόνος	Δόση H ₂ O ₂	Όξινες συνθήκες H ₂ SO ₄	Συγκέντρωση (mg/l)	Συγκέντρωση (mg/l)
Χωνευμένη Ιλύς	0 min	-	-	43,5	541,5
Χωνευμένη Ιλύς	5 min	-	-	25,8	202,2
Χωνευμένη Ιλύς	15 min	-	-	28,6	200,1
Χωνευμένη Ιλύς	5 min	-	+	102,9	450,5
Χωνευμένη Ιλύς	15 min	-	+	112,7	398,7

Πίνακας 14: Δεδομένα προεπεξεργασίας με απλή θέρμανση (Δοκιμή 2^η)- Σχήματα 7 και 8

Απλή Θέρμανση στους 90 °C					
				PO ₄ -P	NH ₄ -N
Δείγμα	Χρόνος	Δόση H ₂ O ₂	Όξινες συνθήκες H ₂ SO ₄	Συγκέντρωση (mg/l)	Συγκέντρωση (mg/l)
Χωνευμένη Ιλύς	0 min	-	-	43,5	541,5
Χωνευμένη Ιλύς	5 min	1 ml	-	21,2	298,3
Χωνευμένη Ιλύς	15 min	1 ml	-	22,5	272,5
Χωνευμένη Ιλύς	5 min	1 ml	+	110,07	432,7
Χωνευμένη Ιλύς	15 min	1 ml	+	114,06	421,2
Χωνευμένη Ιλύς	5 min	2,5 ml	+	298,4	521,4
Χωνευμένη Ιλύς	15 min	2,5 ml	+	267,4	489,7
Χωνευμένη Ιλύς	5 min	12,5 ml	+	81,3	462,8
Χωνευμένη Ιλύς	15 min	12,5 ml	+	148,6	392,4

Πίνακας 15: Δεδομένα προεπεξεργασίας θέρμανση με μικροκύματα (Δοκιμή 1^η)- Σχήματα9 και 10

Θέρμανση με μικροκύματα σε ισχύ 20 W					
				PO₄-P	NH₄-N
Δείγμα	Χρόνος	Δόση H ₂ O ₂	Όξινες συνθήκες H ₂ SO ₄	Συγκέντρωση (mg/l)	Συγκέντρωση (mg/l)
Χωνευμένη Ιλύς	0 min	-	-	53,3	202,2
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	-	-	46,9	280,1
Χωνευμένη Ιλύς	4 min	-	-	28,3	272,4
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	-	+	282,1	500,5
Χωνευμένη Ιλύς	4 min	-	+	74,3	449,5

Πίνακας 16: Δεδομένα προεπεξεργασίας θέρμανση με μικροκύματα (Δοκιμή 2^η)-Σχήματα 11 και 12

Θέρμανση με μικροκύματα σε ισχύ 20 W					
				PO₄-P	NH₄-N
Δείγμα	Χρόνος	Δόση H ₂ O ₂	Όξινες συνθήκες H ₂ SO ₄	Συγκέντρωση (mg/l)	Συγκέντρωση (mg/l)
Χωνευμένη Ιλύς	0 min	-	-	53,3	229,4
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	1 ml	-	20,4	358,9
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	2,5 ml	-	20,5	347,7
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	1 ml	+	267,9	350,2
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	2,5 ml	+	263,2	355,1
Χωνευμένη Ιλύς	2 min	5 ml	+	235,6	370,6

7.3 Διαδικασία Μέτρησης φωσφορικών ιόντων

Για 100 ml αντιδραστηρίου A:

Χρησιμοποιήσαμε ένα ποτήρι ζέσεως στο οποίο τοποθετήθηκαν με την ακόλουθη σειρά τα εξής:

- i. 50 ml H_2SO_4
- ii. 5 ml Potassium Antimonyl Tartrate
- iii. 15 ml Ammonium Molybdate
- iv. 30 ml Ascorbic Acid

Η παρασκευή των αρχικών διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε ως εξής:

- i. *Θειϊκό οξύ H_2SO_4 (5N)*

70 ml H_2SO_4 σε 500 ml απιονισμένο νερό

- ii. *Διάλυμα Potassium Antimonyl Tartrate*

1,3715 g Potassium Antimonyl Tartrate σε 500 ml απιονισμένο νερό

- iii. *Διάλυμα Ammonium Molybdate*

20 g Ammonium Molybdate σε 500 ml απιονισμένο νερό

- iv. *Ascorbic Acid (0,1 N)*

1,76 g Ascorbic Acid σε 100 ml απιονισμένο νερό

Για την εφαρμογή της μεθόδου ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Διήθηση 50ml δείγματος από φίλτρα μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm
- Προσθήκη 8 ml αντιδραστηρίου A
- Καλή ανάδευση

- Χρόνος παραμονής 15 min
- Μέτρηση σε φασματοφωτόμετρο στα 880 nm με κυψελίδα 1 cm

7.4 Αμμωνιακό Άζωτο

[ftp://ftp.mn-net.com/english/Instruction leaflets/NANOCOLOR/91805en.pdf](ftp://ftp.mn-net.com/english/Instruction%20leaflets/NANOCOLOR/91805en.pdf)