

# ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ: Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

**I. Μπούντας, Π.Γ. Κουτσούκος**

*Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τ.Κ.26504, Πάτρα*

*Τδρμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)/Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ),  
Σταδίου, Πλατάκι Αχαΐας, Τ.Κ.26504, Πάτρα*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο φωσφόρος αποτελεί ένα από τα σημαντικά στοιχεία τα οποία αποτελούν απειλή ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα και των υπόγειων υδάτων ιδιαίτερα όταν τα συστήματα αυτά είναι πλησίον αγροτικών καλλιεργειών ή και βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση φωσφόρου στα υδατικά απόβλητα, τα τελευταία 10-15 χρόνια γίνονται συστηματικές προσπάθειες για την ανάκτηση της σημαντικής αυτής πρώτης ύλης. Η προσπάθεια διεθνώς επικεντρώνεται στην ανάκτηση του φωσφόρου με τη μορφή φωσφορικών αλάτων, η διαλυτότητα των οποίων κυμαίνεται από χαμηλή έως μέτρια. Μια ιδιαίτερα ελκυστική προοπτική αποτελεί η ανάκτηση του φωσφόρου από υδατικά συστήματα με τη μορφή εξαένυδρου εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , MAP, γνωστό και ως στρουβίτης). Το στερεό αυτό έχει διαλυτότητα η οποία επιτρέπει τη χρήση του ως λιπάσματος εδάφους, το οποίο απελευθερώνει βραδέως τα θρεπτικά συστατικά από τα οποία συνίσταται. Ένα σημαντικό πρόβλημα κατά την ανάκτηση του MAP από αστικά (και βιομηχανικά) λύματα είναι η παρουσία τοξικών βαρέων μετάλλων, τα οποία πιθανώς μεταφέρονται στους κρυστάλλους του MAP με διάφορους μηχανισμούς (προσρόφηση, συγκαταβύθιση, ιοντοανταλλαγή). Η επαλήθευση της πιθανότητας αυτής θα καθιστούσε το κρυσταλλικό υλικό ακατάλληλο για χρήση ως λίπασμα.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάκτησης φωσφόρου σε υπέρκορα υδατικά διαλύματα με τη μορφή του MAP. Μετρήθηκε η κινητική του σχηματισμού του άλατος αυτού, τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό pH. Σε όξινο προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα σχηματισμού MAP σε απόβλητα χωρίς την προσθήκη αλκαλίων. Σε αλκαλικές τιμές pH αναμένεται η αύξηση της απόδοσης σχηματισμού MAP λόγω σημαντικής αύξησης του υπερκορεσμού. Στις τιμές αυτές pH ωστόσο, η συγκαταβύθιση υδροξειδίων άλλων μετάλλων έχει αυξημένες πιθανότητες. Για τον λόγο αυτό, η μελέτη της κρυσταλλικής ανάπτυξης του MAP σε υπέρκορα διαλύματά του επεκτάθηκε και σε μετρήσεις παρουσία μολύνσεων βαρέων μετάλλων (Fe, Mn, Ni, Cd, Cr) καθώς και αρσενικών ιόντων. Τα πειράματα έγιναν σε αντιδραστήρα, η λειτουργία του οποίου ελεγχόταν με την βοήθεια υπολογιστή, με το κατάλληλο λογισμικό το οποίο δημιουργήθηκε εξολοκλήρου στο εργαστήριο. Η παράμετρος κλειδί η παρακολούθηση του οποίου ήταν χαρακτηριστική της διεργασίας της κρυσταλλικής ανάπτυξης MAP ήταν το pH, το οποίο μετρείτο με αισθητήρα συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου/Ag-AgCl. Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα, ο οποίος ήταν κατασκευασμένος από βιομηχανικό υάλο (pyrex®) ήταν 500ml. Όλα τα πειράματα της παρούσας εργασίας έγιναν στους  $25 \pm 0.2^\circ C$ , ενώ τα υπέρκορα διαλύματα παρασκευάζονταν στον αντιδραστήρα από στοκ διαλύματα  $MgCl_2 \cdot 7H_2O$ ,  $NH_4H_2PO_4$ , NaCl και  $NaNO_3$  τα οποία είχαν προηγουμένως προτυποποιηθεί. Η στοιχειομετρία στα υπέρκορα διαλύματα Mg:N:P = 1:1:1. Τα υπέρκορα διαλύματα της παρούσας εργασίας ήσαν σταθερά και η έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης γινόταν με την προσθήκη κρυσταλλικών φύτρων στρουβίτη. Οι ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης μετρήθηκαν από τους όγκους των αντιδραστηρίων τα οποία προσετίθεντο, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ο υπερκορεσμός των αντιστοιχών διαλυμάτων. Η εξάρτηση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης από τον υπερκορεσμό έδειξε ότι ο μηχανισμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης ελέγχεται από επιφανειακή διάχυση των

δομικών μονάδων στα κρυσταλλικά φύτρα του στρουβίτη, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Οι μετρήσεις του ρυθμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης παρουσία των στοιχείων τα οποία μελετήθηκαν έδειξαν ότι, στα επίπεδα τα οποία διασφάλιζαν το ότι δεν ήταν δυνατή η συγκαταβύθιση των αντίστοιχων μεταλλοξειδίων, δεν υπήρξαν στατιστικώς σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Προκειμένου να διερευνηθεί η αλληλεπίδραση των επιμολύνσεων οι οποίες δοκιμάστηκαν με τους κρυστάλλους του στρουβίτη, εξετάστηκε πειραματικά η τυχόν κατακράτησή τους από το στερεό. Στα πειράματα αυτά, χρησιμοποιήθηκαν αιωρήματα στρουβίτη σε αντίστοιχα κορεσμένα διαλύματα, παρουσία σειράς συγκεντρώσεων των επιμολύνσεων που μελετήθηκαν. Η εξισορρόπηση των αιωρημάτων έγινε με κυκλοτερή περιστροφή τους εντός θερμοστατούμενου θαλάμου, στους 25 °C. Δείγματα ελήφθησαν σε χρονικά διαστήματα 0, 24 και 72 ωρών και στη συνέχεια έγινε ανάλυση της υδατικής φάσης ως προς την περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα. Βάσει των αναλύσεων αυτών κατασκευάστηκαν οι ισόθερμοι κατακράτησης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι μετά την ολοκλήρωση της εξισορρόπησης τα στοιχεία As, Fe, Cd, Cr, και Mn δεν είχαν αλληλεπιδράσει με το κρυσταλλικό υπόστρωμα. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε το Ni (II), το οποίο ροφήθηκε και μάλιστα αντιστρεπτά, σε σχετικά σημαντικό βαθμό. Τα δεδομένα προσαρμόστηκαν ικανοποιητικά στην ισόθερμο Freundlich. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων της κρυσταλλικής ανάπτυξης με τα αντίστοιχα της ρόφησης, έδειξε ότι η απουσία κατακράτησης της επιμόλυνσης από το στερεό διασφαλίζει την απουσία επίδρασης στην κινητική της κρυστάλλωσης, ενώ η κατακράτηση έχει ως συνέπεια μεταβολή του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης.