

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ PHOSLOCK™

Μιλτιάδης Ζαμπάρας, Γαβριήλ Γαβριήλ, Φραγκίσκος Κουτελιέρης*, Ιερόθεος Ζαχαρίας
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Παν/μιο Πατρών, Σεφέρη 2, 30100 Αγρίνιο, Ελλάδα,
Τηλ.: +30 26410-74196, Fax: +30 26410-74176, E-mail address: fcoutelieris@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το βασικό αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η θεωρητική και πειραματική μελέτη της προσρόφησης φωσφορικών αλάτων σε Phoslock™. Το τελευταίο είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο παγκοσμίως προκειμένου να ελεγχθούν τα επίπεδα φωσφόρου στο πόσιμο νερό. Αρχικά εκτελέστηκαν πειράματα σε στήλες, προκειμένου να προσδιοριστεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού, και στη συνέχεια έγιναν προσομοιώσεις της διεργασίας σε περιβάλλον CFD. Η απόδοση της προσρόφησης για θερμοκρασία $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπολογίστηκε από τις προσομοιώσεις σε 87.41%, και είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την αντίστοιχη, πειραματικώς προσδιοριζόμενη τιμή (περ. 87%). Όμως, παρατηρήθηκε μια απόκλιση της τάξης του 10%, στη χειρότερη περίπτωση, μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρητικών εκτιμήσεων, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται έως $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η απόκλιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην προσέγγιση μοναδιαίας κυψελίδας, η οποία έχει δείχθει ότι υπερεκτιμά την προσροφητική ικανότητα των υλικών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φώσφορος είναι ένα από τα πιο σημαντικά θρεπτικά συστατικά σε συστήματα λιμνών, λόγω της υπερβολικής βιοδιαθεσιμότητάς του, η οποία είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο του ευτροφισμού. Η απελευθέρωσή του φωσφόρου από το ίζημα στο νερό της λίμνης μπορεί να είναι τόσο έντονη και επίμονη ώστε να εμποδίζει οποιαδήποτε βελτίωση της ποιότητας των υδάτων για μεγάλο χρονικό διάστημα, το οποίο σε μερικές περιπτώσεις είναι της τάξης των δεκαετιών [1, 4].

Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται λανθάνιο (La) για τη μείωση των φωσφορικών αλάτων, πλην όμως θα μπορούσε να είναι τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη συχνότητα χρήσης [5]. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την ενσωμάτωση της La στη δομή των αργιλικών ορυκτών, όπως ο μπεντονίτης, όπου είναι δυνατόν να εκμεταλλευτούμε τη μεγάλη Ικανότητα Ιοντοεναλλαγής Κατιόντων (Cation Exchange Capacity - CEC) που έχει. Έτσι, δημιουργήθηκε τη δεκαετία του 1990 το Phoslock™, από τον Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) [5]. Από τότε, πλήθος δοκιμών σε μικρή και μεγάλη κλίμακα, τόσο σε εργαστήρια όσο και στο πεδίο, έχουν αποδείξει ότι το Phoslock™ μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση του Διαλυμένου Ένεργου Φωσφόρου (SRP) στη στήλη του νερού περισσότερο από 97% μέσα σε 24-36 ώρες. Επιπλέον, το Phoslock™ σχηματίζει το εξαιρετικά σταθερό ορυκτό LaPO_4 παρουσία φωσφορικών. Για ένα μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών, οι σπάνιες γαίες στην αργιλική δομή μπορούν είτε να αντιδράσουν με το φωσφορικό ανιόν στην υδάτινη φάση ή να παραμείνουν σε αυτή τη δομή [6]. Το Phoslock™ έχει ταξινομηθεί ως μη επικίνδυνο υλικό παρότι μπορεί να είναι τοξικό για ορισμένους υδρόβιους οργανισμούς [7]. Έχει επίσης δείχθει ότι το La μπορεί μεν να απελευθερωθεί από το υλικό αλλά σε ασήμαντες ποσότητες, δηλ. 0.13E^{-3} έως 2.3E^{-3} mg/L [8]. Γενικά, το Phoslock™ εφαρμόζονται στην επεξεργασία ύδατος μέσω δύο κύριων τεχνικών: είτε σε κοκκώδη μορφή ή ως παχύ αιώρημα το οποίο ψεκάζεται πολλαπλώς στο νερό [9].

Η μαθηματική προσομοίωση θεωρείται γενικά ένα ισχυρό εργαλείο για την πλήρη κατανόηση της φυσικής και της χημείας που εμπλέκονται στις διαδικασίες μείωσης των φωσφορικών με χρήση Phoslock™. Επιπλέον, η υπολογιστική ρευστοδυναμική (CFD) μπορεί να είναι χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση πολύπλοκων συστημάτων που αφορούν στη ροή ρευστού και στις διαδικασίες μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Τα υφιστάμενα μαθηματικά μοντέλα που αφορούν στην προσρόφηση φωσφορικών από Phoslock™ δεν περιλαμβάνουν τις απαιτούμενες λεπτομέρειες για τις διεργασίες και τα φαινόμενα που πραγματικά λαμβάνουν χώρα. Έτσι, ο κύριος στόχος αυτής της μελέτης είναι η πειραματική και η θεωρητική διερεύνηση της διαδικασίας προσρόφησης φωσφορικών από Phoslock™, μιας και το τελευταίο αποτελεί εργαλείο που χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο για τον έλεγχο του φωσφόρου σε καταστάσεις ευτροφισμού. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας, προκειμένου να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα του υλικού σχετικά με την προσρόφηση φωσφορικών, ενώ υλοποιήθηκαν και προσομοιώσεις που οδήγησαν σε βαθύτερη κατανόηση της διαδικασίας απομάκρυνσης. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην πρόσληψη φωσφόρου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά παρασκευάστηκε τυπικό φωσφορικό διάλυμα 50 mg / λίτρο, με διάλυση 0.2197 g KH₂PO₄ (Merck, 99.5% καθαρότητα) σε 1.0 λίτρο απιονισμένου νερού. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσδιορίστηκαν με δείγμα 0.02 gr Phoslock™ ενώ χρησιμοποιήθηκαν 50 ml υδατικών διαλυμάτων φωσφορικών με αρχικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0.05 έως 5 mg / L. Τα πειράματα διεξήχθησαν επί 3 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (25 ± 1°C) και σε pH = 7. Μετά την ισορροπία, το αιώρημα διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση και η συγκέντρωση (Ce) μετρήθηκε με φασματοφωτομετρική μέθοδο [10] χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Lambda 25 UV/VIS (Perkin-Elmer). Το όριο προσδιορισμού της αναλυτικής μεθόδου ήταν 0.01 mg PO₄⁻³ / λίτρο. Το ποσό που προσροφάται (QE) υπολογίστηκε από τη διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης (C₀) και της συγκέντρωσης σε ισορροπία. Παρασκευάστηκαν επίσης δείγματα χωρίς προσροφητικό προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως μάρτυρες. Τα κινητικά δεδομένα για τη προσρόφηση φωσφορικού άλατος από Phoslock™ μελετήθηκαν σε χρόνους επαφής που κυμαίνονται μεταξύ 15 και 250 λεπτών και χρησιμοποιώντας βελτιστοποιημένες συνθήκες: pH = 7, συγκέντρωση φωσφορικών 0.1 mg / L, δόση προσροφητικού 0.02 g, και θερμοκρασία 25 ± 1°C [11]. Διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασίες 5, 15, 25 και 35°C για να εκτιμηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν εις διπλούν.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗ

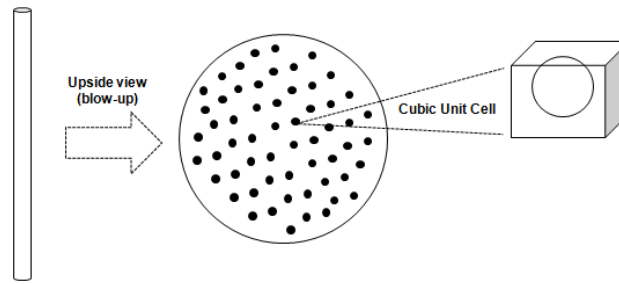
Για τις ανάγκες των προσομοιώσεων της προσρόφησης, δημιουργήθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο, ανάλογο της μοναδιαίας κυψελίδας (unit-cell) [12]. Έτσι, θεωρήθηκε πως όλοι οι κόκκοι Phoslock™ καταβυθίζονται στο διάλυμα με την ίδια ταχύτητα οπότε το προσροφητικό υλικό λειτουργεί ως μια «κουρτίνα» που βυθίζεται με σταθερή ταχύτητα. Κατά συνέπεια, το πορώδες μπορεί να προσεγγιστεί θεωρώντας διάστατη εκδοχή για τη γεωμετρία ως εξής:

$$\varepsilon = \frac{S_{void}}{S_{bed}} = \frac{S_{bed} - S_{grains}}{S_{bed}} = 1 - \frac{S_{grains}}{S_{bed}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_g} \pi R_i^2}{\pi R_{bed}^2} \quad (1)$$

όπου R_i είναι η ακτίνα της σφαίρας i , R_{bed} είναι η ακτίνα της κλίνης (= 0.0631 m) και N_g είναι το πλήθος των κόκκων. Θεωρώντας πως οι ακτίνες των κόκκων είναι όλες ίσες (δηλ, $R_i = R = \text{σταθ.}$), το πλήθος N_g μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$N_g = \frac{m}{\frac{4}{3} \pi R^3} = 7156592 \text{ grains} \quad (2)$$

Υποθέτοντας ομοιόμορφη κατανομή των κόκκων στην επιφάνεια του ρευστού χωρίς να υπάρχει επαφή μεταξύ τους, διαρείται η επιφάνεια σε N_g το πλήθος κυβικές μοναδιαίες κυψελίδες, μια εκάστη των οποίων περιέχει έναν σφαιρικό στερεό κόκκο, τοποθετημένο στο κέντρο της. Πρέπει να σημειωθεί πως οι διαστάσεις του εξωτερικού κύβου ρυθμίζονται έτσι ώστε το πορώδες της κυψελίδας να ισούται με αυτό του πραγματικού μέσου. Η θεμελιώδης ιδέα πίσω από την θεώρηση αυτή είναι η αναπαράσταση του συνολικού μέσου από την μοναδιαία κυψελίδα, όχι μόνο από γεωμετρικής άποψης αλλά και σε επίπεδο διεργασιών που λαμβάνουν χώρα (Σχήμα 1). Συνεπώς, πρέπει να επιλυθεί το πρόβλημα της ροής και της μεταφοράς μάζας με αντίδραση, στον χώρο που καταλαμβάνει το ρευστό εντός της κυψελίδας. Θεωρείται έτσι πως ο κενός χώρος εντός της κυψελίδας καταλαμβάνεται από ένα Νευτώνειο ρευστό το οποίο ρέει σε συνθήκες στρωτής ροής και το οποίο περιέχει μια διαλελυμένη ουσία, η οποία αντιδρά ετερογενώς στη διεπιφάνεια ρευστού/στερεού, δηλ. όταν έρθει σε επαφή με τον κόκκο. Η αντίδραση αυτή περιγράφει επαρκώς έναν μηχανισμό ρόφησης σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας.

Εδώ, η διαλελυμένη ουσία είναι το φωσφορικό άλας PO_4^{3-} , το οποίο διαχέεται και συνάγεται στη ρευστή φάση έως ότου συναντήσει την στερεή επιφάνεια του PhoslockTM, όπου προσροφάται σε συνθήκες σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η ετερογενής αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η:



η οποία θεωρείται πρώτης τάξεως, οπότε ο ρυθμός της δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$r_{PO_4^{3-}} = -k_c(T)C_{PO_4^{3-}} = -k_{c,0}e^{\frac{E_a}{RT}}C_{PO_4^{3-}} \quad (4)$$

όπου $k_c(T)$ είναι η κινητική σταθερά, T η θερμοκρασία, $C_{PO_4^{3-}}$ η συγκέντρωση του φωσφορικού άλατος, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Οι διεργασίες μεταφοράς μπορούν να περιγραφούν σε μόνιμη κατάσταση ως εξής:

$$\text{Συνέχεια: } \nabla \cdot (\rho \underline{U}) = 0 \quad (5)$$

$$\text{Μεταφορά ορμής: } \nabla \cdot (\rho \underline{U} \underline{U}) = -\nabla P + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} \quad (6)$$

$$\text{Μετάδοση θερμότητας: } \nabla \cdot (\rho \underline{U} h_i) = -\nabla \cdot \underline{q} \quad (7)$$

$$\text{Μεταφορά μάζας: } \nabla \cdot (\rho \underline{U} Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla Y_i) + \dot{\omega}_i \quad (8)$$

όπου \underline{U} είναι το διάνυσμα της ταχύτητας, ρ η πυκνότητα του ρευστού, P η πίεση, $\underline{\underline{\tau}}$ ο τανυστής των διατμητικών τάσεων και h_i η ενθαλπία σχηματισμού του στοιχείου i . Η ροή θερμότητας \underline{q} δίνεται ως:

$$\underline{q} = -k \nabla T + \sum_{i=1}^{N_s} \underline{J}_i h_i \quad (9)$$

όπου k είναι η θερμική αγωγιμότητα, η οποία υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των αερίων, και N_s είναι το πλήθος των στοιχείων. Η μαζική παροχή \underline{J}_i του στοιχείου i δίνεται ως:

$$\underline{J}_i = \rho \underline{U} Y_i - \rho D_i \nabla Y_i \quad (10)$$

όπου Y_i είναι το κλάσμα μάζας του στοιχείου και D_i ο συντελεστής διάχυσης του στο μείγμα. Τέλος, $\dot{\omega}$ είναι ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του στοιχείου i λόγω των αντιδράσεων.

Η μακροσκοπική απόδοση του PhoslockTM όσον αφορά στην προσρόφηση των φωσφορικών περιγράφεται από την απόδοση προσρόφησης, λ , η οποία είναι ένας αδιάστατος συντελεστής που προκύπτει από τον λόγο του ρυθμού προσρόφησης ως προς τον ρυθμό εισαγωγής ουσίας στο σύστημα:

$$\lambda = \frac{\iint_{S_{\text{inter}}} \left(C_{PO_4^{3-}} \underline{U} \right) \underline{n} dS - \iint_{S_{\text{inter}}} \left(C_{PO_4^{3-}} \underline{U} \right) \underline{n} dS}{\iint_{S_{\text{inter}}} \left(C_{PO_4^{3-}} \underline{U} \right) \underline{n} dS} \quad (11)$$

όπου \underline{n} είναι το μοναδιαίο διάνυσμα, κάθετο στην επιφάνεια που συμβαίνει η προσρόφηση.

Για τις ανάγκες των προσομοιώσεων, αγνοήθηκε η επίδραση της βαρύτητας και θεωρήθηκε στρωτή ροή για το ομογενές μείγμα, του οποίου οι τιμές για την πυκνότητα, το ιξώδες, τη θερμική αγωγιμότητα και τους συντελεστές διάχυσης υπολογίστηκαν από την τυπική θεώρηση των στοιχείων και των διεργασιών, ενώ η ειδική θερμότητα προέκυψε με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα JANAF. Για τις ανάγκες των προσομοιώσεων θεωρήθηκαν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά για την αντίδραση [13]: $E_a=2044.75$ kJ/mole, $pH=7$, $k_{c,\theta}=6000$ m³/s kg, συγκέντρωση μείγματος στην είσοδο 20 mg ανά λίτρο ύδατος.

Όσον αφορά στις συνοριακές συνθήκες, θεωρήθηκε πίεση 1 atm στην επιφάνεια εξόδου και κάθετη ταχύτητα 1.6×10^{-4} m/s στην είσοδο, όπως άλλωστε μετρήθηκαν πειραματικά. Πέραν αυτών, θεωρήθηκαν μηδενικές θερμικές ροές και μαζικές παροχές στα τοιχώματα και στην έξοδο, ενώ η θερμοκρασία εισόδου ρυθμίστηκε στους 273 K.

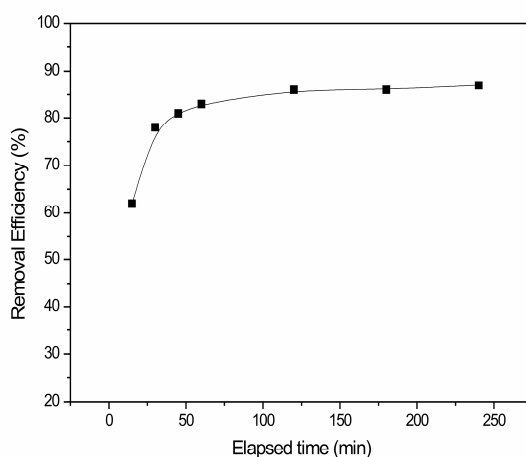
Για την αριθμητική επίλυση του συζευγμένου προβλήματος μεταφοράς χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος πεπερασμένων όγκων και ο αλγόριθμος SIMPLEC (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Consistent) για την πίεση. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 1. Στις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε ένας υπολογιστής HP Compaq 6000 Pro MT PC με επεξεργαστή Intel® Core™2 Duo CPU E7500 στους 2.93GHz και μνήμη 2GB RAM. Δεδομένου ότι η απαιτούμενη ακρίβεια ήταν τουλάχιστον της τάξης 10^{-4} για όλες τις εμπλεκόμενες ποσότητες, ο χρόνος που απαιτήθηκε για να υπάρξει σύγκλιση ήταν περίπου 10 λεπτά, δηλ. περίπου 150 επαναλήψεις.

Πίνακας 1. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις.

Ποσότητα	Έκφραση	Αναφορά
Ιξώδες	$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MW_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu}$	
Συντελεστής σύγκρουσης	$\Omega_\mu = \frac{1.16145}{(T^*)^{0.14874}} + \frac{0.52487}{e^{0.77320(T^*)}} + \frac{2.16178}{e^{2.43787(T^*)}}$	
Αδιάστατη θερμοκρασία	$T^* = \frac{\kappa T}{\varepsilon}$	
Συντελεστής διάχυσης (προσέγγιση Bruggeman)	$D_{i,eff} = \varepsilon^\tau D_i$	[14]
Δαιδαλώδες	$\tau^2 = \frac{1}{1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{3}}}$	[15]

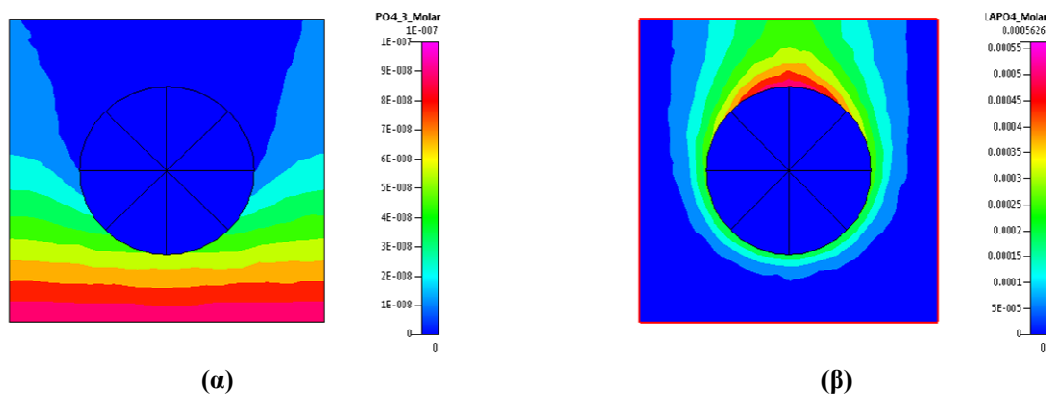
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η κινητική της προσρόφησης των φωσφορικών σε Phoslock™ και πιο συγκεκριμένα, το ποσό των προσροφημένων φωσφορικών αλάτων, όπως μετρήθηκε πειραματικά, ως συνάρτηση του χρόνου. Φαίνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης λαμβάνει χώρα τα πρώτα 50 λεπτά. Όσο αυξάνεται ο χρόνος, ο ρυθμός μεταβολής της απομάκρυνσης μειώνεται και μετά τα 100 λεπτά γίνεται σχεδόν αμελητέος, ενώ περίπου στα 120 λεπτά η ρόφηση εμφανίζει ισορροπία. Οι υψηλοί ρυθμοί προσρόφησης που παρατηρούνται στην αρχή των πειραμάτων μπορούν να αποδοθούν στον πολύ χαμηλό κορεσμό της ενεργής επιφάνειας σε προσροφημένα φωσφορικά, οπότε δημιουργούνται μεγάλες βαθμίδες συγκέντρωσης πλησίον της επιφάνειας. Με την πάροδο του χρόνου οι βαθμίδες αυτές μειώνονται ενώ, παράλληλα, εμφανίζονται φαινόμενα ενδομοριακής διάχυσης, παράγοντες που από κοινού οδηγούν σε βαθμιαία ελάττωση της προσρόφησης.



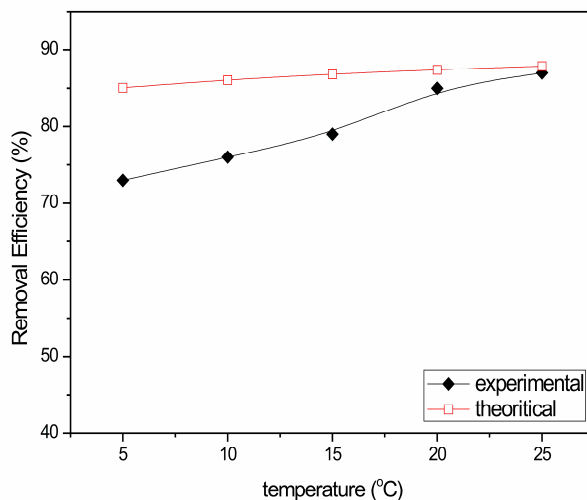
Σχήμα 2. Ισόθερμη προσρόφησης φωσφορικών σε Phoslock™ με αρχική συγκέντρωση 0.1 mg/L, pH=7.0, και T=25 °C.

Στα Σχήματα 3α και 3β παρουσιάζονται τυπικά αποτελέσματα σε μικροσκοπική κλίμακα, τα οποία προέρχονται από τις προσομοιώσεις. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για τις χωρικές κατανομές της συγκέντρωσης των αντιδρόντων (Σχήμα 3α) και των προϊόντων (Σχήμα 3β). Είναι προφανές ότι οι βαθμίδες συγκέντρωσης εμφανίζονται στην ευρύτερη περιοχή της επιφάνειας που προσροφά, ενώ οι περιοχές που εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις αντιδρόντων χαρακτηρίζονται από μικρές συγκεντρώσεις προϊόντων, και αντιστρόφως. Η μέγιστη συγκέντρωση προϊόντος εμφανίζεται στο σημείο στασιμότητας, όπου δεν υπάρχει συναγωγή, οπότε ελαχιστοποιείται η πιθανότητα να παρασυρθεί από το ρεύμα το φωσφορικό και να διαφύγει από την κυψελίδα. Αξιοσημείωτη είναι επίσης και η συμφωνία των προσομοιώσεων με τις πειραματικές μετρήσεις όσον αφορά στη προσροφητική ικανότητα: η απόδοση της προσρόφησης εκτιμήθηκε 87.41% θεωρητικά έναντι περίπου 87% που μετρήθηκε πειραματικά.



Σχήμα 3. Χωρική κατανομή της συγκέντρωσης του PO_4^{3-} (α) και του $LaPO_4$ (β).

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσροφητική ικανότητα του Phoslock™. Φαίνεται πως οι υψηλές θερμοκρασίες (κοντά στους 35 °C) ευνοούν σημαντικά την προσρόφηση ενώ, γενικά, η θερμοκρασία είναι ευνοϊκός παράγοντας για τη διεργασία, δεδομένου ότι η προσροφητική ικανότητα αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αυτή η συμπεριφορά υπογραμμίζει τον ενδόθερμο χαρακτήρα της διεργασίας αλλά οφείλεται και στο ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης και ισχυρότερη διάχυση. Η απόκλιση μεταξύ πειραματικών αποτελεσμάτων και προσομοιώσεων είναι κάπως σημαντική (της τάξης του 10% για $T = 10$ °C), παρόλο που για $T = 25$ °C η σύμπτωση είναι σχεδόν τέλεια. Η απόκλιση αυτή μάλλον οφείλεται στις ενδογενείς αδυναμίες που περιλαμβάνει η θεώρηση της μοναδιαίας κυψελίδας για τη μοντελοποίηση κοκκώδων μέσων [16].



Σχήμα 3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση από Phoslock™.

Από την άλλη μεριά οι προσομοιώσεις οδήγησαν στη βαθιά κατανόηση της διεργασίας, μέσω των αδιάστατων αριθμών Peclet and Damköhler που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Είναι σαφές πως η βασική οδηγούσα δύναμη είναι η αντίδραση, ενώ η συναγωγή είναι σημαντικά ισχυρότερη της διάχυσης. Η συσχέτιση όλων αυτών εισάγει μια πεπλεγμένη συμπεριφορά στο σύστημα, η οποία καθορίζεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Έτσι, φαίνεται πως η πλειοψηφία του φωσφορικού που προσεγγίζει την επιφάνει τελικώς προσροφάται, όπως υποδηλώνει ο μεγάλος αριθμός Damköhler, αλλά η ποσότητα που διαφέγει από την κυψελίδα είναι αρκετά μεγαλύτερη αυτής που προσεγγίζει την επιφάνεια (υψηλός Peclet).

Πίνακας 2. Αδιάστατοι αριθμοί που καθορίζουν τη διεργασία.

T(°C)	Peclet = συναγωγή / διάχυση	Damköhler = αντίδραση / διάχυση
5	10.90	210.60
10	9.54	220.49
15	8.48	230.48
20	7.63	240.55
25	6.94	250.71

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε θεωρητικά και πειραματικά η προσρόφηση φωσφορικών σε Phoslock™, θεωρώντας τη διεργασία αυτή ως εργαλείο για την απόκαταση μιας λίμνης με βεβαρυμένο περιβαλλοντικό δυναμικό. Συμπερασματικά:

1. Η προσροφητική ικανότητα του Phoslock™ προσδιορίστηκε από τις προσομοιώσεις ως 87.41 % στους 25 °C, και είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα (~87%).

2. Η απόκλιση μεταξύ προσομοιώσεων και πειραμάτων σε άλλες θερμοκρασίες, η οποία γίνεται περ. 10% για 10 °C, αποδίδεται στην κατασκευαστικές αδυναμίες της προσέγγισης μοναδιάας κυψελίδας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Søndergaard M., Jensen J.P., Jeppesen E., Hydrobiologia. **506-509**:135 (2003).
- [2]. Zamparas M., Zacharias I., Sci. Total Environ. **496**:551 (2014).
- [3]. Søndergaard M., Jensen J.P., Jeppesen E., Freshw. Biol. **50**:1605 (2005).
- [4]. Kagalou I., Papastergiadou E., Leonardos I., J. Environ. Manage. **87**:497 (2008).
- [5]. Robb M., Greenop B., Goss Z., Douglas G., Adeney J., Hydrobiologia. **494**:237 (2003).
- [6]. Barry M.J., Meehan B.J., Chemosphere. **41**:1669 (2000).
- [7]. Martin M.L., Hickey C.W., Phase 1: Acute Toxicity (2001).
- [8]. Lüring M., Tolman Y., Water Res. **44**:309 (2010).
- [9]. Akhurst D., Jones G.B., McConchie D.M., Mar. Freshw. Res. **55**:715 (2004).
- [10]. Zamparas M., Gianni A., Stathi P., Deligiannakis Y., Zacharias I., Appl. Clay Sci. **62-63**:101 (2012).
- [11]. Zamparas M., Drosos M., Georgiou Y., Deligiannakis Y., Zacharias I., Chem. Eng. J. **225**:43 (2013).
- [12]. Kuwabara S., J. Phys. Soc. Japan. **14**:527 (1959).
- [13]. Haghseresht F., Wang S., Do D.D., Appl. Clay Sci. **46**:369 (2009).
- [14]. Pulkrabek W.W., Engineering fundamentals of the internal combustion engine, Pearson Prentice Hall: USA (2003), p. 76.
- [15]. Beeckman J.W., Chem. Eng. Sci. **45**:2603 (1990).
- [16]. Coutelieis F., Delgado J.M.P.Q., Transport Processes in Porous Media, Springer Netherlands (2012), p. 106.