

# Χρήση ζεόλιθων στην αποκατάσταση ποιοτικών παραμέτρων του εδάφους - Εφαρμογή στο έργο

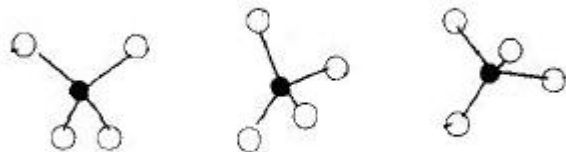
LIFE "Στρατηγικές για τη βελτίωση και προστασία  
του εδάφους από τη διάθεση αποβλήτων  
ελαιοτριβείων στις Μεσογειακές χώρες -  
PROSODOL"

Παρουσίαση: Κυριάκος Ελαιόπουλος, Χημικός Μηχανικός,  
Ινστιτούτο Εδαφολογίας ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.

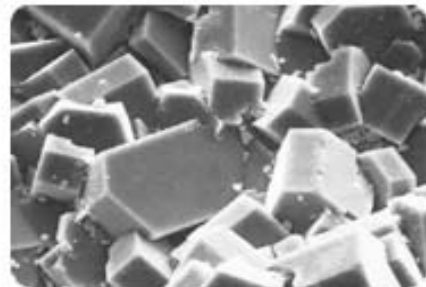
# ΖΕΟΛΙΘΟΙ

- Αργιλοπυριτικά ορυκτά τρισδιάστατης δομής.
- Βασική δομική μονάδα: τετράεδρα  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  &  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  .  $[\text{Si}/\text{Al}>1]$
- Τα τετράεδρα έχουν κοινά άτομα οξυγόνου και σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα δακτυλίων (μικροπόροι) με καθορισμένες δομές ανά οικογένεια ζεολίθων.
- Ανταλλάξιμα ενυδατωμένα κατιόντα μέσα στους δακτύλιους ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) εξισορροπούν το έλλειμμα φορτίου.
- Η ανομοιογενής ειδική επιφάνεια προσφέρει γέφυρες υδρογόνου (υδροφιλία).
- Μικροπορώδες: πολύ ομοιόμορφο, οφείλεται σε κρυσταλλική δομή.
- Μεσοπορώδες: ανομοιόμορφο, λόγω ασυνεχειών δομής, προσμίξεων & διάταξης μικροκρυστάλλων.

## Βασικό δομικό τετράεδρο



## Κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου



## Κρυσταλλική δομή (στοιχειώδες κελί)

*A. Arcoya et al./Microporous Materials 7 (1996) 1-13*

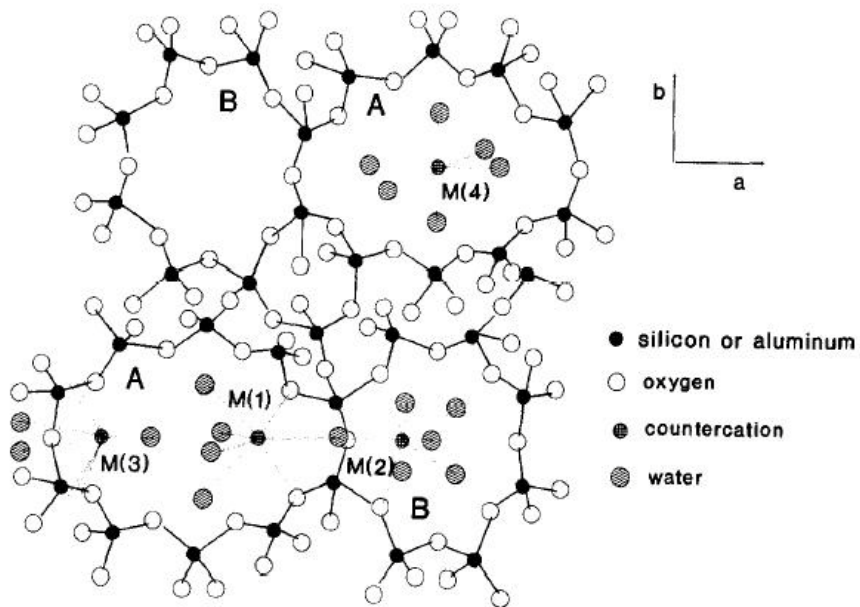


Fig. 1. The *c*-axis projection of the structure of clinoptilolite, showing the cation.

## Κόκκοι / βράχοι



## Σε μορφή άμμου





Πυραμίδα στο Monte Alban (Mexico) χτισμένη από την ινδιάνικη φυλή των Zaratoc. Το κτίσμα αποτελείται από ζεολιθικούς ογκόλιθους.



Mitla (Mexico): Λεπτομέρεια ανάγλυφου διάκοσμου στο εσωτερικό ναού.



Καππαδοκία: Πρωτοχριστιανικός ναός σκαμμένος σε ζεολιθικό βράχο.



Καππαδοκία: Πόλη σκαμμένη σε ζεολιθικό μέγιστο.

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '50:

Γενικά πιστευόταν ότι ήταν σπάνια ορυκτά με μόνο ακαδημαϊκής φύσης γεωλογικό ενδιαφέρον.

1955-1960:

Μελέτες γεωλόγων έδειξαν ότι τεράστιες ποσότητες επιφανειακών πετρωμάτων ηφαιστειογενούς / ιζηματογενούς προέλευσης αποτελούνταν κατά πάρα πολύ υψηλό ποσοστό από ζεολιθικούς κρυστάλλους.

1960-1980:

Ανακαλύπτονται δεκάδες κοιτάσματα αρκετά υψηλής καθαρότητας και δυναμικότητας εκατομμυρίων μέχρι και πολλών δισεκατομμυρίων τόνων το καθένα. Οι «κλινοπτιλόλιθοι» είναι οι πιο κοινοί ζεόλιθοι στη φύση.

1980:

Συστηματική εξόρυξη & εμπορεία φυσικού ζεόλιθου: 300 000 τόνοι ανά τον κόσμο (οι 150 000 στην Ευρώπη). 250 000 τόνοι καταλήγουν στη χαρτοβιομηχανία και σε οικοδομικά υλικά.

1999:

Παγκόσμια παραγωγή: 3 - 4 εκατομμύρια τόνοι. Μόνο στην Κίνα υπολογίζονται περίπου 2.5 εκατομμύρια τόνοι! Η χρήση ζεολίθων δοκιμάζεται σε πιο σύνθετες & απαιτητικές εφαρμογές.



## Κλινοπτιλόλιθος

- Τεράστια επιφανειακά κοιτάσματα μεγάλης καθαρότητας - χαμηλό κόστος εξόρυξης.
- Η υπεραφθονία του κλινοπτιλόλιθου έχει οδηγήσει σε μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον, ειδικά σε Ιαπωνία, Ν. Κορέα, ΗΠΑ, Μεξικό, Κούβα, Ουγγαρία, Βουλγαρία, χώρες της πρώην ΕΣΣΔ, Ιράν, Μογγολία, Κίνα, Αυστραλία.
- Ελλάδα: συναντάται στη Θράκη, στο Ιόνιο & το Αιγαίο (Σάμος, Λέσβος, Μήλος κ.α.). Τα κοιτάσματα που κρίνονται αξιοποιήσιμα προς το παρόν εντοπίζονται μόνο στη Θράκη επειδή είναι πιο μεγάλα, πιο προσβάσιμα και σε γενικές γραμμές έχουν πιο υψηλή καθαρότητα. Κυρίως χρησιμοποιείται σε δομικά υλικά - συμπληρώματα και ως συμπληρώματα - βελτιωτικά σε ζωοτροφές.
- Ο κλινοπτιλόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί πάρα πολύ σε περιβαλλοντικές εφαρμογές κυρίως λόγω της εκλεκτικότητάς του σε διεργασίες ιοντοεναλλαγής.

## Γενικές εφαρμογές κλινοπτιλόλιθου:

- Συμπληρωματικό υλικό στη χαρτοβιομηχανία (filler χαρτοπολτού). Βελτιώνει την αντοχή σε όλους σχεδόν τους τύπους χαρτιού. Στο χαρτί εφημερίδας βρέθηκε ότι βελτιώνει την ευκρίνεια κατά την εκτύπωση φωτογραφιών.
- Πρόσθετο σε τσιμέντα (ποζολανικές ιδιότητες & καλύτερη μόνωση).
- Συμπληρώματα (fillers) στην παραγωγή πολυμερών.
- Εκλεκτική προσρόφηση ατμών/αερίων/υγρών (ξήρανση αερίων ρευμάτων, απομάκρυνση ατμών υδραργύρου από φυσικό αέριο, εκλεκτική προσρόφηση οργανικών διαλυτών (για ανάκτηση ή καταστροφή) από αέρια ρεύματα, παραγωγή οξυγόνου (διαχωρισμός από αέρα) με PSA, διαχωρισμός προπανίου - αιθυλενίου, ξήρανση αλκοολών & μιγμάτων υδρογονανθράκων, αποθείωση και απομάκρυνση μερκαπτανών από έλαια, κηροζίνη και άλλα κλάσματα απόσταξης πετρελαίου, αφυδάτωση χλωροϋδρογονανθράκων ψυκτικών κύκλων, αποσμητικά για οικιακούς κάδους απορριμάτων).
- Ιοντοεναλλαγή & ρόφηση ιόντων: έλεγχος συγκέντρωσης αμμωνιακών σε ιχθυοκαλλιέργειες, ιοντοεναλλακτικές στήλες παραγωγής απιονισμένου νερού, απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια ύδατα, άμμος για κατοικίδια.
- Καταλύτες ή μήτρες για μεταλλικούς καταλύτες (καταλυτικές οξειδώσεις, αλκυλίωση, ισομερίωση, αντιδράσεις υποκατάστασης).
- Συμπληρώματα ζωοτροφών (βελτιωτικά πέψης & ελεγχόμενη αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών).
- Encapsulation (εγκλεισμός μορίων αερίου ή βαρέων μετάλλων ή ραδιενεργών ισotόπων).
- Εξειδικευμένες στήλες χρωματογραφίας (διαχωρισμός π.χ. αζώτου - οξυγόνου - αργού).
- Αποθήκευση ενέργειας - air conditioning: Θερμικά ή ψυκτικά κυκλώματα που εκμεταλλεύονται είτε την εξώθερμη ισοθερμοκρασιακή προσρόφηση της υγρασίας του αέρα είτε την ενδώθερμη αδιαβατική εξάτμιση που προκαλείται με ξηρό αέρα.
- Καπνοβιομηχανία: Ως πληρωτικό υλικό σε φίλτρα τσιγάρων για κατακράτηση καρκινογόνων ουσιών ή ως πρόσθετο στον καπνό ώστε να καταλύεται η οξείδωση τέτοιων ενώσεων in situ.

## Περιβαλλοντικές εφαρμογές κλινοπτιλόλιθου:

- Ρόφηση μεθανίου που προέρχεται από μεθανογένεση σε τόπους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.
- Αφαίρεση οσμών από τοποθεσίες περισυλλογής απορριμάτων.
- Ανάκτηση  $SO_2$  σε απαέρια χημικής βιομηχανίας.
- Καθαρισμός απονέρων βιομηχανιών, βιοτεχνιών χρωμάτων και βαφείων, μηχανουργείων και εγκαταστάσεων μεταλλοκατεργασιών από βαρέα μέταλλα.
- Απομάκρυνση αμμωνίας & φωσφόρου από αστικά και βιομηχανικά λύματα.
- Παραγωγή πόσιμου νερού από αστικά λύματα.
- Απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια ύδατα.
- Κατεργασία αστικών λυμάτων σε βιολογικό καθαρισμό (οι κόκκοι ζεολίθου δρουν ως εστίες ανάπτυξης των βακτηρίων) ή για απομάκρυνση αμμωνίας από τα προϊόντα βιολογικού καθαρισμού.
- Καθαρισμός υδάτινων λυμάτων πυρηνικών εγκαταστάσεων.
- Διαχείριση αποβλήτων βυρσοδεψίας (απομάκρυνση θείου, αμμωνίας και χλωριδίων και μείωση του COD).
- Επιλεκτική απομάκρυνση αμμωνίας από πόσιμο νερό.
- Διαχείριση βοθρολυμάτων και απόνερων κτηνοτροφίας / γεωργίας.
- Σε πιλοτική εφαρμογή μελετήθηκε το φιλτράρισμα  $3 \text{ m}^3$  μολυσμένων υπογείων υδάτων στη δυτική Θεσσαλονίκη (απομάκρυνση αρσενικού και φθορίου με πολύ ικανοποιητική απόδοση).
- Στη Μ. Βρετανία χρησιμοποιείται κλινοπτιλόλιθος για απομάκρυνση καΐσιου 137 και στρόντιου 90 από ραδιενεργά απόβλητα.

## Εφαρμογές κλινοπτιλόλιθου στη γεωργία:

- Πρόσθετα σε λιπάσματα (αναφέρονται εμπορικά προϊόντα που επιτυγχάνουν ελεγχόμενη αποδέσμευση αζώτου, καλίου, βορίου, σιδήρου, ιωδίου, θείου, φωσφόρου, μαγνησίου, ασβεστίου, μολυβδαινίου & μαγγανίου).
- Σε καλλιέργειες, ως βελτιωτικό εδάφους για έλεγχο της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο χώμα & στα φυτά (κάδμιο, μόλυβδος, νικέλιο, χαλκός, χρώμιο).
- Αποκατάσταση εδαφών (soil remediation) μετά από ραδιενεργό μόλυνση.
- Η έρευνα για τη χρήση του ως υπόστρωμα για καλλιέργειες (soiless cultivation) βρίσκεται σε εξέλιξη.

## Σχετικά με τη χρήση ζεολίθων σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές

- Η συμπεριφορά κάθε ζεολίθου σε κάθε ξεχωριστή διεργασία δεν είναι εντελώς προβλέψιμη (απαιτείται έλεγχος αποδόσεων & παράπλευρων δράσεων σε σχέση με τον αντικειμενικό σκοπό της εφαρμογής).
- Σε πολύπλοκα συστήματα, η γνώση των ιδιοτήτων του υλικού δεν επαρκεί για να προβλεφθεί το αποτέλεσμα. Η βιβλιογραφία δίνει γενικές κατευθύνσεις αλλά οι εργαστηριακές & πιλοτικές δοκιμές είναι απολύτως απαραίτητες.
- Σε πολλές περιπτώσεις, ο κλινοπτιλόλιθος μετά τη χρήση του σε μία διεργασία μπορεί να ανακυκλώνεται (αναγέννηση) ή να έχει βελτιωμένες ιδιότητες για χρήση σε άλλη διεργασία. Π.χ., ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε για απομάκρυνση  $\text{NH}_4^+$  από πόσιμο νερό μπορεί να αποδεσμεύσει ελεγχόμενα τα κατακρατημένα ιόντα αν προστεθεί σε χώμα.

# Η χρήση ζεολίθου στο έργο

## Στόχοι:

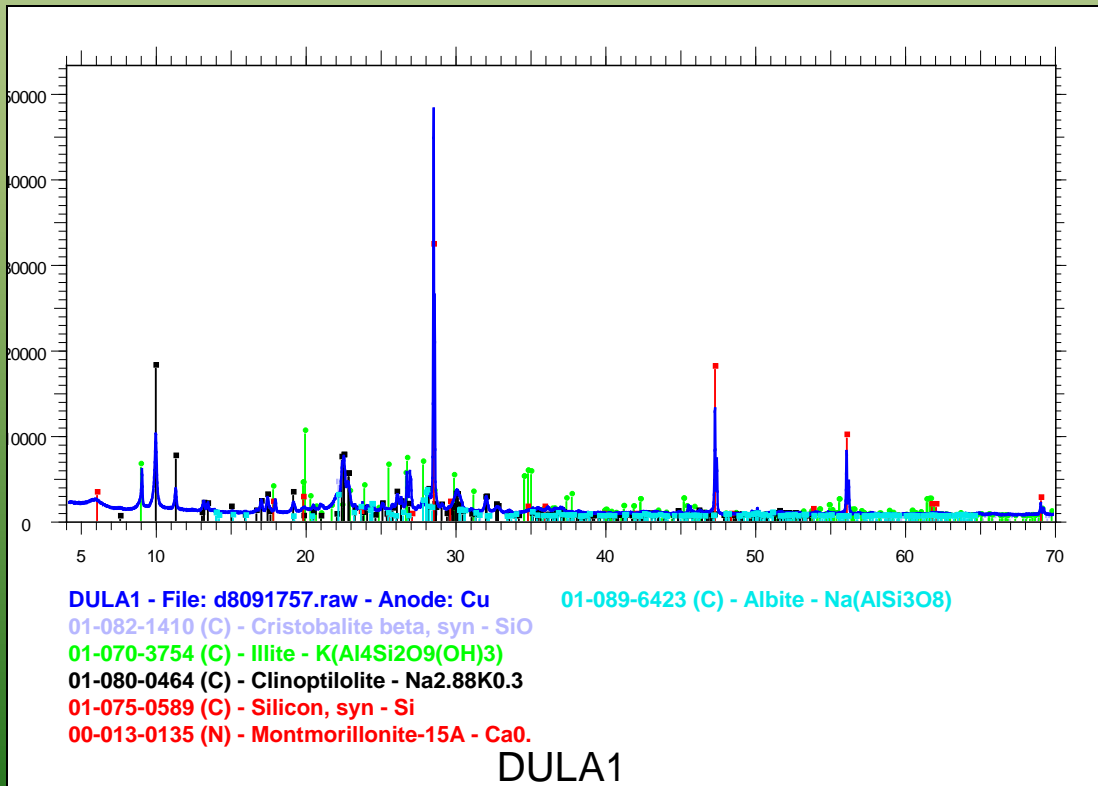
- Βελτίωση φυσικοχημικών ιδιοτήτων ήδη υποβαθμισμένων εδαφών.
- Προστασία εδάφους από μελλοντική απόθεση αποβλήτου (κατσίγαρου)
- Περιορισμός της επιβάρυνσης του υδροφόρου ορίζοντα

## Μέθοδοι - διεργασίες:

- Βιοαποκατάσταση
- Προσθήκη ζεολίθου στο έδαφος
- (Προκατεργασία αποβλήτου με ενεργά παραπροϊόντα βιομηχανίας, π.χ. Ιπτάμενη τέφρα)

Ο κλινοπτιλόλιθος που χρησιμοποιήθηκε είναι εμπορικό προϊόν της Silver & Baryte Ores Mining Co. S.A. (Αργυρομεταλλευμάτων & Βαρυτίνης), με κοκκομετρία <1mm.

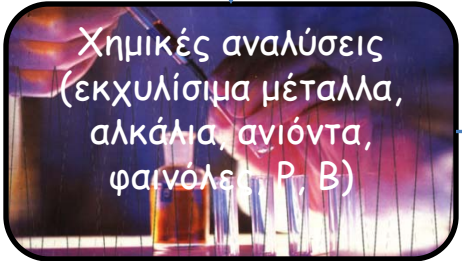
Η ποσοτική ανάλυση έγινε βάσει περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.



- Clinoptilolite: 69.4%
- Cristobalite: 5.1%
- Illite: 7.0%
- Montmorillonite: 15%
- Albite: 3.0%
- Other/amorphous: 0.5%



Πειράματα ολικής επαφής (batch)  
- δοκιμή άλλου ορυκτού

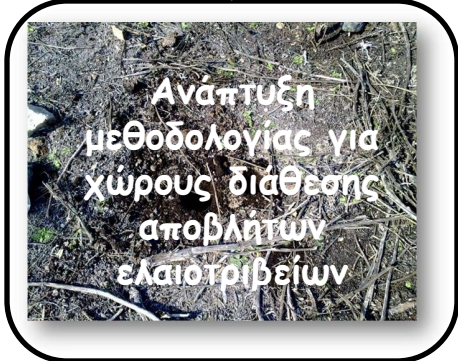


Προσδιορισμός βέλτιστης αναλογίας υλικών

Αποτελέσματα από Πολυτεχνείο Κρήτης σχετικά με την προκατεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων

Δοκιμές σε μεγαλύτερη κλίμακα - προσομοίωση πραγματικών συνθηκών (ύψος βροχής, διάθεση αποβλήτου, αερισμός - μικροβιακές δράσεις)

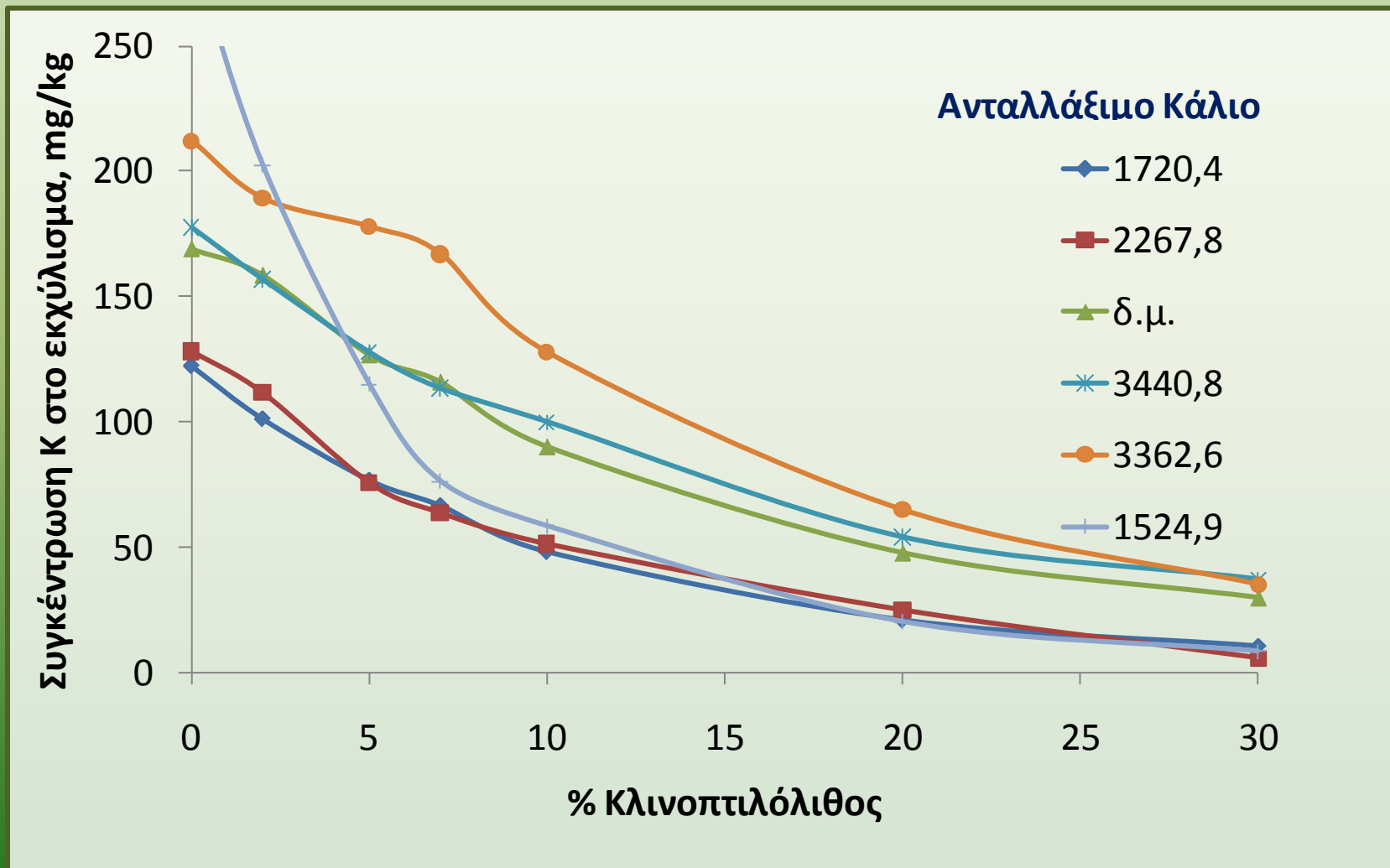
Αποτελέσματα της Ισπανικής ερευνητικής ομάδας σχετικά με χρήση ζεολίθου στην βιοαποκατάσταση εδάφους



Χημικές & άλλες αναλύσεις - αξιολόγηση αποτελεσμάτων

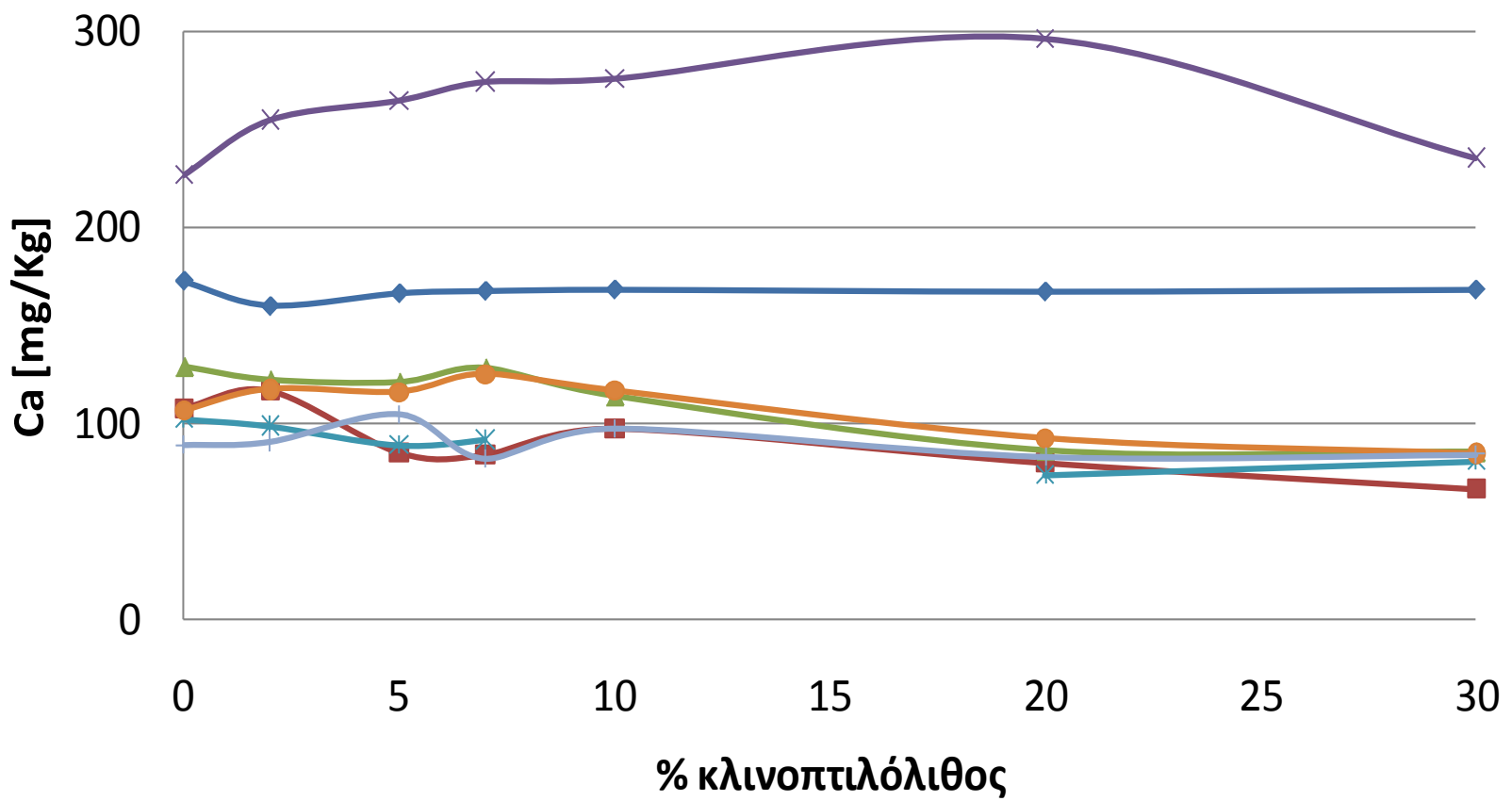


# Ελάττωση αποδέσμευσης (εκχύλιση με νερό) Καλίου από ήδη επιβαρυμένα εδάφη με χρήση διαφόρων ποσοστών κλινοπτιλόλιθου (batch experiments)



# Αποδέσμευση Ca (mg/L) με χρήση διαφόρων ποσοτήτων κλινοπτιλόλιθου

(διάφορα δείγματα επιβαρυμένου εδάφους)



## Περιορισμός στην κίνηση φαινολικών ενώσεων με χρήση διαφόρων ποσοτήτων κλινοπτιλόλιθου

