

Η ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΩΜΟΥ ΚΑΙ ΦΡΥΓΜΕΝΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΥΛΩΝ, ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Μακρή Ε.¹ και Σταματάκης Μ.²

¹ Περιβαλλοντολόγος – MSc Γεωχημικός Περιβάλλοντος, emakr@pathfinder.gr

² Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ 157 84, Αθήνα, stamatakis@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς θραυσμένου ωμού διατομίτη προέλευσης Ζακύνθου και Σάμου, καθώς και σφαιριδίων συνθετικού βολλαστονίτη, τα οποία παρήχθησαν με φρύξη των ανωτέρω διατομιτικών υλικών σε εργαστηριακό κλίβανο, όσον αφορά στην ικανότητα προσρόφησης επιβλαβών ουσιών. Ο διατομίτης μελετάται ως προς την ικανότητά του στην προσρόφηση υγρής φάσης και διάφορων ουσιών που περιέχονται σε ρευστά απόβλητα ελαιοτριβείων, ενώ τα σφαιρίδια βολλαστονίτη μελετώνται επιπλέον ως προς την ικανότητα προσρόφησης επιβλαβών συστατικών ρευστών αποβλήτων στάβλων και φωσφορικών ιόντων ποικίλης προέλευσης. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή είναι τα ακόλουθα: Ο ωμός και ο σφαιροποιημένος/φρυγμένος διατομίτης είναι αποτελεσματικά υλικά στην συγκράτηση υγρής φάσης των αποβλήτων, καθώς και της προσρόφησης ιόντων NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , φαινόλων, Ολικών Διαλυμένων Στερεών, καθώς και στερεού υπολείμματος. Η προσρόφηση μερικές φορές είναι μηχανική και όχι χημική. Με την χρήση των ως άνω υλικών, εξουδετερώνεται η οξύτητα των αποβλήτων. Οι παραπάνω πειραματικές δοκιμές εφαρμόστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα. Πειράματα σε ημι-βιομηχανική κλίμακα είναι απαραίτητα για την πιστοποίηση της μεθόδου σε μακρο-κλίμακα. Τα χρησιμοποιημένα υλικά θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν ως ασβεστο-πυριτικές πρώτες ύλες τσιμέντου στην παραγωγή κλίνκερ.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ασβεστιτικός διατομίτης-συνθετικός βολλαστονίτης ως φυσικά και συνθετικά μικροπορώδη προσροφητικά υλικά

Με τον όρο διατομίτης περιγράφεται μια σειρά πετρωμάτων πλούσιων σε βιογενές άμορφο πυρίτιο (οπάλιος-A). Ο εμπορεύσιμος διατομίτης πρώτης ποιότητας που χρησιμοποιείται ως φυσικό φίλτρο ή πολυ-λειτουργικό πληρωτικό (φίλλερ), περιέχει πάνω από 95% άμορφο πυρίτιο. Οι αργιλώδεις διατομίτες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή μονωτικών και προσροφητικών υλικών, ενώ οι ασβεστιτικοί διατομίτες ως πρώτες ύλες παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου, εξουδετέρωσης όξινων απορροών και σε πειραματικό στάδιο στην παραγωγή συνθετικού βολλαστονίτη (Bedeleian et al. 2000). Το άμορφο πυρίτιο αντιπροσωπεύεται κυρίως από κελύφη διατόμων, ενώ συχνά συναντώνται και κελύφη ραδιολαρίων, βελόνες πυριτισπόγγων και σκελετοί πυριτιομαστιγωτών. Εκμεταλλεύσιμες αποθέσεις διατομιτών έχουν εντοπιστεί σε θαλάσσιες και λιμναίες αποθέσεις Μειοκαινικής και Πλειοκαινικής ηλικίας (Harben 2002). Το σχήμα των κελυφών των διατόμων μπορεί να ποικίλλει από τέλειο δισκοειδές, σε σκαφοειδές, λογχοειδές, κλπ, ενώ το μέγεθος των κελυφών μπορεί να ποικίλει από 1-2 μm έως και 100-150 μm . Συνήθως τα θαλάσσια είδη εμφανίζονται με μεγαλύτερα σε μέγεθος κελύφη. Η μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των διατομιτικών κελυφών αποκαλύπτει όχι μόνο το βαθμό διάλυσής τους λόγω διαγένεσης και τις ποικίλες του εξωτερικού μέρους των κελυφών, αλλά και ιδιαίτερα περίπλοκες επιφανειακές λεπτομέρειες της μικροδομής τους. Αυτή η ποικιλία στο σχήμα έχει τόσο οικονομική όσο και βιολογική σημασία. Προσδίδει στους διατομίτες δύο από τις πιο πολύτιμες ιδιότητές τους: α) την πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια

τους και β) τη χαλαρή σύνδεση του υλικού, λόγω των κενών που υφίστανται μεταξύ των μεμονωμένων και άτακτα τοποθετημένων στο χώρο κελυφών. Οι δύο αυτοί παράγοντες προσδίδουν στο διατομικό υλικό υψηλό πορώδες που μπορεί να ξεπερνά το 75% του συνολικού όγκου και επίσης προσροφητικές ικανότητες.

Για τη μελέτη σε εργαστηριακή κλίμακα της προσρόφησης ιόντων NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , καθώς και φαινολών και Ολικών Διαλυμένων Στερεών, που περιέχονται σε ρευστά απόβλητα ελαιολιτριβείων και στάβλων (Vitolo et al. 1996), καθώς και της συγκράτησης στερεού υπολείμματος των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε: α) κονιοποιημένος ωμός ασβεστίτικος διατομίτης α_1) της Ζακύνθου, θαλάσσιας προέλευσης που περιέχει μεγάλη κελύφη διατόμων (Stamatakis et al. 1988, Stamatakis 2003) και α_2) της Σάμου λιμναίας προέλευσης που περιέχει μικρά κελύφη διατόμων (Stamatakis et al. 1989), β) επάλληλα στρώματα θραυσμένου διατομίτη των ως άνω περιοχών και πορωδών σφαιριδίων συνθετικού βολλαστονίτη. Ο συνθετικός βολλαστονίτης παρήχθη με μορφή σφαιριδίων μετά από ανάμειξη του με μίγμα αταπουλίτη/μπεντονίτη σε ποσοστό 5% για τις ανάγκες της σφαιροποίησης και φρύξη επί 20 min των σφαιριδίων διαμέτρου 0,5-2 cm, σε εργαστηριακό κλίβανο σε θερμοκρασία ~1100°C.

2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

2.1 Ορυκτολογική Ανάλυση ωμού και φρυγμένου διατομίτη

Η ορυκτολογική ανάλυση των ωμών δειγμάτων διατομιτών Ζακύνθου και Σάμου έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών, με χρήση περιθλασιμετρίας των ακτίνων X – XRD (RIGAKU CN 2005 XRD MINIFLEX), λυχνία Cu 1KW, ακτινοβολία CuK α και συνθήκες 30 KV-10 mA και φίλτρο Ni. Ταχύτητα γωνιομέτρου και καταγραφικού 2°/min. Ο σπάλιος-A (άμορφη φάση) προσδιορίστηκε από την χαρακτηριστική αναθόλωση του ακτινοδιαγράμματος στην περιοχή 20-26° αλλά και με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Όπως προκύπτει (Πίνακας 1) και τα δύο υλικά αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από ασβεστίτη και άμορφο πυρίτιο (σπάλιος-A) που συνθέτει τα κελύφη των διατόμων. Τα δείγματα της Σάμου περιέχουν επιπρόσθετα μικρές ποσότητες αργιλικών ορυκτών και αστρίων, καθώς και αραγονίτη. Η ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμένων σφαιριδίων διατομίτη με προσθήκη 5% αργιλικών ορυκτών έγινε στα ως άνω εργαστήρια, με χρήση περιθλασιμετρίας των ακτίνων X – XRD (SIEMENS XRD D5005) και συνθήκες λειτουργίας 40KV, 40mA, με λυχνία CuK α . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Ο βολλαστονίτης είναι η κύρια συνθετική ορυκτολογική φάση, ενώ ο διοψίδιος σχηματίζεται λόγω της προσφοράς Mg από τις αργίλους σφαιροποίησης του υλικού.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων διατομιτών

Ολικό δείγμα (bulk)	Ορυκτολογική σύσταση	Κατανομή ορυκτών
Ζάκυνθος (Βουγιάτο & Λαγοπόδο)	Ασβεστίτης (CaCO_3)	Κύριο
	Χαλαζίας (SiO_2)	Επουσιώδες
	Οπάλιος-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Κύριο
Σάμος (Χώρα & Μυτιληνιοί)	Ασβεστίτης (CaCO_3)	Κύριο
	Χαλαζίας (SiO_2)	Επουσιώδες
	Οπάλιος-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Κύριο
	Ιλλίτης [$\text{K}_\psi(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}_\psi, \text{Si}_{4-\psi})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], $\psi < 1$)	Επουσιώδες
	Αραγονίτης (CaCO_3)	Επουσιώδες
	Σανιδίνο (KAlSi_3O_8)	Επουσιώδες

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση των σφαιριδίων βολλαστονίτη

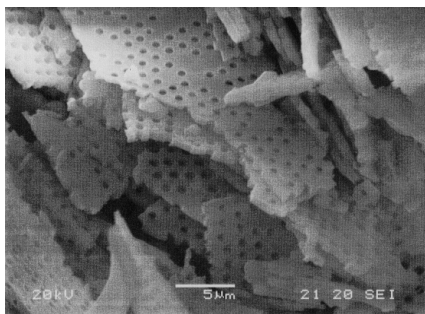
Δείγμα	Ορυκτολογική σύσταση	Κατανομή ορυκτών	Ποσοστό (%)
Σφαιρίδια διατομίτη Ζακύνθου-αταπουλίτη Κοζάνης-	Βολλαστονίτης (CaSiO_3)	Κύριο ορυκτό	75
μπεντονίτη Κιμώλου	Διοψίδιος ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$)	Επουσιώδες ορυκτό	15
	Λαρνίτης (Ca_2SiO_4)	Επουσιώδες ορυκτό	10

2.2 Χημική ανάλυση ωμού διατομίτη

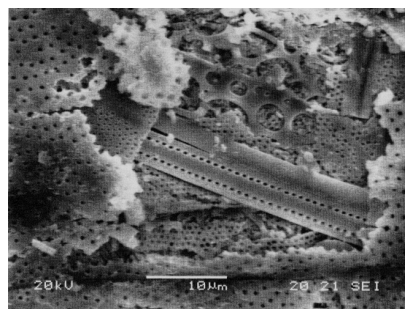
Η χημική ανάλυση των δειγμάτων διατομιτών έγινε με τη χρήση XRF στα εργαστήρια της Τιμενοβιομηχανίας TITAN A.E, εργοστάσιο Καμαρίου Βοιωτίας. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι PHILIPS PW 1606. Τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 3. Οι αυξημένες τιμές αργιλίου, σιδήρου, καλίου και μαγνησίου του δείγματος Σάμου αντανακλούν την παρουσία των αργιλικών ορυκτών και των αστρίων σ' αυτό το δείγμα. Τα δύο δείγματα εμφανίζουν παραπλήσιες περιεκτικότητες τόσο σε SiO_2 όσο και σε CaO και σχέση SiO_2/CaO περίπου 2/1.

2.3 Μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

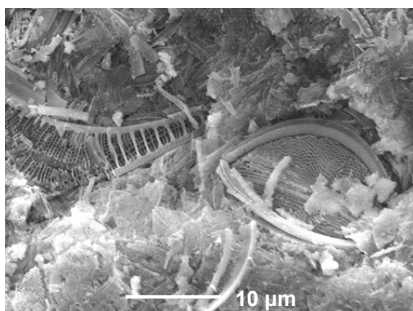
Η μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των φυσικών δειγμάτων διατομίτη και του φρυγμένου υλικού, έδειξε ότι ο διατομίτης Ζακύνθου, θαλάσσιας προέλευσης περιέχει πολλά μεγάλα και πεπλατυσμένα κελύφη διατόμων, σε κακή-μέτρια κατάσταση διατήρησης (Εικόνες 1 & 2). Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε διαγενετικούς παράγοντες (Stamatakis et al. 1988).



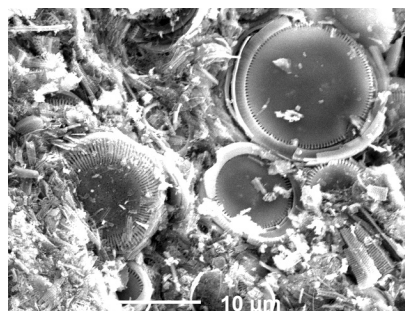
Εικόνα 1. Διατομίτης Ζακύνθου. Θραύσματα δισκοειδών κελυφών σε πυκνή διάταξη.



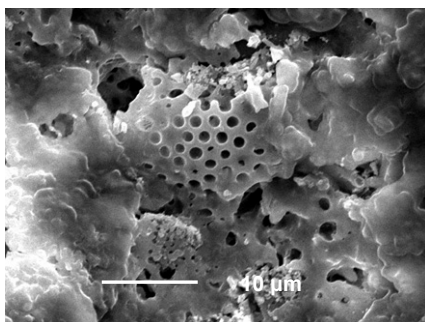
Εικόνα 2. Διατομίτης Ζακύνθου. Θραύσματα πλατειών και επιμηκών κελυφών.



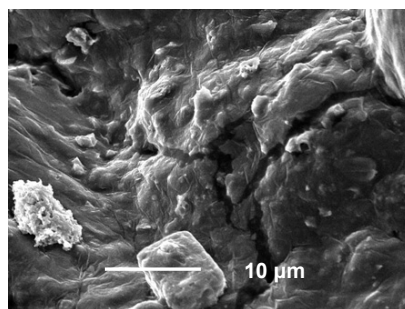
Εικόνα 3. Διατομίτης Σάμου. Δισκοειδή και σκαφοειδή κελύφη διατόμων.



Εικόνα 4. Διατομίτης Σάμου. Δισκοειδή κελύφη διατόμων μικρού μεγέθους.



Εικόνα 5. Τηγμένα κελύφη που διατηρούν μερικώς την μορφή τους (εξωτερική δομή).



Εικόνα 6. Μικρές οπές και ασυνέχειες (εσωτερική δομή των σφαιριδίων βολλαστονίτη).

Σπανιότερα συναντώνται κελύφη ραδιολαρίων, βελόνες σπόγγων και σκελετοί πυριτιομαστιγωτών. Τα κελύφη των διατόμων από την απόθεση της Σάμου είναι μικρότερα, συνήθως δισκοειδή ή σκαφοειδή και σε καλύτερη κατάσταση διατήρησης (Εικόνες 3 & 4).

Πίνακας 3. Χημική σύσταση δειγμάτων διατομιτών (% κ.β.)

Χημική σύσταση	Διατομίτης Ζακύνθου	Διατομίτης Σάμου
SiO ₂	46,91	46,54
Al ₂ O ₃	1,58	4,36
Fe ₂ O ₃	0,52	2,52
CaO	28,65	24,60
MgO	0,05	1,09
K ₂ O	0,24	0,48
Na ₂ O	0,16	0,19
SO ₃	BDL*	BDL*
LOI	22,57	20,52
Σύνολο	100,52	10,14

* τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης (<0,1%)

Το φρυγμένο υλικό δεν εμφανίζει μικρο- ή μεγα-κρυστάλλους των ασβεστοπυριτικών ορυκτών που σχηματίζονται. Το υλικό εμφανίζεται με μικρο- και μακρο-πόρους οι οποίοι σχηματίζονται κατά την τήξη του υλικού και την απελευθέρωση CO₂ και H₂O των ανθρακικών ορυκτών και των ενυδατωμένων αργίλων που χρησιμοποιήθηκαν στη σφαιροποίηση του υλικού. Συχνά εμφανίζονται εξιδρωματικές μορφές κρυστάλλων στο εσωτερικό των σφαιριδίων, ενώ στο εξωτερικό κέλυφος των σφαιριδίων διατηρούνται μερικώς υπολείμματα κελυφών διατόμων (Εικόνες 5 & 6).

2.4 Τεχνικές δοκιμές με την χρήση σφαιριδίων βολλαστονίτη

Το εργαστηριακό μέρος που αφορά την προσροφητική ικανότητα του ωμού και του φρυγμένου διατομίτη περιελάμβανε πέντε πειραματικές δοκιμές. Στην 1^η και 2^η δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν σφαιρίδια βολλαστονίτη, στα οποία διοχετεύθηκαν διαλύματα οξικού αμμωνίου διαφορετικής συγκέντρωσης. Στην 3^η δοκιμή στα σφαιρίδια διοχετεύθηκε διάλυμα φωσφορικών ιόντων. Στην 4^η δοκιμή διάλυμα ρευστών αποβλήτων ελαιολιβερίων, διοχετεύθηκε μέσω λεπτο-αλεσμένου διατομίτη ή εναλλακτικά θραυσμένου χαλικώδη διατομίτη, ενώ στην 5^η δοκιμή τα ως άνω ρευστά απόβλητα διοχετεύθηκαν μέσω ειδικής συσκευής σε έξι επάλληλα στρώματα θραυσμένου διατομίτη και σφαιριδίων βολλαστονίτη. Στην 4^η & 5^η δοκιμή εξετάστηκε επιπλέον η μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ Cl⁻, φαινολών, καθώς και η μεταβολή των TDS και CND στο διάλυμα των ρευστών αποβλήτων πριν και μετά την παροχέτευση. Στο τελευταίο πείραμα εξετάστηκε επιπλέον και η συγκράτηση στερεού υπολείμματος των αποβλήτων από το μίγμα θραυσμένου διατομίτη και ασβεστοπυριτικών σφαιριδίων.

2.4.1 Πείραμα 1^ο- Επίδραση διαλύματος CH₃COONH₄ συγκέντρωσης 0,5N και 2N σε σφαιρίδια βολλαστονίτη

Προκειμένου να διαπιστωθεί το κατά πόσο τα σφαιρίδια προσροφούν αμμωνιακά ιόντα και επιδρούν στον όγκο των ρευστών αποβλήτων που τα περιέχουν, έγιναν οι παρακάτω πειραματικές δοκιμές:

- Κατασκευάστηκαν δύο διαλύματα οξικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,5 N και 2 N αντίστοιχα, τιμές που είναι πολλαπλάσιες των συγκεντρώσεων αμμωνιακών ιόντων που μετρήθηκαν σε απόβλητα στάβλων προβάτων (βλ. 2^ο πείραμα).
- Το κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα (διαφορετικός όγκος σε κάθε πειραματική δοκιμή) παροχετεύτηκε σε διαφορετικό φαινόμενο όγκο σφαιριδίων και για διαφορετική χρονική διάρκεια (Πίνακες 4 & 5).
- Τα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 500 ml και των 1000 ml και το διάλυμα του οξικού αμμωνίου προστέθηκε στάγδην σε αυτούς.
- Μετά το πέρας συγκεκριμένου χρόνου κάθε φορά, μετρήθηκε ο όγκος και η συγκέντρωση της αμμωνίας του διαλύματος που απέμεινε μετά την προσρόφηση των σφαιριδίων προκειμένου να διαπιστωθεί η προσροφητική ικανότητά τους.
- Μετρήθηκε ο όγκος του διαλύματος που δεν απορροφήθηκε από τα σφαιρίδια.

- Η συγκέντρωση της αμμωνίας μετρήθηκε με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου HACH DR / 2000 Direct Reading Spectrophotometer.
- Με την παραπάνω διαδικασία πήραμε τα αποτελέσματα τα οποία δίδονται στους Πίνακες 4 και 5. Το αποτέλεσμα της μέτρησης του οργάνου δίδεται σε mg/l (N-NH₃). Επομένως, για τη μετατροπή του σε (NH₄⁺) mg/l χρησιμοποιούμε τον τύπο (N-NH₃) x 1,29 = (NH₄⁺).

2.4.2 Πείραμα 2^ο- Επίδραση διαλύματος CH₃COONH₄ συγκέντρωσης 0,02N και 0,04N σε σφαιρίδια βολλαστονίτη

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε το 2^ο πείραμα, για τους σκοπούς του οποίου συλλέχθηκαν ούρα προβάτων από στάβλους, των οποίων το pH βρέθηκε 8, ενώ η συγκέντρωση των NO₃⁻ και NH₄⁺, βρέθηκε 54,56 mg/lit και 387 mg/lit αντίστοιχα. Με βάση τις συγκεντρώσεις αυτές που θεωρήθηκαν ως ενδεικτικές, κατασκευάστηκε διάλυμα οξικού αμμωνιακών στα απόβλητα στάβλων. Κατασκευάστηκε και ένα δεύτερο διάλυμα οξικού αμμωνίου 0,04 N, με θεωρητική τιμή συγκέντρωσης NH₄⁺, ίση με 774 mg/lit, προκειμένου να έχουμε ένα εύρος συγκεντρώσεων οξικού αμμωνίου, αφού η συγκέντρωση των NH₄⁺ στα ούρα δεν είναι δυνατό να είναι σταθερή και ίση με κάποια συγκεκριμένη τιμή, αλλά εξαρτάται από τη διατροφή και τις συνθήκες ανάπτυξης και υγιεινής του ζώου. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά στο 1^ο Πείραμα, με τη μόνη διαφορά ότι για κάθε αρχικό διάλυμα CH₃COONH₄ χρησιμοποιήθηκε το αρχικό δείγμα των σφαιριδίων, στο οποίο παροχετεύτηκε τρεις φορές το ίδιο διάλυμα, που διατηρήθηκε εντός ψυγείου. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στους Πίνακες 6 & 7.

Πίνακας 4. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH₄⁺ από τα σφαιρίδια

α/α	Μάζα σφαιριδίων (gr)	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση την μάζα των σφαιριδίων)	Ποσότητα NH ₄ ⁺ (mg)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση την μάζα των σφαιριδίων)	Χρόνος παραμονής (min)
1	54	22	44	40,74	225,75	100	418	45
2	51	21	21	41,17	451,50	100	885	105
5	108	44	22	40,74	903,00	100	836	75
6	130	53	53	40,77	451,48	99,99	347	120

Πίνακας 5. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH₄⁺ από τα σφαιρίδια

α/α	Μάζα σφαιριδίων (gr)	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση την μάζα των σφαιριδίων)	Ποσότητα NH ₄ ⁺ (mg)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση τη μάζα των σφαιριδίων)	Χρόνος παραμονής
3	125	51	51	40,80	2515,49	99,99	2012	60
4	123	50	25	40,65	5030,98	99,99	4100	75
7	54	22	22	40,74	2515,49	99,99	4660	120
8	61	25	50	41,00	1257,73	99,99	2062	75

Πίνακας 6. Αθροιστική συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH₄⁺ από τα σφαιρίδια

Ημέρες	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσότητα NH ₄ ⁺ (mg)	Χρόνος παραμονής (ημέρες)
1	29	24,882	1
2	44	43,292	1
5	47,5	56,643	3

Οι ως άνω πειραματικές συνθήκες ήταν ως εξής: Αρχικό διάλυμα CH₃COONH₄ 0,02 N (387 mg/lit), φαινόμενος όγκος σφαιριδίων: 100 ml, μάζα των σφαιριδίων: 71 g, όγκος αρχικού αμμωνιακού διαλύματος: 100 ml.

Πίνακας 7. Αθροιστική συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH_4^+ από τα σφαιρίδια.

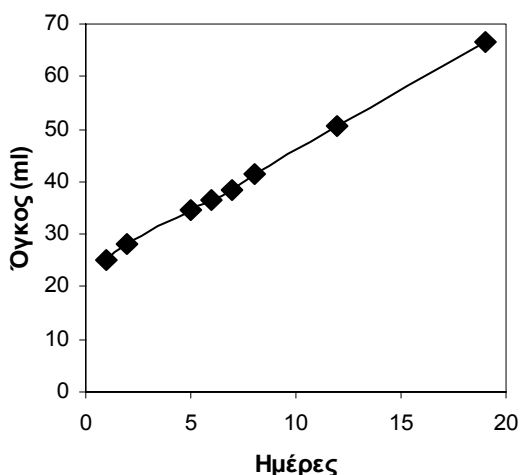
Ημέρες	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσότητα NH_4^+ (mg)	Χρόνος παραμονής (ημέρες)
1	31,5	69,447	1
2	58,5	108,477	1
5	82	136,223	3

Οι ως άνω πειραματικές συνθήκες ήταν ως εξής: Αρχικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,04 N (774 mg/lit), φαινόμενος όγκος σφαιριδίων: 100 ml, μάζα των σφαιριδίων: 65,5 g, όγκος αρχικού αμμωνιακού διαλύματος: 100 ml.

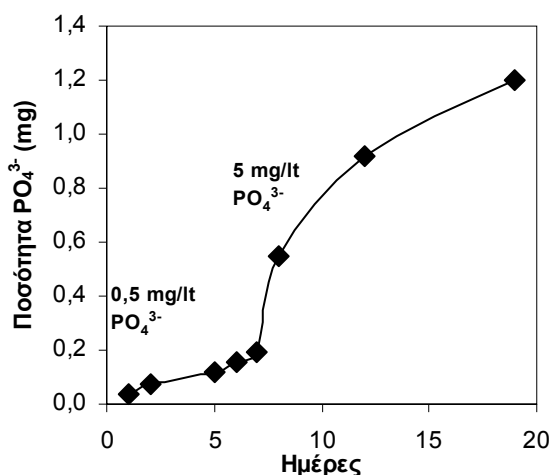
2.4.3 Πείραμα 3^ο - Δοκιμές όσον αφορά στην συμπεριφορά του υλικού στην προσρόφηση φωσφορικών ιόντων

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε 3^ο πείραμα προκειμένου να διαπιστώσουμε τη συγκράτηση φωσφορικών ιόντων από τα συνθετικά ασβεστοπυριτικά ορυκτά των φρυγμένων σφαιριδίων. Σύμφωνα με τελευταίες έρευνες, και όπως διαπιστώθηκε και από το συγκεκριμένο πείραμα, ο βολλαστονίτης είναι αποτελεσματικός ως προς την συγκράτηση αυτών των ιόντων. Η διαδικασία συγκράτησης, όπως και στα προηγούμενα δύο πειράματα, είναι μηχανική και όχι χημική.

Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση ήταν το Phosphate Standard Solution – συγκέντρωσης 0,50 mg/lit PO_4^{3-} . Τα αποτελέσματα της όλης διαδικασίας για περίοδο 20 ημερών, όπως φαίνονται και στα Σχήματα 6 και 7, είναι ικανοποιητικά, όσον αφορά το ποσοστό συγκράτησης όγκου διαλύματος και φωσφορικών σε βάθος χρόνου.



Σχ. 6. Αθροιστική συγκράτηση όγκου διαλύματος από τα σφαιρίδια



Σχ. 7. Αθροιστική συγκράτηση ποσότητας PO_4^{3-} από τα σφαιρίδια

Οι ως άνω πειραματικές συνθήκες ήταν ως εξής: Φαινόμενος όγκος σφαιριδίων: 100 ml, μάζα σφαιριδίων: 60 g, όγκος αρχικού φωσφορικού διαλύματος: 100 ml.

2.4.4 Πείραμα 4^ο – Κονιοποιημένος (κοκκομετρία 0-1 mm) ή θραυσμένος διατομίτης (κοκκομετρία 0-2 cm) ως προσροφητικό όγκου και ρυπαντικού φορτίου ρευστών αποβλήτων ελαιολιτριβείων

Σ' αυτό το πείραμα εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα κονιοποιημένου και θραυσμένου διατομίτη Ζακύνθου όσον αφορά στην κατακράτηση όγκου, φωσφορικών ιόντων, χλωριόντων, φαινόλων και τη διακύμανση της συγκέντρωσης Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , τη διακύμανση του pH, της αγωγιμότητας (CND) και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) των ρευστών αποβλήτων ελαιολιτριβείων. Πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές δοκιμές με κονιοποιημένο διατομίτη και μία με θραυσμένο. Για το συγκεκριμένο πείραμα προτιμήθηκε ο διατομίτης Ζακύνθου, εξαιτίας του αυξημένου ποσοστού ασβεστίτη και της απουσίας αργιλωδών συστατικών τα οποία περιέχει ο διατομίτης Σάμου, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους του υλικού. Το δείγμα του διατομίτη Ζακύνθου

τοποθετήθηκε σε πλαστική κυλινδρική στήλη ύψους 50 cm και διαμέτρου 10 cm. Το δείγμα των ρευστών αποβλήτων που προστέθηκε στην στήλη, προέρχεται από φυγοκεντρικό ελαιοτριβείο του Νομού Λακωνίας. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στους Πίνακες 8 & 9. Τα δείγματα K1 βάρους 257 g και K2 βάρους 150 g είναι κονιοποιημένος διατομίτης Ζακύνθου και το δείγμα K3 βάρους 376,5 g είναι θραυσμένος διατομίτης Ζακύνθου.

Πίνακας 8. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας ρυπαντικού φορτίου από το φίλτρο σε ποσοστό % (με βάση το αρχικό διάλυμα)

Δείγμα	K1	Ποσοστό % με βάση το αρχ. διάλυμα	K2	Ποσοστό % με βάση το αρχ. διάλυμα	K3	Ποσοστό % με βάση το αρχ. διάλυμα
Ca ²⁺ (mg)	3,756	9,75	----	----	----	----
Mg ²⁺ (mg)	37,888	60,14	27,776	44,1	67,890	53,90
K (mg)	1370,500	62,65	1146,250	52,4	2561,500	58,55
Na (mg)	56,220	57,66	33,240	34,1	107,250	5,00
PO ₄ ³⁻ (mg)	224,120	62,25	195,780	54,38	474,300	65,88
Cl ⁻ (mg)	260,800	57,95	140,600	31,24	510,000	56,6
Φαινόλες (mg)	30,779	67,03	26,101	56,85	61,228	66,67
Ποσότητα TDS (gr)	1,796	59,86	1,096	36,53	3,27	54,50
Όγκος (ml)	328	65,6	262	52,40	610,00	61,00

Πίνακας 9. Συγκράτηση όγκου διαλύματος από το φίλτρο σε ποσοστό % (με βάση την μάζα του φίλτρου).

Δείγμα	K1 (257 g)	Ποσοστό % με βάση τη μάζα του φίλτρου	K2 (150 g)	Ποσοστό % με βάση τη μάζα του φίλτρου	K3 (376,5 g)	Ποσοστό % με βάση τη μάζα του φίλτρου
Όγκος (ml)	328	127,6	262	174,6	610	162

2.4.5 Πείραμα 5^ο – Χρήση επάλληλων στρωμάτων διατομίτη / σφαιριδίων βολλαστονίτη στην προσρόφηση όγκου και ρυπαντικού φορτίου ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Το τελευταίο πείραμα που πραγματοποιήθηκε είχε ως στόχο να μελετηθεί η απορρόφηση όγκου και ρυπαντικού φορτίου των ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων (κοινώς κασίγαρου) με μια διαφορετική πειραματική διαδικασία από την παραπάνω. Για τον σκοπό του πειράματος κατασκευάστηκε μια μεταλλική συσκευή διαστάσεων 50cm X 20cm X 25cm, χωρητικότητας 25 lit. Η συσκευή αυτή (Σχ. 8) περιέχει τρία διαφράγματα. Τα δύο ακραία έχουν ένα διάκενο, ύψους 2 cm περίπου από τον πάτο της συσκευής, και το μεσαίο έχει το ίδιο διάκενο στην οροφή της συσκευής. Έτσι, δημιουργήθηκε σύστημα συγκοινωνούντων δοχείων, τεχνική που ακολουθείται σε βιομηχανική κλίμακα για τον καθαρισμό αμμωνιακών ιόντων κλειστών κυκλωμάτων ιχθυοκαλλιεργειών.

Μέσα στο δοχείο τοποθετήθηκαν εναλλάξ τρία στρώματα θραυσμένου διατομίτη και τρία στρώματα σφαιριδίων βολλαστονίτη συνολικού πάχους 24 cm (6 στρώματα X 4cm) ώστε να δημιουργηθεί υπόστρωμα με διαφορετικό και εναλλασσόμενο πορώδες. Στο πρώτο διάφραγμα διοχετεύθηκε με ογκομετρικό κύλινδρο ο κασίγαρος, ενώ από το τοίχωμα του τελευταίου διαφράγματος παραλήφθηκε το φιλτραρισμένο απόβλητο (Σχ. 8). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο αρχικό ρευστό απόβλητο και στο φιλτραρισμένο υλικό παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των πινάκων 8, 9 και 10, το μικτό φίλτρο διατομίτη/σφαιριδίων βολλαστονίτη είναι πολύ πιο αποτελεσματικό στη συγκράτηση ρυπαντικού φορτίου και όγκου των ρευστών αποβλήτων σε σχέση με το απλό φίλτρο διατομίτη, κονιοποιημένου ή θραυσμένου. Αυτό οφείλεται σε ένα μεγάλο βαθμό στην προσροφητική ικανότητα των νεοσχηματισμένων ασβεστοπυριτικών ορυκτών και ιδιαίτερα του βολλαστονίτη, κύριο ορυκτό των σφαιριδίων (Bedeleian et al. 2000, Burns et al. 2001, Lind et al. 2000). Πιο αναλυτικά, το 86% περίπου του όγκου των ρευστών αποβλήτων συγκρατείται από το φίλτρο. Η συγκράτηση του Mg²⁺ είναι της τάξης του 94% περίπου και του K⁺ είναι της τάξης του 91%. Το φίλτρο αποδείχθηκε επίσης άκρως αποτελεσματικό στη συγκράτηση των φωσφορικών ιόντων. Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 10, συγκρατείται το 100% του ρυπαντικού αυτού φορτίου. Αυτό οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη του βολλαστονίτη που προσροφά μηχανικά τα ανωτέρω ιόντα (Lind et al. 2000).

Πίνακας 10. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας ρυπαντικού φορτίου από το φίλτρο.

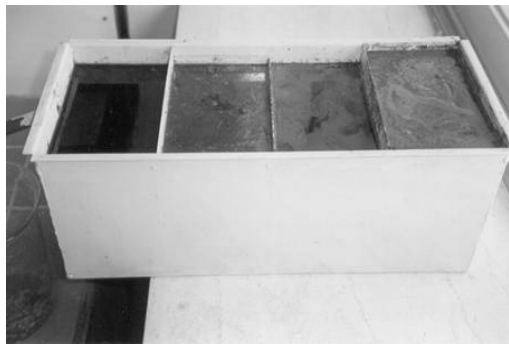
Όγκος και ρυπαντικό φορτίο	Αντικειμενική τιμή	Ποσοστό % με βάση το αρχικό διάλυμα	Ποσοστό % με βάση την μάζα του φίλτρου
Όγκος (lt)	12	85,70	97,10
Mg ²⁺ (mg)	1772	93,70	14,34
K ⁺ (mg)	47200	91,00	382,00
Na ⁺ (mg)	740	40,65	6,00
PO ₄ ³⁻ (mg)	7665	100,00	62,00
Cl ⁻ (mg)	11800	84,28	95,00
Φαινόλες (mg)	546,63	86,40	4,42
Ποσότητα TDS (g)	46,00	82,14	372,00
Στερεό υπόλειμμα (g)	12,50	73,53	101,00

Στη συγκράτηση των φαινολών, το φίλτρο παρουσιάζεται αποτελεσματικό, συγκρατώντας το 86% περίπου. Όσο για τη συγκράτηση του στερεού υπολείμματος, το φίλτρο συγκρατεί το 73,5%. Η συγκέντρωση των ιόντων Ca²⁺ παρουσιάζεται αυξημένη στο φιλτραρισμένο δείγμα των ρευστών αποβλήτων. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρής παρουσίας ασβεστίτη στον ωμό ενδοστρωματωμένο χαλικώδη διατομίτη. Ο κασίγαρος «εκπλένει» τον διατομίτη, αυξάνοντας τη συγκέντρωση και την ποσότητα των ιόντων Ca²⁺ στο τελικό διάλυμα. Η συγκράτηση της ποσότητας των ιόντων Na⁺ και Cl⁻ είναι της τάξης του 40% και 84% αντίστοιχα. Η συγκράτηση της ποσότητας των ολικών διαλυμένων στερεών είναι 82% και του στερεού υπολείμματος 74% περίπου.

Το χρώμα (Σχ. 9) παρουσιάζει μια διαφοροποίηση σε κάθε θέση της κατασκευής, ξεκινώντας από ανοικτό καστανό (1^ο διάφραγμα από δεξιά) και καταλήγοντας σε πολύ σκούρο καστανό (4^ο διάφραγμα από δεξιά), ανάλογα με το βαθμό φιλτραρίσματος που έχει σε κάθε θέση της κατασκευής. Η οσμή πριν και μετά το φιλτράρισμα γενικά παραμένει η ίδια.



Σχήμα 8. Πειραματική συσκευή φιλτραρίσματος «κασίγαρου». Διακρίνεται το ανώτερο στρώμα θραυσμένου διατομίτη λευκού χρώματος. Εφαρμογή του κασίγαρου στο σύστημα (δεξιά).



Σχήμα 9. Διαφοροποίηση του χρώματος κασίγαρου σε κάθε θέση της συσκευής, λόγω της κλασματικής συγκράτησης ουσιών σε κάθε διάφραγμα.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή είναι τα ακόλουθα:

A. Ρευστά απόβλητα ελαιοτριβείων:

- Ο διατομίτης και τα σφαιρίδια βολλαστονίτη είναι αποτελεσματικά στη συγκράτηση όγκου του διαλύματος, ιόντων Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, φαινολών, Ολικών Διαλυμένων Στερεών, καθώς και στερεού υπολείμματος των ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων.
- Ο διατομίτης και τα σφαιρίδια βολλαστονίτη, λόγω της σύστασής τους, αυξάνουν το pH του διαλύματος.

B. Αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα :

- Τα σφαιρίδια είναι επίσης αποτελεσματικά στην προσρόφηση αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων, λόγω της ιδιότητας του βολλαστονίτη να προσροφά μηχανικά τα ανωτέρω ιόντα (Lind et al. 2000).

Ο ωμός διατομίτης, όπως χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας και σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Golob 1997, Korunic et al. 1996, Stamatakis 2003) εμφανίζεται ως άριστο προσροφητικό μέσο συγκράτησης όγκου, ιόντων Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , φαινόλων, Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) και στερεού υπολείμματος των ρευστών αποβλήτων ελαιτριβείων. Επίσης, αυξάνει το pH τους. Τα σφαιρίδια βολλαστονίτη είναι αποτελεσματικά ως προς τη συγκράτηση όγκου ρευστών αποβλήτων – διαλύματος NH_4^+ και διαλύματος PO_4^{3-} στην προκειμένη περίπτωση – και αύξησης του pH τους, καθώς και στην απομάκρυνση NH_4^+ και PO_4^{3-} , όπως προκύπτει και από βιβλιογραφικά δεδομένα.

Οι παραπάνω πειραματικές δοκιμές εφαρμόστηκαν, όπως είναι εύλογο, σε μικροκλίμακα, στα Εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Σε μακροκλίμακα, ο διατομίτης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην πρώτη φάση της επεξεργασίας των ρευστών αποβλήτων ελαιτριβείων, μειώνοντας κατά πολύ τον όγκο τους, μειώνοντας την οξύτητα του "λιόσμου" ή "κατσίγαρου", αυξάνοντας το pH τους και απομακρύνοντας σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, όπως π.χ. φαινόλες, Cl^- και PO_4^{3-} , διευκολύνοντας έτσι την περαιτέρω επεξεργασία και απορρύπανση τους, ούτως ώστε να καταλήγουν όσο το δυνατόν καθαρότερα στο περιβάλλον. Κατά τον ίδιο τρόπο, τα σφαιρίδια βολλαστονίτη, εκτός από τη μείωση του όγκου και την αύξηση του pH υγρών αποβλήτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απορρύπανση υγρών αποβλήτων που περιέχουν αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα, δηλαδή υγρά απόβλητα ζώων, απόβλητα ιχθυοτροφείων, αστικών αποβλήτων κ. λ. π.

4 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ-ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Τα διατομικά υλικά που δοκιμάστηκαν στην παρούσα μελέτη προέρχονται από τη Σάμο και τη Ζάκυνθο, περιοχές όπου υπάρχει έντονη καλλιέργεια της ελιάς και σημαντική παραγωγή λαδιού, η οποία αναπόφευκτα συνοδεύεται από την παραγωγή δύσσομων και όξινων αποβλήτων. Επομένως, μια πιλοτική εφαρμογή ωμού θραυσμένου υλικού μπορεί να πραγματοποιηθεί, χωρίς ιδιαίτερη δαπάνη. Άλλες περιοχές όπου συναντάται ασβεστόχος διατομίτης και υφίσταται έντονη ελαιωπαραγωγή είναι η Μυτιλήνη, η Δυτική Κρήτη και η περιοχή Ηρακλείου και η περιοχή αρχαίας Ολυμπίδας. Σε όλες τις ανωτέρω περιοχές μπορεί να γίνει μερική ή ολική εφαρμογή της ανωτέρω μεθόδου, με ή χωρίς τροποποιήσεις.

Όπως διαπιστώνεται από την παρούσα μελέτη, τα ωμά και συνθετικά υλικά που δοκιμάστηκαν ως προσροφητικά, εμφανίζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Εν τούτοις, το πρόβλημα της διάθεσης των χρησιμοποιημένων φίλτρων και της μη απόρριψής τους σε χωματερές ή άλλους χώρους παραμένει σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης συγκεκριμένων υλικών για τις ως άνω χρήσεις. Τα δύο υλικά που δοκιμάστηκαν, ο ωμός διατομίτης και τα φρυγμένα παράγωγά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως ασβεστοπηκτικές πρώτες ύλες, στην παραγωγή κλίγκερ τσιμέντου, εάν φυσικά συγκεντρωθούν σε βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες (χιλιάδες τόνοι).

Προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου είναι να συνεχιστούν οι δοκιμές σε συνθήκες πεδίου, σε βάθος χρόνου και να καταστρωθεί τεchnο-οικονομική μελέτη επί της οικονομικής δυνατότητας αξιοποίησης των ως άνω υλικών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Σύνδεσμο Εταιριών Εμπορίας Πετρελαιοειδών Ελλάδας για την οικονομική υποστήριξη που δόθηκε με μορφή υποτροφίας τον Οκτώβριο του 2002, καθώς και τον κ. Ε. Χανιωτάκη, Διευθυντή του Τμήματος R&D της εταιρείας τσιμέντων TITAN ΑΕ για τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο χημείο του εργοστασίου Καμαρίου Βοιωτίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bedelean I., Ivan I., Stamatakis M.G., Duca V., Pop D., Bedelean H., Korpos H. & Racatoian P. 2000. The production of synthetic wollastonite and diopside by using silica-rich natural raw materials. *Tile and Brick International*, 2., 82-87.
- Burns R.T., Moody L.B., Walker F.R. & Raman D.R. 2001. Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environmental Technology*, 22., 1273-1278.
- Golob P. 1997. Current status and future perspectives for inert dusts for control of stored product insects: J. *Stored Prod. Res.* 33, 69-79.

- Harben P. W. 2002. Diatomite. The Industrial minerals Handybook. IMI Publication, Surrey UK, pp. 118-122.
- Korunic Z., Fields P.G., Kovacs M.I.P., Noll J. S., Lukow O., Demianyk C.J. & Shibley K.J. 1996. The effect of diatomaceous earth on grain quality. *Postharvest Biol. Technol.* 9, 373-387.
- Lind B.B., Ban Z. & Bydén S. 2000. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallisation with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology* 73, 169-174.
- Stamatakis M.G., Hein J.R. & Magganas A. 1989. Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos Island, Greece. *Sedimentary Geology*, 64, 65-78.
- Stamatakis M., Dermitzakis M., Economou-Amilli A. & Magganas A. 1988. Petrology and diagenetic changes in Miocene marine diatomaceous deposits from Zakynthos Island, Greece. In : J. R. Hein and J. Obradović (Editors). *Siliceous Deposits of the Tethys and Pacific Regions*. Springer-Verlag. New York, N. Y., pp. 129-139.
- Stamatakis M.G. 2003. Characterization of biogenic amorphous silica deposits in Greece and their industrial potential. In: *Mineral Exploration and Sustainable Development* (D.G. Eliopoulos et al. Editors) Millpress, Rotterdam, Netherlands, .2., 927-930.
- Vitolo S., Petarka & Balis C. 1996. Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology* 67, 129-137.

ABSTRACT

THE UTILIZATION OF MICROPOROUS MATERIALS IN ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. AN EXAMPLE OF USE OF NATURAL AND CALCINED CALCAREOUS DIATOMITE ON THE CLEANING OF FLUID OLIVE-PRESS WASTE, FLUID ANIMAL WASTE AND WASTE RICH IN PHOSPHATES

Makri E.¹ and Stamatakis M.²

¹ *Environmentalist – MSc Environmental Geochemist, emakr@pathfinder.gr*

² *Section of Economic Geology and Geochemistry, Department of Geology and Geoenvironment, National & Kapodistrian University of Athens, 157 84, Athens, stamatakis@geol.uoa.gr*

The purpose of the present paper is to measure the absorption capability of Greek calcareous diatomite rocks and their calcined and pelletized calcium-silicate products, concerning certain substances contained in fluid olive-press waste, fluid animal waste and other phosphate ion-rich wastes. For this purpose, several trials were implemented. Diatomite was tested in crushed or powder form, whereas the calcium-silicate pellets were tested itself or in alternating layers with crushed diatomite. Best results concerning the adsorption of NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , phenols TDS and CDN were obtained by using alternated beds of raw/crushed diatomite and calcined calcium-silicate pellets. The used filter-aids can be recycled as CaO/SiO₂-rich raw materials in the manufacturing of cement clinker. The laboratory tests have to be continued in semi-industrial scale accompanied with a techno-economic assessment.