



Διδακτορική διατριβή

# Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

**Εβίτα Αγραφιώτη**

Πολιτικός Μηχανικός, MSc



Χανιά, 2014

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική», της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η έρευνα και τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος. Ο Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος ήταν ο επιβλέπων της διατριβής, ενώ τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής ήταν τα εξής: Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγήτρια Δέσποινα Βάμβουκα, Αναπληρωτής Καθηγητής Πέτρος Σαμαράς, Αναπληρωτής Καθηγητής Ιωάννης Καλαβρουζιώτης, Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης.

*Στη Φωτεινούλα μου ,  
που με επιμονή, υπομονή, πάθος, ζήλο και αφοσίωση, κατάφερε να φτάσει τόσο ψηλά..*

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων, μέσω πυρόλυσης τριών διαφορετικών βιομαζών, με σκοπό τη χρήση τους για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά. Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο φλοιός ρυζιού, η λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων. Ο φλοιός ρυζιού επελέγη ως μία βιομάζα που βρίσκεται, παγκοσμίως, σε αφθονία, ενώ η λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων προκειμένου να διερευνηθεί μια εναλλακτική και συνάμα καινοτόμα μέθοδος για την αξιοποίησή τους.

Σε πρώτη φάση μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης και του εμποτισμού των βιομαζών με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$ , σε διάφορες αναλογίες, στην απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα. Από τις προαναφερθείσες παραμέτρους, η θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν η μόνη που είχε επίδραση στην απόδοση της πυρόλυσης, καθώς αύξηση της θερμοκρασίας από τους 300 στους 500°C προκάλεσε μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα έως και 35% (περίπτωση βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη). Η μέγιστη απόδοση που σημειώθηκε ήταν 66,1% και αφορούσε στο βιοεξανθράκωμα από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων, που προήλθε από πυρόλυση στους 300°C για 30 min. Οι υπόλοιπες παράμετροι που μελετήθηκαν δεν φάνηκε να επηρεάζουν την απόδοση της πυρόλυσης. Μετέπειτα, πραγματοποιήθηκε μία σειρά από τεστ έκπλυσης TCLP, προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανή έκπλυση των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στη λυματολάσπη και στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ήταν αρκετά χαμηλές (δεν ξεπέρασαν τα 18 mg/kg) και συνεπώς δεν υφίσταται περιβαλλοντικός κίνδυνος από ενδεχόμενη εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη στο έδαφος. Επίσης, τα εμποτισμένα με  $K_2CO_3$  βιοεξανθρακώματα βρέθηκαν να εκπλύουν σχεδόν όλη την ποσότητα του K που εμπεριείχαν, γεγονός που υποδεικνύει ότι η εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων αυτών στο έδαφος θα μπορούσε να αποτελέσει πηγή K για τα φυτά και συνεπώς να επηρεάσει θετικά το σύστημα εδάφους-καλλιέργειας.

Εν συνεχεία, διερευνήθηκε η προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων, αλλά και του εδάφους, έναντι τριών βαρέων μετάλλων:  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ . Και τα τέσσερα προσροφητικά υλικά παρουσίασαν υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης του  $Cr^{3+}$  από τα υδατικά διαλύματα, με τα ποσοστά απομάκρυνσης να πλησιάζουν σε πολλές περιπτώσεις το 100%. Ωστόσο, η προσροφητική ικανότητα των υλικών έναντι του  $As^{5+}$  και του  $Cr^{6+}$  δεν ήταν τόσο υψηλή, πιθανόν λόγω της ανιοντικής φύσης των μετάλλων αυτών. Εξαίρεση αποτέλεσε το

βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη που κατάφερε να απομακρύνει περίπου το 90% της αρχικής συγκέντρωσης του  $\text{Cr}^{6+}$ , γεγονός που αποδόθηκε στο υψηλό ποσοστό Fe που εμπεριείχε. Στα πλαίσια της βελτίωσης της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση των αρχικών βιομαζών με προσθήκη  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$  σε δύο διαφορετικές αναλογίες, και εν συνεχεία μελέτη της ικανότητας των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων να απομακρύνουν το  $\text{As}^{5+}$  και το  $\text{Cr}^{6+}$ . Η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων κατάφερε να ενισχύσει σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα έναντι του  $\text{As}^{5+}$  (με τα ποσοστά απομάκρυνσης σε πολλές περιπτώσεις να ξεπερνούν το 95%), ωστόσο τα αποτελέσματα για το  $\text{Cr}^{6+}$  δεν ήταν εξίσου ενθαρρυντικά.

Όπως προκύπτει από τη διδακτορική διατριβή, η χρήση του βιοεξανθρακώματος για την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνική. Η παρέμβαση στις συνθήκες της πυρόλυσης και η τροποποίηση των υλικών με τα κατάλληλα χημικά μέσα μπορούν να έχουν ιδιαίτερα θετικές επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων και συνεπώς να ενισχύσουν τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση αυτών.

# Abstract

In the current PhD study, biochar was produced through pyrolysis of three types of biomass, in order to be used as a heavy metal adsorbent in aqueous solutions. The biomasses used were rice husk, sewage sludge and the organic fraction of municipal solid wastes. The first was chosen as one of the most abundant types of biomass worldwide, while the other two in order to find alternative innovative uses of these wastes.

In a first step, the effect of pyrolysis temperature, residence time and biomass impregnation with  $K_2CO_3$  and  $H_3PO_4$  on biochar yield was examined. Among the aforementioned parameters, pyrolysis temperature was the one that affected pyrolysis yield, as increasing temperature from 300 to 500<sup>0</sup>C resulted in a 35% reduction in biochar yield (for the case of biochar derived from sewage sludge). Pyrolysis of the organic fraction of municipal solid wastes at 300<sup>0</sup>C for 30 min gave the maximum biochar yield, which was 66,1%. Besides temperature, the rest of the parameters did not have any significant impact on biochar yield. Afterwards, a series of standard TCLP tests was conducted in order to assess the potential release of heavy metals present in sewage sludge and in biochars derived from sewage sludge. Based on the results, heavy metal concentration in leachates was rather low (below 18 mg/kg) meaning that there is no environmental risk in applying the specific biochars in soil. Furthermore, biochars impregnated with  $K_2CO_3$  released all their K content during the TCLP tests, indicating that biochar application to soil could be a valuable source of K for crops and thus enhance soil-plant interaction.

In a next step, biochar and soil sorption ability towards three heavy metals, namely  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ , was assessed. All adsorbents were found to be very effective in removing  $Cr^{3+}$  from aqueous solutions, as removal rates were, in many cases, approximately 100%. However, removal rates for  $As^{5+}$  and  $Cr^{6+}$  were not that high, probably due to the anion nature of the specific metals. Biochar derived from sewage sludge was the only adsorbent that was efficient in removing approximately 90% of the initial  $Cr^{6+}$  concentration, probably due to its high Fe content. In order to enhance biochar ability to immobilize heavy metals, biomasses were modified with  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^0$  and  $Fe^{3+}$  at two different ratios prior to pyrolysis and then their sorption capacity towards  $As^{5+}$  and  $Cr^{6+}$  was investigated. Although biochar modification enhanced their  $As^{5+}$  sorption capacity (in many cases removal rates were above 95%), it did not have positive effects in  $Cr^{6+}$  removal rates.

The current study showed that biochar environmental application is a rather promising technique. Altering pyrolysis conditions and modifying biomasses with the appropriate chemical agents could significantly improve biochar properties and thus enhance the environmental benefits arising from its application.

# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με βοήθησαν επιστημονικά, αλλά και ηθικά, συμβάλλοντας με τον τρόπο τους στην ομαλή έκβαση της διδακτορικής μου διατριβής. Αρχικά, ευχαριστώ τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την άψογη συνεργασία μας και την επιστημονική, υλικοτεχνική και οικονομική στήριξη που μου παρείχε στην πορεία του διδακτορικού μου.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Ευάγγελο Γιδαράκο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Πέτρο Σαμαρά για την βοήθειά τους, ως μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, αλλά και τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα, την Καθηγήτρια Δέσποινα Βάμβουκα, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Καλαβρουζιώτη και τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην Επταμελή Επιτροπή αξιολόγησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και πάλι τον Αναπληρωτή Καθηγητή Πέτρο Σαμαρά, καθώς και την Λέκτορα Δέσποινα Πεντάρη, για τις μετρήσεις των ειδικών επιφανειών. Ευχαριστώ ακόμη τον Καθηγητή Εφαρμογών Δημήτρη Καλδέρη για τη βοήθεια τις πρώτες μου μέρες στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ θερμά τον απόφοιτο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Γιώργο Μπούρα και τον φίλο και μεταπτυχιακό φοιτητή Μιχάλη Παπαδάκη, καθώς η συνεργασία μας γύρω από το αντικείμενο του βιοεξανθρακώματος ήταν σημαντική για την έκβαση της διατριβής μου.

Το πιο μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη, παλιά και νέα, του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, για την άψογη συνεργασία και το αρμονικό κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο, που πολλές φορές ήταν το μόνο που έδινε κουράγιο να συνεχίσω. Ευχαριστώ, από τα βάθη της καρδιάς μου, την υπεύθυνη του εργαστηρίου Ελισάβετ Κουκουράκη, καθώς ήταν το άτομο που με βοήθησε όσο κανείς στο να φέρω εις πέρας τη διδακτορική μου διατριβή και ήταν πάντα εκεί για να ακούει τους επιστημονικούς και μη προβληματισμούς μου. Και φυσικά, τον Νικόλαο Βακόνδιο για την βοήθεια και τις συμβουλές που μου παρείχε κάθε φορά που του το ζητούσα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Γιώργο και Έφη και φυσικά την αδερφή μου Φωτεινή για την στήριξη, την κατανόηση και την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

# Περιεχόμενα

Περίληψη .....	i
Abstract.....	iii
Ευχαριστίες .....	iv
Ευρετήριο Πινάκων .....	vii
Ευρετήριο Σχημάτων .....	viii
 <b>Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος</b> .....	 1
1.1. Βιοεξανθράκωμα .....	1
1.1.1. Ορισμός και ιδιότητες.....	1
1.1.2. Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθράκωματος.....	3
1.1.3. Βιομάζα - Πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθράκωματος.....	5
1.1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος.....	7
1.2. Εφαρμογή βιοεξανθράκωματος για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών ...	14
1.2.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα νερών.....	15
1.2.2. Αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών .....	24
1.2.3. <i>‘Τροποποιημένα’</i> βιοεξανθράκωματα.....	26
1.3. Αντικείμενο μελέτης διδακτορικής διατριβής .....	32
 <b>Κεφάλαιο 2. Πειραματική Διαδικασία</b> .....	 34
2.1. Υλικά .....	34
2.2. Μελέτη επίδρασης εμποτισμού υλικών και συνθηκών πυρόλυσης στην παραγωγή του βιοεξανθράκωματος.....	35
2.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων - Εμποτισμός υλικών με $K_2CO_3$ και $H_3PO_4$ .....	35
2.2.2. Πυρόλυση προς παραγωγή βιοεξανθράκωμάτων.....	36
2.3. Μελέτη έκπλυσης βαρέων μετάλλων βιοεξανθράκωμάτων λυματολάσπης .....	37
2.4. Μελέτη απομάκρυνσης $As^{5+}$ , $Cr^{3+}$ και $Cr^{6+}$ από τα βιοεξανθράκωματα και το έδαφος	38
2.4.1. Κινητική της προσρόφησης .....	38
2.4.2. Πειράματα προσρόφησης (ισορροπίας).....	39
2.4.3. Πειράματα εκρόφησης.....	40
2.4.3. Μελέτη αναγωγής του $Cr^{6+}$ σε $Cr^{3+}$ .....	40
2.5. Παραγωγή τροποποιημένων βιοεξανθράκωμάτων και μελέτη απομάκρυνσης $As^{5+}$ και $Cr^{6+}$ .....	41
2.5.1. Τροποποίηση βιομαζών .....	41
2.5.2. Παραγωγή τροποποιημένων βιοεξανθράκωμάτων.....	42
2.5.3. Πειράματα προσρόφησης $As^{5+}$ και $Cr^{6+}$ .....	43
2.5.4. Προσδιορισμός ποσότητας Fe που εκπλύεται .....	44



2.6. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	44
2.6.1. Χαρακτηρισμός υλικών και βιοεξανθρακωμάτων.....	44
2.6.2. Προσδιορισμός pH .....	45
2.6.3. Προσδιορισμός ποσότητας K .....	46
2.6.4. Προσδιορισμός $\text{PO}_4^{-3}$ .....	46
2.6.5. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων .....	46
<b>Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα.....</b>	<b>47</b>
3.1. Χαρακτηρισμός υλικών .....	47
3.2. Επίδραση εμποτισμού υλικών και συνθηκών πυρόλυσης στην παραγωγή του βιοεξανθρακώματος.....	49
3.3. Έκπλυση βαρέων μετάλλων βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης .....	55
3.4. Απομάκρυνση $\text{As}^{5+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ και $\text{Cr}^{6+}$ από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος.....	60
3.4.1. Κινητική της προσρόφησης .....	60
3.4.2. Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης .....	64
3.4.3. Εκρόφιση βαρέων μετάλλων .....	70
3.5. Μελέτη απομάκρυνσης $\text{As}^{5+}$ και $\text{Cr}^{6+}$ από τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα .....	72
<b>Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα &amp; Προοπτικές.....</b>	<b>83</b>
4.1. Συμπεράσματα διατριβής.....	83
4.2. Πρωτοτυπίες διατριβής .....	87
4.3. Προοπτικές μελλοντικής έρευνας.....	88
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>89</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>109</b>

## Ευρετήριο Πινάκων

<b>Πίνακας 1.1.</b> Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων (IEA, 2007).....	4
<b>Πίνακας 1.2.</b> Λιγνοκυτταρινική σύσταση διαφόρων βιομαζών.....	6
<b>Πίνακας 1.3.</b> Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν από πυρόλυση διαφόρων βιομαζών σε διάφορες θερμοκρασίες.....	10
<b>Πίνακας 1.4.</b> Παραδείγματα εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό.....	17
<b>Πίνακα 3.1.</b> Φυσικές ιδιότητες των τριών βιομαζών.....	47
<b>Πίνακας 3.2.</b> Χαρακτηρισμός τέφρας τριών βιομαζών και εδάφους.....	48
<b>Πίνακας 3.3.</b> Συγκέντρωση (mg/g) θρεπτικών συστατικών τριών βιομαζών.....	48
<b>Πίνακας 3.4.</b> Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων λυματολάσπης.....	49
<b>Πίνακας 3.5.</b> Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα για τα εμποτισμένα και μη εμποτισμένα δείγματα, για διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης και χρόνους παραμονής.....	54
<b>Πίνακας 3.6.</b> Ειδικές επιφάνειες (BET) βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης.....	56
<b>Πίνακας 3.7.</b> Συγκέντρωση (σε mg/L και mg/kg) βαρέων μετάλλων που εκπλύονται από τη λυματολάσπη και τα βιοεξανθρακώματα σύμφωνα με την μέθοδο TCLP.....	57
<b>Πίνακας 3.8.</b> Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης, για την προσρόφηση $As^{5+}$ και $Cr^{3+}$ από το BC-RH, BC-SS, BC-SW και έδαφος.....	62
<b>Πίνακας 3.9.</b> Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, για την προσρόφηση $As^{5+}$ και $Cr^{3+}$ από το BC-RH, BC-SS, BC-SW και έδαφος.....	62
<b>Πίνακας 3.10.</b> Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir.....	65
<b>Πίνακας 3.11.</b> Μέγιστες απομακρύνσεις (%) των $As^{5+}$ , $Cr^{3+}$ και $Cr^{6+}$ που σημειώθηκαν για τις χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας.....	67
<b>Πίνακας 3.12.</b> Διακύμανση τιμών pH των BC-RH, RC-SS, BC-SW και του εδάφους στα διαλύματα $As^{5+}$ , $Cr^{3+}$ και $Cr^{6+}$ , πριν και μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων του Πίνακα 3.11.....	67
<b>Πίνακας 3.13.</b> Ειδικές επιφάνειες (BET) και μέγεθος πόρων βιοεξανθρακωμάτων.....	70
<b>Πίνακας 3.14.</b> Ποσότητα βαρέων μετάλλων που εκροφήθηκαν, εκφρασμένη ως ποσοστό (%) της ποσότητας που είχε απομακρυνθεί στα πειράματα προσρόφησης.....	71
<b>Πίνακας 3.15.</b> Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir (πρώτο σετ πειραμάτων – 11,4% κ.β. $Ca^{2+}$ , $Fe^0$ και $Fe^{3+}$ ).....	73
<b>Πίνακας 3.16.</b> Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich	

και Langmuir (δεύτερο σετ πειραμάτων – 2,3% κ.β. $\text{Fe}^0$ και $\text{Fe}^{3+}$ ).....	73
<b>Πίνακας 3.17.</b> Μέγιστες απομακρύνσεις (%) των $\text{As}^5$ και $\text{Cr}^{6+}$ που σημειώθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας, για το πρώτο και δεύτερο σετ πειραμάτων.....	78
<b>Πίνακας 3.18.</b> Ποσότητα $\text{Fe}$ που εκπλύεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας.....	79

## Ευρετήριο Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.1.</b> Συνδυασμός πυρόλυσης και εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Περίπου το 50% του άνθρακα (C) αποθηκεύεται στο έδαφος.....	3
<b>Σχήμα 1.2.</b> Διάγραμμα van Krevelen για διάφορες βιομάζες και θερμοκρασίες πυρόλυσης (στοιχεία από Πίνακα 1.3).....	12
<b>Σχήμα 2.1.</b> Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων.....	37
<b>Σχήμα 2.2.</b> Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων κινητικής, προσρόφησης και εκρόφησης.....	40
<b>Σχήμα 2.3.</b> Συγκεντρωτική περιγραφή πειραμάτων παραγωγής τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων και προσρόφησης $\text{As}^{5+}$ και $\text{Cr}^{6+}$ .....	43
<b>Σχήμα 3.1.</b> Επίδραση θερμοκρασία πυρόλυσης και χρόνου παραμονής στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα για τα (α) BC-RH, (β) BC-RH-K(1), (γ) BC-RH-K(0,5), (δ) BC-RH-P(1), (ε) BC-RH-P(0,5).....	52
<b>Σχήμα 3.2.</b> Ποσότητα μετάλλων που εκπλύονται από τη λυματολάσπη και τα βιοεξανθρακώματα εκφρασμένη ως ποσοστό των μετάλλων που εμπεριέχονται στην λυματολάσπη.....	58
<b>Σχήμα 3.3.</b> Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του $\text{As}^{5+}$ από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος (αρχική συγκέντρωση $\text{As}^{5+}$ : 90 $\mu\text{g/L}$ , δόση προσροφητή: 4 $\text{g/L}$ ).....	63
<b>Σχήμα 3.4.</b> Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του $\text{Cr}^{3+}$ από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος (αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{3+}$ : 170 $\mu\text{g/L}$ , δόση προσροφητή: 4 $\text{g/L}$ ).....	63
<b>Σχήμα 3.5.</b> Ισόθερμες προσρόφησης των $\text{As}^{5+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ και $\text{Cr}^{6+}$ στα BC-RH, BC-SS, BC-SW και στο έδαφος.....	66
<b>Σχήμα 3.6.</b> Ισόθερμες προσρόφησης (α) $\text{As}^{5+}$ και (β) $\text{Cr}^{6+}$ στα BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$ , BC-RH- $\text{Fe}^0$ , BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , BC-SW- $\text{Fe}^0$ και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ (πρώτο σετ πειραμάτων - 11,4% κ.β. $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^0$ και $\text{Fe}^{3+}$ ).....	75
<b>Σχήμα 3.7.</b> Ισόθερμες προσρόφησης $\text{As}^{5+}$ και $\text{Cr}^{6+}$ στα BC-RH- $\text{Fe}^0$ , BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , BC-SW- $\text{Fe}^0$ και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ (δεύτερο σετ πειραμάτων – 2,3% κ.β. $\text{Fe}^0$ και $\text{Fe}^{3+}$ ).....	76

# Κεφάλαιο 1

## Θεωρητικό Μέρος

### 1.1. Βιοεξανθράκωμα

#### 1.1.1. Ορισμός και ιδιότητες

Με τον όρο βιοεξανθράκωμα (biochar) καλείται το στερεό, πλούσιο σε άνθρακα, προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας υπό συνθήκες περιορισμένης παρουσίας ή πλήρους απουσίας οξυγόνου (πυρόλυση). Αυτό που κάνει το βιοεξανθράκωμα να διαφέρει από το κάρβουνο και άλλα παραπλήσια υλικά είναι η επικείμενη χρήση του, καθώς παράγεται με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος (Lehman and Joseph, 2009). Η ιδέα της εφαρμογής του εξανθρακώματος στο έδαφος κρατάει εδώ και πολλά χρόνια, καθώς αρχαίοι πληθυσμοί στην περιοχή του Αμαζονίου χρησιμοποιούσαν την τεχνική αυτή για να δημιουργήσουν το Terra Preta (Μαύρη Γη), ένα είδος πολύ γόνιμου και σκούρου στο χρώμα εδάφους.

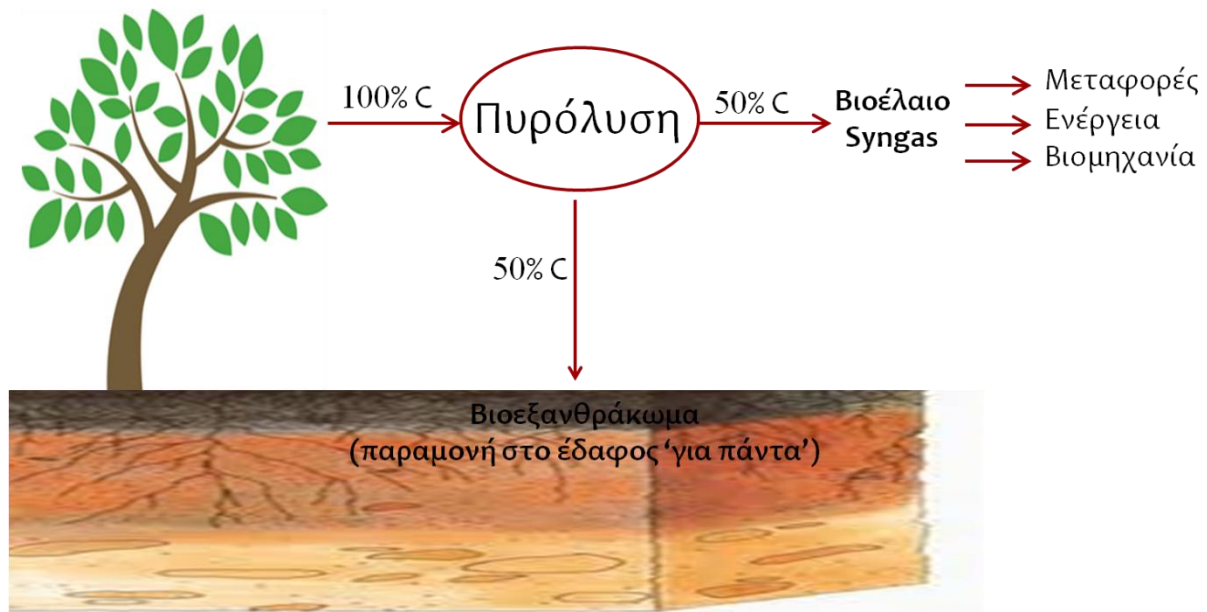
Το βιοεξανθράκωμα, λοιπόν, αποκτά τεράστια περιβαλλοντική αξία όταν εφαρμόζεται στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, λόγω τη ιδιότητάς του να παραμένει στο έδαφος σταθερό - χωρίς να αποσυντίθεται - για χιλιάδες χρόνια, αλλά και της ικανότητάς του να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους, το εξανθράκωμα μπορεί α) να συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής (Woolf et al., 2010), β) να βελτιώσει τη γονιμότητα και τις ιδιότητες του εδάφους (Steiner et al., 2008) και γ) να αποκαταστήσει ρυπασμένα εδάφη (Beesley et al., 2011; Cabrera et al., 2014).

Η βασική ιδέα γύρω από το βιοεξανθράκωμα και το πιο άμεσο όφελος από το συνδυασμό πυρόλυσης και εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) της ατμόσφαιρας (Σχήμα 1.1). Αρχικά το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας δεσμεύεται από τα φυτά με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης. Κατά τη διάρκεια

της πυρόλυσης ένα μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα απαέρια, τα οποία δεσμεύονται προς παραγωγή βιοενέργειας, και το υπόλοιπο παραμένει στο βιοεξανθράκωμα, το οποίο αποθηκεύεται στο έδαφος. Με αυτό τον τρόπο, περίπου η μισή ποσότητα του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα που πυρολύεται μπορεί να δεσμευτεί ‘για πάντα’ στο έδαφος. Εκτός από τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> και την παραγωγή βιοκαυσίμων προς αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι η τεχνολογία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των εκπομπών δύο σημαντικών θερμοκηπικών αερίων, των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και του μεθανίου (Spokas and Reicosky, 2009; Augustenborg et al., 2012). Ωστόσο τα αποτελέσματα της έρευνας στην κατεύθυνση αυτή είναι ακόμα αντιφατικά (Kammann et al., 2012).

Η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να λειτουργεί ως δεξαμενή άνθρακα στο έδαφος για εκατοντάδες ή ακόμα και χιλιάδες χρόνια οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στην ικανότητά του να αντιστέκεται στην αποσύνθεση. Ωστόσο, κάποια στιγμή θα οξειδωθεί και αυτό σε CO<sub>2</sub>, αλλά ακόμα είναι δύσκολο να προσδιορισθεί ο χρόνος ημιζώης του. Και αυτό συμβαίνει επειδή η αντοχή του έναντι της αποσύνθεσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η βιομάζα από την οποία έχει προέλθει, οι συνθήκες της πυρόλυσης, το είδος του εδάφους στο οποίο εφαρμόζεται και οι κλιματολογικές συνθήκες (Lehmann et al., 2006). Επίσης, η δυσκολία έγκειται και στο γεγονός ότι η ποσοτικοποίηση της σταθερότητάς του απαιτεί μακροχρόνια έρευνα, η οποία ξεφεύγει από τα χρονικά πλαίσια των παραδοσιακών πειραμάτων. Αυτό που είναι γνωστό είναι ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες αποσυντίθενται εύκολα. Λόγω της ετερογένειας αυτής, ένα μέρος του βιοεξανθρακώματος αναμένεται να οξειδωθεί πολύ γρηγορότερα από το υπόλοιπο (Cheng et al., 2006). Επίσης, ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι παρόλο που το βιοεξανθράκωμα έχει τη μορφή πολλών μικρών σωματιδίων, και όχι ενός μακρομορίου (όπως άλλες μορφές οργανικής ύλης), είναι πολύ ανθεκτικό ακόμα και στη μικροβιολογική αποσύνθεση (Schmidt and Noack, 2000).

Εκτός από την άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος δύναται να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και την απόδοση των καλλιεργειών, καθώς έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους. Τυπικά, η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά (κατιόντα), με τρόπο ώστε αυτά να είναι διαθέσιμα στα φυτά [Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων – Cation Exchange Capacity (CEC)], εξαρτάται από την ποσότητα της οργανικής ύλης που αυτό διαθέτει. Ωστόσο, συγκριτικά με την οργανική ύλη του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα έχει ακόμα μεγαλύτερη ικανότητα να προσροφά κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου επιφάνειας και της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου (Liang et al., 2006). Οι ιδιότητές του αυτές το καθιστούν ικανό όχι μόνο να βοηθά την ανάπτυξη των καλλιεργειών, αλλά παράλληλα να μειώνει τις απαιτήσεις τους σε λιπάσματα και να περιορίζει ενδεχόμενη περιβαλλοντική ρύπανση από τη διήθηση των θρεπτικών. Εκτός από την αύξηση της ικανότητας συγκράτησης θρεπτικών του εδάφους, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος δύναται να μεταβάλλει και διάφορα άλλα χαρακτηριστικά του εδάφους. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι αυξάνει την ικανότητα συγκράτησης νερού, καθώς



Σχήμα 1.1. Συνδυασμός πυρόλυσης και εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Περίπου το 50% του άνθρακα (C) αποθηκεύεται στο έδαφος.

και το pH του εδάφους, ενώ παράλληλα επιδρά στο χρώμα και στη δομή του (Verheijen et al., 2010).

Τέλος, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων καθιστούν το βιοεξανθράκωμα ικανό να προσροφά οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους και έτσι να βρίσκει εφαρμογές σε προβλήματα αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών (Beesley and Marmiroli, 2011). Παραδείγματα ρύπων που έχουν χρησιμοποιηθεί για πειράματα προσρόφησης σε βιοεξανθράκωμα, στη διεθνή βιβλιογραφία, αποτελούν διάφορα βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδος, χαλκός, κάδμιο κλπ. (Jiang, et al., 2012a), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) (Khan et al., 2013), η σιμαζίνη (Jones et al., 2011), η ατραζίνη (Cao et al., 2011), η πεντα-χλωροφαινόλη (Xu et al., 2012) κ.ά.

#### 1.1.2. Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους. Η επιλογή της καταλληλότερης εξαρτάται άμεσα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας, την ποσότητα που είναι διαθέσιμη, το επιθυμητό προϊόν, καθώς επίσης και από ποικίλους τεχνικοοικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες (Saxena et al., 2009). Οι δύο σημαντικότερες μέθοδοι μετατροπής της βιομάζας είναι η βιοχημική και η θερμοχημική επεξεργασία. Στη βιοχημική μέθοδο χρησιμοποιείται βιομάζα η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα ή υδατάνθρακες και νερό (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 40%). Μέσω της ενζυματικής δράσης μικροοργανισμών ή διάφορων χημικών διεργασιών, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μετατρέπονται σε σάκχαρα και ακολούθως ζυμώνονται σε βιοαιθανόλη (Damartzis and Zabaniotou, 2011). Η αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση και η ζύμωση αποτελούν διεργασίες της βιοχημικής μεθόδου επεξεργασίας της βιομάζας. Στη θερμοχημική μέθοδο επεξεργασίας χρησιμοποιείται συνήθως ξηρή βιομάζα (περιεχόμενη

υγρασία <10%) με μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Στις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας ανήκει η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση, η υδρογόνωση και η πυρόλυση (Goyal et al., 2008). Οι θερμοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των βιοχημικών που τις κάνουν πιο δημοφιλείς. Για παράδειγμα, έχουν μεγαλύτερη παραγωγικότητα, κάνουν πλήρη χρήση της αρχικής βιομάζας, εφαρμόζονται για μία ευρεία γκάμα βιομαζών, είναι ανεξάρτητες των κλιματικών συνθηκών και παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας (Bolan et al., 2013). Η διεργασία της πυρόλυσης είναι αυτή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος και αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Ως διεργασία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι αρκετά φιλική προς το περιβάλλον. Συγκρίνοντάς την με την καύση, έχει πολύ λιγότερες εκπομπές NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> και βαρέων μετάλλων, και ο έλεγχος τους είναι πιο εύκολος λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, των χαμηλών θερμοκρασιών και του μειωμένης παροχής αέρα (Li et al., 1999).

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς από στερεά (εξανθράκωμα), υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας) και αέρια προϊόντα (Βάμβουκα, 2009). Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τέσσερα είδη πυρόλυσης: α) αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση (slow pyrolysis), β) ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis), γ) γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis) και δ) αεριοποίηση (gasification). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1, η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση, που χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής, ευνοούν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, ενώ η γρήγορη πυρόλυση δίνει περίπου 75% βιοέλαιο (IEA, 2007). Η αργή πυρόλυση, που χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής, είναι αυτή που χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αεριοποίηση διαφέρει από την κλασική διεργασία της πυρόλυσης, καθώς κατά την αεριοποίηση η βιομάζα μετατρέπεται σε αέρια πλούσια σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, έπειτα από επεξεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και υπό ελεγχόμενες συνθήκες οξυγόνου ή/και ατμού. Το τελικό αέριο μίγμα που παράγεται καλείται αέριο σύνθεσης ή syngas (Mohan et al., 2006).

Πίνακας 1.1. Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων (IEA, 2007).

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (βιοέλαιο)	Στερεό (βιοεξανθράκωμα)	Αέριο (Syngas)
Fast pyrolysis	~ 500 <sup>0</sup> C	μικρός (~ 1 s)	75%	12%	13%
Intermediate Pyrolysis	~ 500 <sup>0</sup> C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Slow Pyrolysis	~ 400 <sup>0</sup> C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%
Gasification	~ 800 <sup>0</sup> C	πολύ μεγάλος	5%	10%	85%

Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για πυρόλυση βιομάζας σε πιλοτική κλίμακα είναι οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες, ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, πυρόλυσης σε κενό, περιστρεφόμενου κώνου κ.ά. (Bahng et al., 2009).

### 1.1.3. Βιομάζα - Πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Με τον όρο βιομάζα καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπολείμμα οργανικής προέλευσης. Στην πράξη διακρίνονται δύο τύποι βιομάζας, οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες (Βάμβουκα, 2009). Στις υπολειμματικές μορφές ανήκουν:

- τα αγροτικά απόβλητα (υπολείμματα καλλιεργειών και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων, όπως φύλλα, καρποί, κλαδέματα κ.ά.)
- τα ζωικά απόβλητα (απόβλητα από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια κ.ά.)
- τα δασικά απόβλητα (καυσόξυλα, υπολείμματα υλοτομίας, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κ.ά.)
- τα βιομηχανικά απόβλητα (από αγροτοβιομηχανίες και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου)
- τα δημοτικά απόβλητα (αστικά απορρίμματα, σκουπίδια, λύματα και ιλύς).

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά των οποίων το βασικό προϊόν είναι η βιομάζα. Η βιομάζα αυτή χρησιμοποιείται μετέπειτα για την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρική, θερμότητα κ.ά.) και βιοκαυσίμων. Διακρίνονται δύο κατηγορίες ενεργειακών καλλιεργειών:

- Οι δασικές ενεργειακές καλλιέργειες. Σε αυτές ανήκουν για παράδειγμα 2 είδη ευκαλύπτων και η ψευδακακία.
- Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες. Αυτές διαχωρίζονται περαιτέρω σε:
  - α) ετήσιες (ελαιοκράμβη, ηλιάνθος, γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, σιτάρι-κριθάρι, ζαχαρότευτλα, αραβόσιτος, κενάφ)
  - β) πολυετείς (καλάμι, μίσχανθος, αγριοαγκινάρα, switchgrass)

Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα αποτελείται από τρία βασικά δομικά συστατικά (Raveendran and Ganesh, 1998; Mohamed et al., 2010):

- *Κυτταρίνη*  $[(C_6H_{10}O_5)_x]$

Η κυτταρίνη έχει χαρακτηριστική ινώδη δομή με απαλή επιφάνεια. Οι πόροι της είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,05-0,2  $\mu m$ .

- *Ημικυτταρίνη*  $[(C_5H_8O_4)_m]$

Η ημικυτταρίνη έχει ακανόνιστο σχήμα με ρωγμές στην επιφάνεια. Κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της και αναπτύσσει ανομοιόμορφους πόρους στην επιφάνεια. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να είναι μικρότερο από 1  $\mu m$  αλλά ενδέχεται να φτάνει και τα 10  $\mu m$ .

- *Λιγνίνη*  $[(C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7})_n]$



Η λιγνίνη έχει ημισφαιρικό σχήμα. Κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της και αναπτύσσει μια απαλή και λαμπερή επιφάνεια. Η λιγνίνη είναι η πιο άφθονη (μετά την κυτταρίνη) ανανεώσιμη πηγή άνθρακα.

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποτελούν περίπου το 90% των συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Το υπόλοιπο ποσοστό καταλαμβάνουν οργανικά (organic extractives) και ανόργανα συστατικά (Pasangulapati et al., 2012) Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι αναλογίες σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη για διάφορους τύπους βιομάζας.

Η επιλογή του τύπου της βιομάζας που θα αξιοποιηθεί ενεργειακά ποικίλει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και σχετίζεται άμεσα με παράγοντες παραγωγικότητας και διαθεσιμότητας γης. Στην Ελλάδα, για παράδειγμα, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί η βιομάζα από την καλλιέργεια και επεξεργασία του βαμβακιού, τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων, η βιομάζα από την καλλιέργεια καλαμποκιού κ.α. (Ζαμπανιώτου, 2006). Επίσης, ο τύπος της βιομάζας που θα επιλεγεί εξαρτάται και από το προϊόν που είναι επιθυμητό να παραχθεί, καθώς η σύσταση της αρχικής βιομάζας είναι καθοριστική για τα χημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τέλος, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την επιλογή του τύπου της βιομάζας, καθώς ορισμένες βιομάζες ενδέχεται να εμπεριέχουν επικίνδυνες και τοξικές ουσίες. Σύμφωνα με το International Biochar Initiative (IBI), η αρχική βιομάζα δεν πρέπει να περιέχει πάνω από 2% κ.β. επί ξηρού ρύπου. Μάλιστα, σύμφωνα με τον ίδιο οργανισμό, τα αστικά στερεά απορρίμματα είναι η μόνη βιομάζα που δεν θεωρείται

Πίνακας 1.2. Λιγνοκυτταρινική σύσταση διαφόρων βιομαζών.

Είδος βιομάζας	Σύσταση % <sup>a</sup>			Αναφορά
	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	
Άχυρο σίτου	38,0	36,0	22,0	Burhenne et al., 2013
Ελαιοπυρήνα	25,2	24,2	50,6	Demibras, 2004
Κλαδέματα αμυγδαλιάς	33,7	20,1	25,0	González et al., 2009
Κλαδέματα ελιάς	18,6	11,3	20,6	Garcia-Maraver et al., 2013
Ξύλο ελιάς	31,9	15,5	35,5	Garcia-Maraver et al., 2013
Ξύλο κερασιάς	56,0	29,6	12,5	Bhaskar et al., 2008
Ξύλο κυπαρισσιού	46,1	18,4	34,4	Bhaskar et al., 2008
Πυρηνόξυλο	30,8	17,1	32,6	González et al., 2009
Φλοιός αμυγδάλου	32,5	25,5	24,8	González et al., 2009
Φλοιός καρύδας	48,9	19,8	30,1	Tsamba et al., 2006
Φλοιός καρυδιού	25,6	22,1	52,3	Demibras, 2003
Φλοιός ρυζιού	29,2	20,1	30,7	Mansaray and Ghaly, 1998
Φλοιός φοίνικα	29,7	16,9	53,4	Daud and Ali, 2004

<sup>a</sup> κ.β. ξηρής βιομάζας

κατάλληλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, λόγω των βλαβερών ουσιών που εμπεριέχει, και για αυτό ο εκάστοτε παρασκευαστής οφείλει πάντα να διενεργεί τους απαραίτητους ελέγχους και να αποδεικνύει ότι η βιομάζα που χρησιμοποιεί δεν περιέχει επικίνδυνες ουσίες (IBI, 2013).

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα είδη βιομάζας που έχουν πυρολυθεί με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Ιδιαίτερα δημοφιλή είναι τα αγροτικά απόβλητα, όπως άχυρο σίτου (Junna et al., 2014; Mohanty et al., 2013), άχυρο καλαμποκιού (Chen et al., 2011a; Zhao et al., 2013), κοτσάνι καλαμποκιού (Herath et al., 2013; Shah et al., 2012), κέλυφος αμυγδάλου (Klasson et al., 2014; Plaza et al., 2014), φλοιός ρυζιού (Lu et al., 2014; Xu et al., 2011a), υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (Inyang et al., 2010; Lee et al., 2013), πευκοβελόνες (Ahmad et al., 2013; Chen et al., 2008), κέλυφος πυρήνα φοίνικα (Lee et al., 2013) κ.ά. Εκτός από τα υπολείμματα καλλιέργειών, τα ζωικά απόβλητα, όπως απορρίμματα και κοπριά από πουλερικά (Cantrell et al., 2012; Song and Guo, 2012), χοίρους (Zhang et al., 2013a) και αγελάδες (Cao and Harris, 2010; Xu and Chen, 2013), καθώς επίσης και τα υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου, όπως πριονίδια (Lin et al., 2012; Thomas et al., 2013) και ροκανίδια (Veksha et al., 2014; Yu et al., 2009), έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως βιομάζες για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Τέλος, η λυματολάσπη από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχει αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων σε πολλές διεθνείς ερευνητικές εργασίες (Lu et al., 2013; Méndez et al., 2013; Méndez et al., 2012; Yao et al., 2010).

#### 1.1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος είναι πρωτίστης σημασίας, καθώς είναι αυτά που καθορίζουν την επικείμενη χρήση του. Είναι προφανές, για παράδειγμα, ότι κάποια βιοεξανθρακώματα έχουν τέτοια ποιοτικά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν καταλληλότερα για χρήση ως λιπάσματα για την ανάπτυξη των καλλιέργειών, ενώ κάποια άλλα είναι πιο κατάλληλα για απομάκρυνση ρύπων του εδάφους. Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση (απόδοση βιοεξανθρακώματος), καθώς και οι φυσικές, χημικές και βιολογικές του ιδιότητες, εξαρτώνται από το είδος της αρχικής βιομάζας που υπόκειται σε πυρόλυση και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης. Με άλλα λόγια, η χημική σύσταση και η δομή της βιομάζας σχετίζονται άμεσα με τη χημική σύσταση και τη δομή του βιοεξανθρακώματος ενώ ταυτόχρονα η έκταση των φυσικών και χημικών μεταβολών που υφίσταται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (π.χ. ράγισμα και δομικές αναδιατάξεις), εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση.

Όσον αφορά στη βιομάζα, η λιγνοκυτταρινική της σύσταση είναι καθοριστική για την ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση. Η κυτταρίνη και η λιγνίνη διασπώνται θερμικά σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 240-350<sup>0</sup>C και 280-500<sup>0</sup>C, αντίστοιχα (Demibras, 2004; Sjöström 1993). Έτσι λοιπόν, η αναλογία της κυτταρίνης, της λιγνίνης, αλλά και της ημικυτταρίνης, θα καθορίσει το βαθμό κατά τον οποίο

η δομή της βιομάζας διατηρείται σε μια δεδομένη θερμοκρασία πυρόλυσης. Για παράδειγμα, η πυρόλυση βιομαζών που έχουν ως βάση το ξύλο παράγει τραχύ και ανθεκτικό βιοεξανθράκωμα με περιεχόμενο άνθρακα που μπορεί να φτάνει και το 80%, καθώς η άκαμπτη φύση της λιγνίνης διατηρείται και στο τελικό στερεό προϊόν (Winsley, 2007). Γενικά, δεδομένης της σταθερότητας της λιγνίνης έναντι της αποσύνθεσης, βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη έχουν μεγάλη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, ενώ η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι τα πτητικά κλάσματα της βιομάζας (Mohamed et al., 2010).

Εκτός από τη λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας, η περιεχόμενη της τέφρα επηρεάζει και αυτή την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα και τη σύστασή του. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Σύμφωνα με τους Cantrell et al. (2012), η παρουσία ανόργανων συστατικών προστατεύει έναντι της απώλειας πτητικών, μέσω της αλλαγής της ενέργειας διάσπασης των οργανικών και ανόργανων δεσμών ανθράκων. Εξ άλλου, σχετικές μελέτες έχουν δείξει ότι η προεπεξεργασία της βιομάζας με ανόργανα διαλύματα αλάτων αυξάνει την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα (White et al., 2011), ενώ το ξέπλυμα της βιομάζας πριν την πυρόλυση μειώνει την παραγωγή εξανθρακώματος, καθώς απομακρύνει ορισμένα μόρια υδρογονανθράκων που περιέχουν λειτουργικές ομάδες, οι οποίες ευνοούν την πραγματοποίηση αντιδράσεων για το σχηματισμό του εξανθρακώματος (Teng and Wei, 1998). Όσον αφορά στα συστατικά της τέφρας, κάποια από αυτά, όπως το χλώριο (Cl), το κάλιο (K) και το άζωτο (N) απομακρύνονται ως πτητικά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ κάποια άλλα όπως το ασβέστιο (Ca), ο φώσφορος (P) και το θείο (S) είναι πολύ πιο σταθερά και για αυτό δύνανται να διασπαστούν σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (Amonette and Joseph, 2009). Τα τελευταία αυτά συστατικά, και γενικά η τέφρα στο μεγαλύτερο μέρος της, παραμένουν στο βιοεξανθράκωμα και μάλιστα με μεγαλύτερη συγκέντρωση, λόγω της απώλειας σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H) και οξυγόνο (O). Εκτός από την περιεχόμενη τέφρα, η υγρασία, τα πτητικά συστατικά και ο σταθερός άνθρακας (fixed carbon) της βιομάζας, καθώς επίσης και η περιεκτικότητά της σε O, H, C, N, και S (στοιχειακή σύσταση), είναι βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη βιομάζα και παίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύσταση του βιοεξανθρακώματος. Μάλιστα, πειράματα που πυρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν με κοπριά διαφόρων ζώων έδειξαν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είναι αντιστρόφως ανάλογη με τα πτητικά συστατικά, τον άνθρακα και το άζωτο που περιέχονται στις βιομάζες. Την μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είχε η βιομάζα με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα (Cantrell et al., 2012). Τέλος, το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας έχει βρεθεί ότι επηρεάζει ανάλογα την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα. Σε πειράματα πυρόλυσης ελαιοπυρήνα σε θερμοκρασία 680°C, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα αυξήθηκε από 19,4 σε 35,6% κ.β., όταν το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας αυξήθηκε από 0,5 σε 2,2 mm (Demibras, 2004).

Ωστόσο, ακόμα και για το ίδιο είδος βιομάζας, τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά του τελικού στερεού προϊόντος θα εξαρτηθούν σε μεγάλο βαθμό και από τις παραμέτρους της πυρόλυσης. Από τις διάφορες παραμέτρους, μεγαλύτερη επίδραση στο παραγόμενο βιοεξανθράκωμα έχει η θερμοκρασία πυρόλυσης. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνει η θερμοκρασία

της πυρόλυσης τόσο μειώνεται η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα (Πίνακας 1.3). Για παράδειγμα, οι Hossain et al. (2011) πραγματοποίησαν πυρόλυση λυματολάσπης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε διάφορες θερμοκρασίες και βρήκαν ότι, ενώ η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα ήταν 72,3% κ.β. της αρχικής βιομάζας στους 300°C, μειωνόταν σε 52,4% για θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C. Αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.3, πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακώματος από πευκοβελόνες σε διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης, έδειξαν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειωνόταν κατά 77,4% όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξανόταν από τους 100 στους 700°C (Chen et al., 2008). Μάλιστα η μεγαλύτερη μείωση στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος παρατηρήθηκε στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (<400°C), γιατί σε αυτές κυριαρχούν αντιδράσεις απομάκρυνσης υγρασίας, πτητικών και μη συμπυκνωμένων αερίων (CO, CO<sub>2</sub> κ.ά.).

Η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος. Ο C που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα αυξάνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης. Είναι χαρακτηριστικό ότι για την περίπτωση παραγωγής βιοεξανθρακώματος από άχυρο ρυζιού, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν 700°C, ο περιεχόμενος C ξεπέρασε το 90%. Αντίθετα, το περιεχόμενο H και O μειώνονται όσο αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης, καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν το σπάσιμο των ασθενέστερων δεσμών της δομής του βιοεξανθρακώματος (Demibras et al., 2006). Κατά συνέπεια, οι ατομικοί λόγοι H/C και O/C μειώνονται και αυτοί με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση των επιφανειακών πολικών λειτουργικών ομάδων και στο μεγαλύτερο βαθμό ανθρακοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία πιο αρωματικών δομών. Έτσι, τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται να είναι λιγότερο πολικά, περισσότερο αρωματικά και κατά συνέπεια πιο υδροφοβικά (Cantrell et al., 2012; Wu et al., 2012). Το διάγραμμα van Krevelen, που κατασκευάστηκε για ορισμένες από τις βιομάζες του Πίνακα 1.3 (Σχήμα 1.2), είναι ενδεικτικό των αντιδράσεων αφυδάτωσης και αποπολυμερισμού σε μικρότερα προϊόντα λιγνίνης και κυτταρίνης, που υφίσταται η λιγνοκυτταρινική βιομάζα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Αντίθετα, η κοπριά χοίρου δεν υφίσταται αποπολυμερισμό, καθώς δεν περιέχει λιγνοκυτταρινικά συστατικά. Τέλος, η ποσότητα N που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία πυρόλυσης.

Όσον αφορά στο pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης (Πίνακας 1.3). Για παράδειγμα, σε πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων από απόβλητα πουλερικών, το pH του βιοεξανθρακώματος που παρήχθη στους 350°C ήταν 8,7 ενώ όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης ανέβηκε στους 700°C, η τιμή του pH έφτασε τα 10,3. Η αύξηση της τιμής του pH, με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων (Mimmo et al., 2014; Wu et al., 2012).

Επίσης, η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα δομικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, και πιο συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος αυξάνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης κελυφών φιστικιού από 300 σε 700°C προκάλεσε αύξηση στην ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος από 3,1 σε 448,2 m<sup>2</sup>/g (Ahmad et al., 2012a). Σύμφωνα με τους Chen et al. (2008), οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα παραγωγής

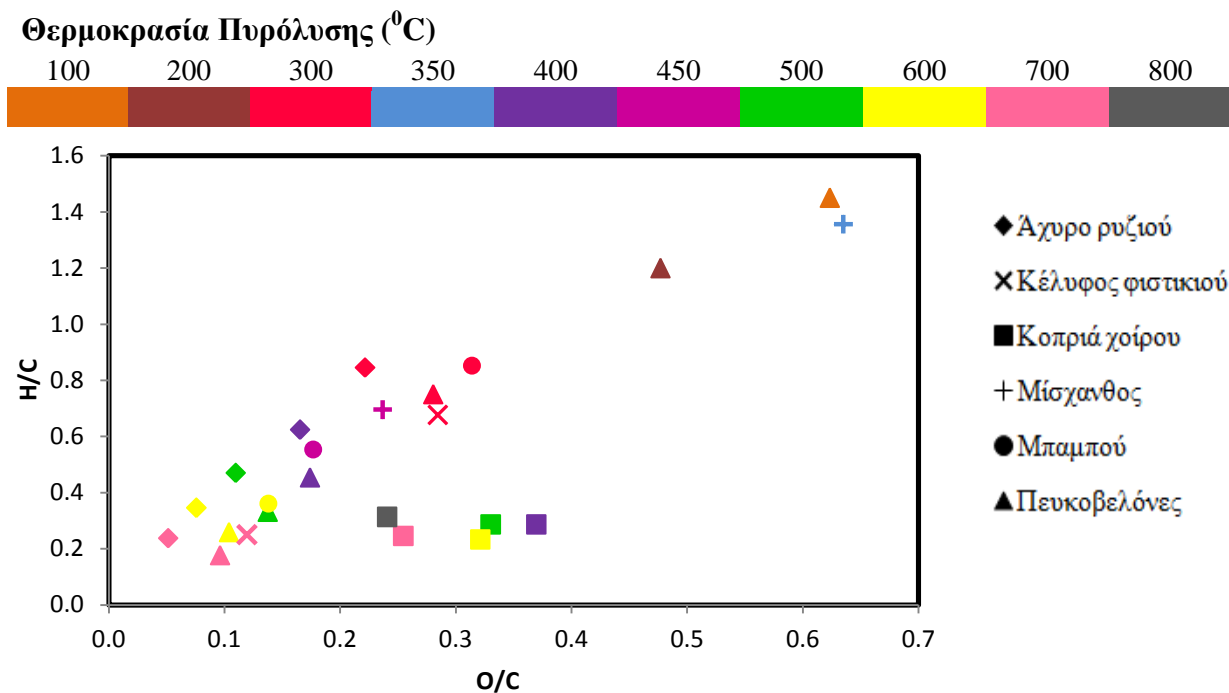
Πίνακας 1.3. Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν από πυρόλυση διαφόρων βιομαζών σε διάφορες θερμοκρασίες.<sup>a</sup>

Βιομάζα	Θερμοκρασία ( <sup>0</sup> C)	Απόδοση (%)	Τέφρα (%)	pH	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Αναφορά
Απορρίμματα πουλερικών	350	54,3	30,7	8,7	51,07	3,79	15,63	4,45	3,9	Cantrell et al., 2012
Απορρίμματα πουλερικών	700	36,7	46,2	10,3	45,91	1,98	10,53	2,07	50,9	Cantrell et al., 2012
Άχυρο ρυζιού	300	49,5	22,9	9,19	72,1 <sup>β</sup>	5,08 <sup>β</sup>	21,3 <sup>β</sup>	1,55 <sup>β</sup>	-	Wu et al., 2012
Άχυρο ρυζιού	400	42,8	28,8	9,96	77,2 <sup>β</sup>	4,01 <sup>β</sup>	17,0 <sup>β</sup>	1,74 <sup>β</sup>	-	Wu et al., 2012
Άχυρο ρυζιού	500	39,0	31,8	10,48	82,8 <sup>β</sup>	3,25 <sup>β</sup>	12,1 <sup>β</sup>	1,77 <sup>β</sup>	-	Wu et al., 2012
Άχυρο ρυζιού	600	35,7	27,6	10,84	87,1 <sup>β</sup>	2,51 <sup>β</sup>	8,8 <sup>β</sup>	1,52 <sup>β</sup>	-	Wu et al., 2012
Άχυρο ρυζιού	700	34,7	29,3	10,77	90,6 <sup>β</sup>	1,80 <sup>β</sup>	6,2 <sup>β</sup>	1,41 <sup>β</sup>	-	Wu et al., 2012
Κέλυφος πυρήνα φοίνικα	500	32,2	6,86	6,9	87,85 <sup>β</sup>	2,91 <sup>β</sup>	8,14 <sup>β</sup>	1,11 <sup>β</sup>	191	Lee et al., 2013
Κέλυφος φιστικιού	300	36,9	1,2	7,8	68,27 <sup>β</sup>	3,85 <sup>β</sup>	25,89 <sup>β</sup>	1,91 <sup>β</sup>	3,1	Ahmad et al., 2012a
Κέλυφος φιστικιού	700	21,9	8,9	10,6	83,76 <sup>β</sup>	1,75 <sup>β</sup>	13,34 <sup>β</sup>	1,14 <sup>β</sup>	448,2	Ahmad et al., 2012a
Κοπριά χοίρου	400	39,0	43,5	7,5	41,8	1,0	20,6	3,2	5,7	Tsai et al., 2012
Κοπριά χοίρου	500	37,0	45,8	10,2	41,8	1,0	18,4	2,6	3,9	Tsai et al., 2012
Κοπριά χοίρου	600	36,0	47,5	10,7	41,1	0,8	17,6	2,5	3,4	Tsai et al., 2012
Κοπριά χοίρου	700	34,0	52,8	11,8	43,9	0,9	14,9	2,0	59	Tsai et al., 2012
Κοπριά χοίρου	800	34,0	51,8	11,4	42,1	1,1	13,5	1,6	63	Tsai et al., 2012
Κοτσάνια καλαμποκιού	450	15,0	58,0	-	33,20	1,40	8,60	0,81	12,0	Lee et al., 2010

(συνέχεια Πίνακα 1.3)

Λυματολάσπη	300	72,3	52,8	5,3	25,6	2,55	8,33	3,32	-	Hossain et al., 2011
Λυματολάσπη	400	63,7	63,3	4,9	20,2	1,28	4,61	2,40	-	Hossain et al., 2011
Λυματολάσπη	500	57,9	68,2	7,3	20,3	0,88	0,65	2,13	-	Hossain et al., 2011
Λυματολάσπη	700	52,4	72,5	12,0	20,4	0,51	0	1,20	-	Hossain et al., 2011
Μίσχανθος	350	70,0	-	6,90	50,95 <sup>β</sup>	5,76 <sup>β</sup>	43,14 <sup>β</sup>	0,30 <sup>β</sup>	-	Mimmo et al., 2014
Μίσχανθος	450	31,0	-	9,25	72,61 <sup>β</sup>	4,21 <sup>β</sup>	22,91 <sup>β</sup>	0,56 <sup>β</sup>	-	Mimmo et al., 2014
Μπαμπού	300	40,5	-	7,9	66,20	4,70	27,72	0,4	1,3	Sun et al., 2014
Μπαμπού	450	26,3	-	8,5	76,89	3,55	18,11	0,23	10,2	Sun et al., 2014
Μπαμπού	600	24,0	-	9,2	80,89	2,43	14,87	0,15	375,5	Sun et al., 2014
Πευκοβελόνες	100	91,2	1,1	-	50,87 <sup>β</sup>	6,15 <sup>β</sup>	42,27 <sup>β</sup>	0,71 <sup>β</sup>	0,7	Chen et al., 2008
Πευκοβελόνες	200	75,3	0,9	-	57,10 <sup>β</sup>	5,71 <sup>β</sup>	36,31 <sup>β</sup>	0,88 <sup>β</sup>	6,2	Chen et al., 2008
Πευκοβελόνες	300	48,6	1,9	-	68,87 <sup>β</sup>	4,31 <sup>β</sup>	25,74 <sup>β</sup>	1,08 <sup>β</sup>	19,9	Chen et al., 2008
Πευκοβελόνες	400	30,0	2,3	-	77,85 <sup>β</sup>	2,95 <sup>β</sup>	18,04 <sup>β</sup>	1,16 <sup>β</sup>	112,4	Chen et al., 2008
Πευκοβελόνες	500	26,1	2,8	-	81,67 <sup>β</sup>	2,26 <sup>β</sup>	14,96 <sup>β</sup>	1,11 <sup>β</sup>	236,4	Chen et al., 2008
Πευκοβελόνες	600	20,4	2,8	-	85,36 <sup>β</sup>	1,85 <sup>β</sup>	11,81 <sup>β</sup>	0,98 <sup>β</sup>	206,7	Chen et al., 2008
Πευκοβελόνες	700	14,0	2,8	-	86,51 <sup>β</sup>	1,28 <sup>β</sup>	11,08 <sup>β</sup>	1,13 <sup>β</sup>	490,8	Chen et al., 2008
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	500	24,5	8,57	9,3	85,59 <sup>β</sup>	2,82 <sup>β</sup>	10,48 <sup>β</sup>	1,11 <sup>β</sup>	202	Lee et al., 2013
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	600	23	-	7,7	76,45	2,93	19,83	0,79	14,07	Inyang et al., 2010

<sup>α</sup> Όλα τα ποσοστά είναι % κ.β. επί ξηρού<sup>β</sup> dry ash-free basis (daf)



Σχήμα 1.2. Διάγραμμα van Krevelen για διάφορες βιομάζες και θερμοκρασίες πυρόλυσης (στοιχεία από Πίνακα 1.3)

βιοεξανθρακώματος από πευκοβελόνες σε διάφορες θερμοκρασίες (Πίνακας 1.3), η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 100 στους 300°C προκάλεσε μια μικρή αύξηση στην ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων (από 0,7 σε 19,9 m<sup>2</sup>/g), εξ αιτίας της απομάκρυνσης των -OH, των αλειφατικών C-O και των εστερικών C=O ομάδων από την εξωτερική επιφάνεια των πευκοβελόνων. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στους 400°C προκάλεσε απότομη αύξηση της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος (112,4 m<sup>2</sup>/g), λόγω της ολοκληρωτικής καταστροφής των αλειφατικών C-O και των εστερικών C=O ομάδων που αποκρύπτανε τον αρωματικό πυρήνα. Η επιπλέον απομάκρυνση των αρωματικών CO- και των φαινολικών -OH που ήταν ενωμένα στον αρωματικό πυρήνα, στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, οδήγησε σε πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες (490,8 m<sup>2</sup>/g για θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C).

Τέλος, η θερμοκρασία πυρόλυσης έχει βρεθεί ότι επιδρά στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του βιοεξανθρακώματος (CEC), δηλαδή στην ικανότητά του να προσροφά θρεπτικά συστατικά όπως NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και Ca<sup>2+</sup>. Συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (Kim et al., 2010; Méndez et al., 2013; Song et al., 2012). Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, όπως είναι οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές ομάδες. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της λειτουργικότητας της επιφάνειας και κατ' επέκταση να μειώσει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των βιοεξανθρακωμάτων.

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του βιοεξανθρακώματος, έχει σχετικά χαμηλές τιμές αμέσως μετά την παραγωγή του, αλλά αναμένεται να αυξηθούν περαιτέρω με τη γήρανσή του, όταν αυτό εφαρμόζεται στο έδαφος

(Lehmann, 2007). Σε σχετική μελέτη των Cheng et al. (2008) βρέθηκε ότι όσο πιο πολύ καιρό παραμένει το βιοεξανθράκωμα στο έδαφος, τόσο περισσότερο αυξάνουν η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και το pH του, πιθανό λόγω της σταδιακής οξείδωσης της επιφάνειάς του.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μπορεί να έχει θετική επίδραση σε κάποια χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος και αρνητική σε κάποια άλλα. Σύμφωνα με τον Lehmann (2007), λαμβάνοντας υπόψη το pH, την ειδική επιφάνεια, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και την απόδοση του βιοεξανθρακώματος, η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης θα μπορούσε να είναι 450-550°C.

Εκτός από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος επηρεάζεται (σε πολύ μικρότερο βαθμό) και από άλλες παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αλλά και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 1.1.2, στη γρήγορη πυρόλυση η θερμοκρασία αυξάνει με μεγάλο ρυθμό, οι χρόνοι παραμονής είναι μικροί (της τάξης των μερικών δευτερολέπτων) και η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα πολύ μικρή. Αντίθετα στην αργή πυρόλυση, που οι χρόνοι παραμονής είναι μεγάλοι, ευνοείται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, ακόμα και όταν μιλάμε για αργή πυρόλυση, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας δύναται να επηρεάσει την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Πιο συγκεκριμένα, πειράματα πυρόλυσης υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμου και πριονιδιού των Lin and Kuo (2012), έδειξαν ότι αύξηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης από 1,2 σε 1,8°C/min, μείωσε την απόδοση στα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα κατά 4,5 και 3,75%, αντίστοιχα. Σε παρόμοια μελέτη του Angin (2013), η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, για θερμοκρασία πυρόλυσης 400°C, μειώθηκε από 34,18 σε 29,70%, όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αυξήθηκε από 10 σε 50°C/min. Μάλιστα, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας φαίνεται ότι επηρεάζει και κάποια από τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, αφού στην ίδια μελέτη βρέθηκε πως η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων μικραίνει όσο μεγαλώνει ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην μεγάλη απομάκρυνση πτητικών, όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι μεγάλος (Angin, 2013).

Σχετικά με τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης, πειράματα έχουν δείξει ότι πρόκειται για ένα παράγοντα που δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Για παράδειγμα, οι Wu et al. (2012) παρήγαγαν βιοεξανθρακώματα από άχυρο ρυζιού σε θερμοκρασίες 300-700°C και για χρόνους παραμονής 1, 2, 3 και 5 h και βρήκαν ότι ο χρόνος παραμονής, σε σχέση με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα. Από την άλλη μεριά, πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακώματος από άχυρο ρυζιού σε θερμοκρασίες 250-450°C και χρόνους παραμονής 2, 4 και 8 h, των Peng et al. (2011), έδειξαν ότι αύξηση του χρόνου παραμονής οδηγεί σε μικρή μείωση (από 8,1 έως 17,7%) της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα (η μείωση είναι πιο μεγάλη στις χαμηλές θερμοκρασίες) και των πτητικών που εμπεριέχονται σε αυτό, ενώ αυξάνει το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας. Αντίστοιχα πειράματα πυρόλυσης των Shaaban et al. (2014), για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής 1 και 3 h, έδειξαν ότι ο χρόνος παραμονής επηρεάζει τη χημική δομή του βιοεξανθρακώματος. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του αρνητικού φορτίου επιφάνειας βρέθηκε μεγαλύτερη για τα βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν για 1 h, κατά 0,6-1,0 mmol/g. Ως εκ



τούτου, το pH των βιοεξανθρακωμάτων μεγάλωσε όταν αυξήθηκε ο χρόνος παραμονής. Για παράδειγμα, το pH βιοεξανθρακώματος που προήλθε από πυρόλυση στους 300°C για 1h ήταν 6,72, ενώ το αντίστοιχο βιοεξανθράκωμα που παρήχθη στην ίδια θερμοκρασία αλλά για χρόνο παραμονής 3 h είχε pH 7,67. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι σε μεγάλους χρόνους παραμονής πραγματοποιείται πλήρης ανθρακοποίηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων αλειφατικών ομάδων. Αντίθετα, η επίδραση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων βρέθηκε αμελητέα (Shaaban et al., 2014).

## **1.2. Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών**

Η χρήση υλικών που εμπεριέχουν άνθρακα για την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων που υπάρχουν στο έδαφος και στο νερό, είναι μία ιδιαίτερα διαδεδομένη τεχνική, καθώς η πηγή προέλευσής τους (βιομάζα) υπάρχει σε αφθονία και συνήθως χρειάζεται πολύ μικρή προεπεξεργασία πριν από την εφαρμογή της. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται ποικίλα πειράματα προσρόφησης με χρήση διαφόρων ειδών βιολογικών υλικών ως προσροφητικά υλικά, όπως για παράδειγμα προσρόφηση βαρέων μετάλλων υδατικού διαλύματος σε ξύλο παπάγιας (Saeed et al., 2005) και τσόφλια αυγών (Ahmad et al., 2012b) και απομάκρυνση οργανικών ρύπων εδάφους με χρήση ρητινών (Yang et al., 2011). Από τα διάφορα ανθρακώδη υλικά, ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προσρόφηση μεγάλης γκάμας ρύπων (Li et al., 2002; Qian et al., 2009; Sotelo et al., 2014). Ο όρος ‘ενεργός’ χρησιμοποιείται για να δείξει τη βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που διαθέτει ο άνθρακας, ως αποτέλεσμα της θερμικής ή της χημικής επεξεργασίας που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση. Το βιοεξανθράκωμα μοιάζει αρκετά με τον ενεργό άνθρακα, με την έννοια ότι παράγεται και αυτό μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας και εμφανίζει πολλές φορές και αυτό μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Ωστόσο, αυτό που κάνει το βιοεξανθράκωμα να διαφέρει από τον ενεργό άνθρακα είναι ότι κατά κανόνα το βιοεξανθράκωμα παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και δεν υφίσταται περαιτέρω ενεργοποίηση (Cao and Harris, 2010). Επίσης, το βιοεξανθράκωμα δεν ανθρακοποιείται πλήρως και το τμήμα που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) είναι ικανό να δεσμεύει ρύπους του εδάφους, όπως η οργανική ύλη του εδάφους (Uchimiya et al., 2011a). Τα χαρακτηριστικά αυτά του βιοεξανθρακώματος είναι ενδεικτικά την ικανότητάς του να εφαρμόζεται ως προσροφητικό υλικό για τη δέσμευση οργανικών και ανόργανων ρύπων του εδάφους και του νερού. Ωστόσο, πρέπει να πάλι να γίνει σαφές ότι η προσροφητική του ικανότητα είναι συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως του είδους της αρχικής βιομάζας και των συνθηκών της πυρόλυσης.

Όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους, η προσρόφησή τους από το βιοεξανθράκωμα γίνεται μέσω δύο ξεχωριστών μηχανισμών (Uchimiya et al., 2010a):

- 1) επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα, και

2) διαχωρισμός (partitioning) στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν ποικίλες μελέτες που υποστηρίζουν την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να απομακρύνει διάφορους οργανικούς ρύπους από το νερό και το έδαφος. Το μεγαλύτερο κομμάτι της έρευνας επικεντρώνεται σε οργανικούς ρύπους, όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Beesley et al., 2010a; Gomez-Eyles et al., 2011; Khan et al., 2013), τα αντιβιοτικά (Jia et al., 2013; Liu et al., 2012; Teixidó et al., 2011), τα απόνερα από βαφεία (Hameed and El-Khaiary, 2003; Mui et al., 2010; Qiu et al., 2009) και τα φυτοφάρμακα (Delwiche et al., 2014; Larsbo et al., 2013; Tatarková et al., 2013; Wang et al., 2010). Για την περίπτωση των φυτοφαρμάκων, η προσρόφησή τους από το βιοεξανθράκωμα δύναται να περιορίσει σε μεγάλο βαθμό τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης και κατ' επέκταση να διασφαλίσει την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, καθώς υπάρχει περίπτωση να δεσμεύει τα φυτοφάρμακα σε τέτοιο βαθμό που να τα καθιστά αναποτελεσματικά. Το γεγονός αυτό θα είχε σημαντικές αρνητικές συνέπειες, καθώς θα απαιτούνταν επιπλέον δόσεις χημικών για τις καλλιέργειες (Kookana et al., 2010; Tang et al., 2013). Παρόλο που οι οργανικοί ρύποι αποτελούν τεράστια περιβαλλοντική απειλή και το βιοεξανθράκωμα δύναται να βοηθήσει στον περιορισμό του προβλήματος, το θέμα αυτό δε θα αναλυθεί περεταίρω, καθώς ξεφεύγει από τα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Οι ανόργανοι ρύποι, και συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα, είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την υγεία καθώς δρουν ως δηλητήρια τα οποία μπορούν να αφομοιώνονται, να αποθηκεύονται και να αυξάνονται σε συγκέντρωση στους οργανισμούς που εκτίθενται σε χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών, αλλά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Mohan et al., 2014a). Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, των οποίων η προσρόφηση στο βιοεξανθράκωμα αυξάνει την παραμονή τους στο περιβάλλον, καθώς προστατεύονται έναντι της μικροβιακής αποδόμησης, τα βαρέα μέταλλα δεν βιοδιασπώνται (Beesley et al., 2011). Προέρχονται κατά βάση από ανθρωπογενείς πηγές, όπως για παράδειγμα φυτοφάρμακα, λιπάσματα, μεταλλουργία, ορυχεία, βιομηχανίες μπαταριών, βιομηχανίες γυαλιού, γαλβανιστήρια, βυρσοδεψεία, βαφεία, κοπριά ζώων και λυματολάσπη (Alvarado et al., 2008; Lim et al., 2013; Ucin et al., 2002; Usman et al., 2012). Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη και νερά είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνική, που έχει αρχίσει να μελετάται ευρέως στη διεθνή βιβλιογραφία.

### 1.2.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα νερών

Στους πιο παραδοσιακούς τρόπους για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα ανήκει η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η κατακρήμνιση, η χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής και η διήθηση με μεμβράνες (Srivastava and Thakur, 2006). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει ιδιαίτερα θετικά ευρήματα σχετικά με την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να δεσμεύει βαρέα μέταλλα που εμπεριέχονται στο νερό. Έρευνες σχετικές με εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά και τα αντίστοιχα ευρήματά τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων πραγματοποιείται απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων του νερού από το βιοεξανθράκωμα, θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής:

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος (δηλαδή το προσρόφημα παίρνει την θέση των μετάλλων επειδή συγκατακρημνίζεται ή/και δημιουργεί σύμπλοκα με οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος).
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες.
- Δημιουργία συμπλοκών με ενεργές υδροξυλικές ομάδες.
- Επιφανειακή κατακρήμνιση.

Οι Lu et al. (2012), που πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης μολύβδου ( $Pb^{2+}$ ) σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη στην υδατική φάση, περιγράφουν αναλυτικά τους πιθανούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του μετάλλου και καταλήγουν ότι η μέγιστη απομάκρυνση των 30,88 mg/g οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αλληλεπίδραση του  $Pb^{2+}$  με τις καρβοξυλικές και τις υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες, καθώς επίσης και στη συγκατακρήμνιση ως  $5PbO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$  ή στη συμπλοκοποίηση με μέταλλα της επιφάνειας. Κατακρήμνιση του  $Pb^{2+}$  αναφέρουν και οι Inyang et al. (2012), οι οποίοι διεξήγαγαν πειράματα προσρόφησης σε υδατικό διάλυμα με βιοεξανθράκωμα από χωνευμένα απόβλητα γαλακτοκομείου και χωνευμένα ζαχαρότευτλα. Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, η σταδιακή απελευθέρωση από το βιοεξανθράκωμα αρνητικά φορτισμένων ιόντων, όπως είναι τα ανθρακικά και τα φωσφορικά, οδηγεί στην κατακρήμνιση του  $Pb^{2+}$  στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Δεδομένου ότι ο  $Pb^{2+}$  αναπτύσσει εύκολα χημικούς δεσμούς με τα συγκεκριμένα ιόντα, το βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα να απομακρύνει εντελώς το  $Pb^{2+}$  από τα υδατικά διαλύματα, αρκεί η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου να είναι σχετικά χαμηλή. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου, ο  $Pb^{2+}$  δύναται να καταναλώσει όλα τα διαθέσιμα ανιόντα και έτσι οι ισόθερμες να εμφανίσουν πλατό. Παρόμοια πειράματα των Cao et al. (2009) με βιοεξανθρακώματα από κοπριά αγελάδας έδειξαν ότι, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης, ο  $Pb^{2+}$  κατακρημνίζεται ως  $\beta\text{-Pb}_9(\text{PO}_4)_6$  και  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  στα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν στους 200 και 350°C, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες μέγιστες απομακρύνσεις του μετάλλου ήταν 132, 82 και 93,65 mg/g. Οι Ding et al. (2014) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ικανότητα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου και βρήκαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της προσροφητικής ικανότητας (για θερμοκρασία 250°C η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 21 mg/g, ενώ για 600°C ήταν 6,1 mg/g. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η κατακράτηση του Pb για χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στην παρουσία λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, ενώ η διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος είναι ο βασικός μηχανισμός κατακράτησης για τις υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης.

Πίνακας 1.4. Παραδείγματα εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό.

Ιόν Μετάλλου	Βιοεξανθράκωμα	Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης			Προσροφητική ικανότητα (mg/g) <sup>a</sup>	Ευρήματα	Αναφορά
		T (°C)	pH	Εύρος Συγκεντρώσεων (mg/L)			
Cr <sup>6+</sup>	Ξύλο βελανιδιάς (μίγμα 400 & 450°C)	25	2	1-100	3.03	Προσροφητική ικανότητα παρόμοια με των ενεργών ανθράκων παρόλο που οι ειδικές επιφάνειες ήταν μικρές (1-3 m <sup>2</sup> /g)	Mohan et al., 2011
		35	2	1-100	4.08		
		45	2	1-100	4.93		
	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400 & 450°C)	25	2	1-100	4.62		
		35	2	1-100	7.43		
		45	2	1-100	7.51		
Cr <sup>6+</sup>	Ίνες κοκοφοίνικα (250°C)	25	3	10-500	31,1 <sup>β</sup>	Προσρόφηση και μείωση του Cr <sup>6+</sup> σε Cr <sup>3+</sup> . Η μείωση εξαρτάται από την ποσότητα των λειτουργικών ομάδων	Shen et al., 2012
	Ίνες κοκοφοίνικα (350°C)	25	3	10-500	10,9 <sup>β</sup>		
	Ίνες κοκοφοίνικα (500°C)	25	3	10-500	7,9 <sup>β</sup>		
	Ίνες κοκοφοίνικα (600°C)	25	3	10-500	4,1 <sup>β</sup>		
Cr <sup>6+</sup>	Υπολείμματα εκμετάλλευσης ζαχαρότευτλων (300°C)	22	2	50-800	123	Κατακράτηση Cr <sup>6+</sup> λόγω ηλεκτροστατικής έλξης, μείωσης σε Cr <sup>3+</sup> και δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ Cr <sup>3+</sup> και λειτουργικών ομάδων	Dong et al., 2011

(συνέχεια Πίνακα 1.4)

$\text{Cr}^{3+}$	Άχυρο φιστικιού (400 <sup>0</sup> C)	-	4	5-260	24,96	Κατακράτηση λόγω της δημιουργίας συμπλόκων με τις ενεργές ομάδες του βιοεξανθρακώματος και των αντιδράσεων υδρόλυσης του $\text{Cr}^{3+}$	Pan et al., 2013
	Άχυρο σόγιας (400 <sup>0</sup> C)	-	4	5-260	17,16		
	Άχυρο canola (400 <sup>0</sup> C)	-	4	5-260	14,56		
	Άχυρο ρυζιού (400 <sup>0</sup> C)	-	4	5-260	14,04		
$\text{Cr}^{3+}$	Πολτός ζαχαροκάλαμου (500 <sup>0</sup> C)	-	5	έως 400	15,85	Το μέταλλο προσροφάται ως $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ σε τιμές pH ~5. Σε pH<2 δεν παρατηρείται προσρόφηση	Yang et al., 2013
$\text{Pb}^{2+}$	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400 & 450 <sup>0</sup> C)	25	5	2-1036	13,1	Κατακράτηση μετάλλων μέσω ανταλλαγής ιόντων. Ο φλοιός βελανιδιάς έχει περισσότερο ασβέστιο και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για αυτό προσροφά καλύτερα	Mohan et al., 2007
	Φλοιός πεύκου (μίγμα 400 & 450 <sup>0</sup> C)	25	5	2-1036	3,00		
$\text{Cd}^{2+}$	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400 & 450 <sup>0</sup> C)	25	5	1-562	5,40		
	Φλοιός πεύκου (μίγμα 400 & 450 <sup>0</sup> C)	25	5	1-562	0,34		
$\text{As}^{3+}$	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400 & 450 <sup>0</sup> C)	25	3,5	10 <sup>-3</sup> -1	7,40		
	Φλοιός πεύκου (μίγμα 400 & 450 <sup>0</sup> C)	25	3,5	10 <sup>-3</sup> -1	12,15		

(συνέχεια Πίνακα 1.4)

As <sup>3+</sup>	Απόβλητο από επεξεργασία φρούτου φοίνικα	25	8	3-300	18,9		Samsuri et al., 2013
	Φλοιός ρυζιού	25	8	3-300	19,3	Κατακράτηση As λόγω δημιουργίας συμπλόκων με τις λειτουργικές ομάδες των βιοεξανθρακωμάτων	
As <sup>5+</sup>	Απόβλητο από επεξεργασία φρούτου φοίνικα	25	6	3-300	5,1		
	Φλοιός ρυζιού	25	6	3-300	7,1		
Pb <sup>2+</sup>	Χωνευμένα απόβλητα γαλακτοκομείου (600 <sup>0</sup> C)	22	4-6	5-600	51,38	Απομάκρυνση συγκρίσιμη με αυτή των ενεργών ανθράκων. Ρόφηση Pb <sup>2+</sup> μέσω επιφανειακής κατακρήμνισης	Inyang et al., 2012
	Χωνευμένα ζαχαρότευτλα (600 <sup>0</sup> C)	22	4-6	5-600	40,81		
Pb <sup>2+</sup>	Λυματολάσπη (550 <sup>0</sup> C)	25	5	100-1000	30,88 <sup>γ</sup>	Απομάκρυνση Pb <sup>2+</sup> λόγω ανταλλαγής ιόντων, συγκατακρήμνιση, επιφανειακή κατακρήμνιση, συμπλοκοποίηση με λειτουργικές ομάδες	Lu et al., 2012
	Κοπριά αγελάδας (200 <sup>0</sup> C)	-	-	0-1036	132,82		Cao et al., 2009
	Κοπριά αγελάδας (350 <sup>0</sup> C)	-	-	0-1036	93,65	Κατακρήμνιση και επιφανειακή ρόφηση (συμπλοκοποίηση με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, πχ. καρβοξυλικές)	

(συνέχεια Πίνακα 1.4)

Pb <sup>2+</sup>	Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (250 <sup>0</sup> C)	22	-	5-200	20,5	Ανταλλαγή κατιόντων, συμπλοκοποίηση, διάχυση, κατακρήμνιση	Ding et al., 2014
	Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (600 <sup>0</sup> C)	22	-	5-200	6,0		
Pb <sup>2+</sup>	Φλοιός ρυζιού (350 <sup>0</sup> C)	-	-	0-1036	29,01	Συμπλοκοποίηση με φαινολικές ομάδες στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος	Xu et al., 2013
Cu <sup>2+</sup>		-	-	0-318	4,16		
Zn <sup>2+</sup>		-	-	0-327	6,60		
Cd <sup>2+</sup>		-	-	0-562	7,81		
Cu <sup>2+</sup>	Ξύλο φυλλοβόλων δέντρων (450 <sup>0</sup> C)	22	5	6-318	6,79	Η προσρόφηση είναι ενδοθερμική διεργασία και δεν συμβαίνει αυτόματα	Chen et al., 2011a
	Άχυρο καλαμποκιού (600 <sup>0</sup> C)	22	5	6-318	12,52		
Zn <sup>2+</sup>	Ξύλο φυλλοβόλων δέντρων (450 <sup>0</sup> C)	22	5	6-327	4,54		
	Άχυρο καλαμποκιού (600 <sup>0</sup> C)	22	5	6-327	11,00		
Cd <sup>2+</sup>	Άχυρο ρυζιού (400 <sup>0</sup> C)	25	6	5-100	34,13	Κατακρήμνιση στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ανταλλαγή ιόντων, ηλεκτροστατικής έλξης, συμπλοκοποίηση	Han et al., 2013a

(συνέχεια Πίνακα 1.4)

Cu <sup>2+</sup>	Άχυρο φιστικιού (400 <sup>0</sup> C)	25	5	159-953	88,96	Προσρόφηση μέσω δημιουργίας συμπλόκων με καρβοξυλικές και φαινολικές υδροξυλικές επιφανειακές ομάδες	Tong et al., 2011
	Άχυρο σόγιας (400 <sup>0</sup> C)	25	5	159-953	52,74		
	Άχυρο canola (400 <sup>0</sup> C)	25	5	159-953	37,49		

<sup>a</sup> Όπως προκύπτει από το μοντέλο του Langmuir.<sup>b</sup> Για τη μέγιστη συγκέντρωση που μελετήθηκε.<sup>c</sup> Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα.



Εκτός από το  $Pb^{2+}$ , αντικείμενο μελέτης της διεθνούς βιβλιογραφίας αποτελούν και άλλα κατιοντικά μέταλλα, όπως είναι ο χαλκός ( $Cu^{2+}$ ), το κάδμιο ( $Cd^{2+}$ ), το νικέλιο ( $Ni^{2+}$ ) και ο ψευδάργυρος ( $Zn^{2+}$ ). Οι Tong et al. (2011) πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης  $Cu^{2+}$  σε βιοεξανθρακώματα από άχυρο ρυζιού, άχυρο σόγιας και άχυρο canola. Σύμφωνα με την μελέτη αυτή, το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος από άχυρο canola είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη προσρόφηση, λόγω ηλεκτροστατικής έλξης. Ωστόσο, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του  $Cu^{2+}$  ήταν η δημιουργία συμπλόκων με τις καρβοξυλικές και τις φαινολικές υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος. Η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 88,96 mg/g, από το άχυρο ρυζιού. Παρόμοια ήταν τα ευρήματα των Xu et al. (2013), οι οποίοι μελέτησαν τους μηχανισμούς απομάκρυνσης τεσσάρων μετάλλων ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) σε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού και βρήκαν ότι η κατακράτηση των μετάλλων οφείλεται στη συμπλοκοποίησή τους με φαινολικές υδροξυλικές επιφανειακές ομάδες. Μάλιστα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της XRD (X-Ray Diffraction) ανάλυσης, δεν λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση των μετάλλων, πλην της δημιουργίας μικρής ποσότητας ιζήματος  $Pb_9(PO_4)_6$ . Πειράματα προσρόφησης  $Cu^{2+}$  σε ενεργοποιημένο με ατμό βιοεξανθράκωμα (Ippolito et al., 2012) έδειξαν ότι η προσρόφηση σχετίζεται άμεσα με το pH του διαλύματος και συγκεκριμένα ότι η μείωση του pH από 9 σε 6 αυξάνει την απομάκρυνση του μετάλλου (για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 25 g/kg οι αντίστοιχες απομακρύνσεις ήταν 4 και 16 g/kg, αντίστοιχα). Σε pH 6, ο  $Cu^{2+}$  δημιουργεί σύμπλοκα με τις οργανικές λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος, ενώ σε υψηλότερα pH (7, 8 και 9) κατακρημνίζεται ως  $CuCO_3$  και  $CuO$ .

Εκτός από τα κατιοντικά μέταλλα, η βιβλιογραφία περιλαμβάνει μελέτες σχετικές με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για απομάκρυνση και ανιονικών μετάλλων. Όσον αφορά στο χρώμιο, η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην εξασθενή του μορφή ( $Cr^{6+}$ ), πιθανόν επειδή αυτή συναντάται συχνά στο περιβάλλον και είναι τοξική για τα ανθρώπινα όντα (Costa, 2003). Σύμφωνα με τους Saha and Orvig (2010) υπάρχουν τέσσερις πιθανοί μηχανισμοί που εξηγούν την απομάκρυνση του  $Cr^{6+}$  από προσροφητικά υλικά βιολογικής προέλευσης:

- 1) Ηλεκτροστατική έλξη του ανιόντος  $Cr^{6+}$ .
- 2) Προσρόφηση και πλήρης αναγωγή του  $Cr^{6+}$  σε τρισθενές χρώμιο ( $Cr^{3+}$ ).
- 3) Ανιονική και κατιονική προσρόφηση, κατά την οποία ένα τμήμα του  $Cr^{6+}$  ανάγεται σε  $Cr^{3+}$ , και αυτό το  $Cr^{3+}$  προσροφάται από τον προσροφητή.
- 4) Αναγωγή και προσρόφηση του ανιόντος. Στην περίπτωση αυτή ένα μέρος του  $Cr^{6+}$  προσροφάται και το υπόλοιπο ανάγεται σε  $Cr^{3+}$ .

Για παράδειγμα, οι Dong et al. (2011) διεξήγαγαν πειράματα προσρόφησης  $Cr^{6+}$  σε βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα επεξεργασίας ζαχαρότευτλων και βρήκαν ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού φτάνει τα 123 mg/g σε όξινες συνθήκες και ότι η απομάκρυνση του  $Cr^{6+}$  μειώνεται όσο αυξάνεται το pH του υδατικού διαλύματος. Σχετικά με τους μηχανισμούς απομάκρυνσης, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι σε πολύ όξινες συνθήκες έλαβε χώρα ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του αρνητικά φορτισμένου μετάλλου και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος (πρωτονιωμένες καρβοξυλικές, αλκοολικές και υδροξυλικές ομάδες). Έπειτα, το  $Cr^{6+}$  ανάχθηκε σε  $Cr^{3+}$  και, τέλος, μέρος του  $Cr^{3+}$  απελευθερώθηκε στο διάλυμα, ενώ το υπόλοιπο δημιούργησε σύμπλοκα με τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος. Σε αντίστοιχη μελέτη με βιοεξανθρακώματα

από ίνες κοκοφοίνικα (Shen et al., 2012), βρέθηκε ότι η κατακράτηση του  $\text{Cr}^{6+}$  οφείλεται στην προσρόφησή του και στη αναγωγή του σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Μάλιστα, όπως αναφέρεται, ο βαθμός της αναγωγής εξαρτάται από την ποσότητα και το είδος των ενεργών ομάδων του βιοεξανθρακώματος. Έτσι, επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε μείωση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες είχαν και τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα (Πίνακας 1.4). Τέλος τα βιοεξανθρακώματα από ξύλο και φλοιό βελανιδιάς των Mohan et al. (2011) είχαν παρόμοια ικανότητα απομάκρυνσης  $\text{Cr}^{6+}$  με τους ενεργούς άνθρακες και άλλα προσροφητικά υλικά, η οποία μάλιστα αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία έλαβαν χώρα τα πειράματα προσρόφησης, υποδεικνύοντας ότι η διεργασία είναι ενδόθερμη. Επίσης, σύμφωνα με τους ερευνητές, το νερό εισήλθε στο εσωτερικό του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα να ανοίξουν κάποιοι πόροι οι οποίοι ήταν κλειστοί και έτσι να δημιουργηθούν περισσότερες θέσεις προσρόφησης για το  $\text{Cr}^{6+}$ .

Συγκρίνοντας το  $\text{Cr}^{6+}$  με το  $\text{Cr}^{3+}$ , το τελευταίο εμφανίζει πολύ μικρότερη κινητικότητα και τοξικότητα στο περιβάλλον (Fendorf et al., 2000). Παρόλα αυτά, στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες σχετικές με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για την προσρόφηση του  $\text{Cr}^{3+}$  από υδατικά διαλύματα. Οι Pan et al. (2013) παρήγαγαν βιοεξανθρακώματα από άχυρο φιστικιού, σόγιας, ρυζιού και canola με πυρόλυση στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  και τα χρησιμοποίησαν για πειράματα προσρόφησης  $\text{Cr}^{3+}$  στην υδατική φάση. Η αύξηση του pH προκάλεσε αύξηση στην απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{3+}$ , καθώς αυξήθηκε το αρνητικό φορτίο επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων και κατ' επέκταση η ηλεκτροστατική έλξη του κατιονικού μετάλλου. Ωστόσο, σύμφωνα με τους συγγραφείς, ο βασικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{3+}$  δεν ήταν η ηλεκτροστατική έλξη, αλλά η δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των βιοεξανθρακωμάτων και των λειτουργικών ομάδων, καθώς επίσης και η υδρόλυση του  $\text{Cr}^{3+}$  σε Cr-υδροξυλίοντα και η προσρόφηση των τελευταίων στο βιοεξανθράκωμα. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Yang et al. (2013), οι οποίοι βρήκαν ότι το βιοεξανθράκωμα από πολτό ζαχαροκάλαμου είναι ικανό να προσροφήσει  $15,85\text{ mg/g Cr}^{3+}$ , και ότι η αύξηση του pH προκαλεί αύξηση στην προσροφητική του ικανότητα. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση μετάλλου  $100\text{ mg/L}$ , αύξηση του pH από 1,5 σε 5,5 οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{3+}$  από 0,27 σε  $5,06\text{ mg/g}$ .

Σχετικά με την απομάκρυνση αρσενικού (As) από βιοεξανθρακώματα σε υδατικά διαλύματα, η διεθνής βιβλιογραφία εμπεριέχει άρθρα τόσο για την τρισθενή ( $\text{As}^{3+}$ ) όσο και για την πεντασθενή ( $\text{As}^{5+}$ ) μορφή του. Οι Samsuri et al. (2013) χρησιμοποίησαν βιοεξανθρακώματα από απόβλητα επεξεργασίας του φρούτου του φοίνικα, καθώς και από φλοιό ρυζιού, για την απομάκρυνση  $\text{As}^{3+}$  και  $\text{As}^{5+}$  από υδατικά διαλύματα και βρήκαν ότι οι προσροφητές απομάκρυναν πολύ καλύτερα το  $\text{As}^{3+}$  παρά το  $\text{As}^{5+}$ . Για την περίπτωση του  $\text{As}^{3+}$ , οι μέγιστες απομακρύνσεις ήταν  $18,9$  και  $19,3\text{ mg/g}$  για την περίπτωση των αποβλήτων επεξεργασίας του φρούτου του φοίνικα και του φλοιού ρυζιού, αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες μέγιστες απομακρύνσεις για το  $\text{As}^{5+}$  ήταν  $5,5$  και  $7,1\text{ mg/g}$ . Σύμφωνα με τους ερευνητές, παρόλο που η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος από φλοιό ρυζιού ήταν πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των αποβλήτων επεξεργασίας του φρούτου του φοίνικα ( $25,161$  έναντι  $1,890\text{ m}^2/\text{g}$ ), δεν παρατηρήθηκαν ουσιαστικές διαφορές στις μέγιστες απομακρύνσεις. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του As εξαρτάται από την ποσότητα των λειτουργικών

ομάδων που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου, από τους λόγους O/C και (O+N)/C και από τους δείκτες πολικότητας [(O+N)/C]. Σε αντίστοιχη μελέτη απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού, πειράματα ισορροπίας με αρχική συγκέντρωση μετάλλου 0-2.500  $\mu g/L$ , σε pH 6,85, έδειξαν ότι η απομάκρυνση του  $As^{5+}$  από το βιοεξανθράκωμα ήταν αμελητέα (Cope et al., 2014).

### 1.2.2. Αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών

Οι πιο ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών περιλαμβάνουν την απομάκρυνση του εδάφους και την υγειονομική του ταφή, τη φυσικοχημική εκχύλιση, τη σταθεροποίηση/στερεοποίηση, το πλύσιμο, τη φυτοαποκατάσταση και τη βιοαποκατάσταση (Jeyansingh and Phillip, 2005; Polti et al., 2011). Ωστόσο, τελευταία, η έρευνα της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται γύρω από τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Συγκεκριμένα για τα βαρέα μέταλλα, όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος, έχει την ικανότητα να δεσμεύει τα ιόντα μετάλλων και με αυτό τον τρόπο να μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητά τους και το συνεπαγόμενο περιβαλλοντικό ρίσκο. Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται πάντα ιδιαίτερη προσοχή απέναντι στη νέα αυτή τεχνική, καθώς μέσω αυτού του μηχανισμού είναι δυνατόν να ακινητοποιηθούν ταυτόχρονα και θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών.

Η έρευνα γύρω από την εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη, περιλαμβάνει, κατά κύριο λόγο, πειράματα επώασης στο εργαστήριο, τα οποία προσομοιάζουν τις συνθήκες στο πεδίο και στοχεύουν στη μελέτη της ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων να ακινητοποιούν βαρέα μέταλλα, αλλά και πειράματα με φυτά σε γλάστρες με σκοπό τη μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων του εδάφους.

Οι Chan and Xu (2009), έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική μελέτη διαφόρων ειδών βιοεξανθρακωμάτων, βρήκαν ότι ο μέσος όρος των pH τους ήταν ίσος με 8,1. Συνεπώς, το βιοεξανθράκωμα είναι αλκαλικό και προκαλεί liming effect στο έδαφος με αποτέλεσμα να ακινητοποιεί τα μέταλλα, αλλά παράλληλα να αυξάνει την κινητικότητα των oxy-anions (Almaroai et al., 2014; Sheng et al., 2005). Πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος από σκληρό ξύλο σε έδαφος μολυσμένο με Cd και Zn έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cd και του Zn στο νερό των πόρων του εδάφους μειώνεται εξ αιτίας της αύξησης του pH (Beesley et al., 2010a). Παρόμοια πειράματα επώασης των Ahmad et al. (2014), οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιοεξανθράκωμα για ακινητοποίηση Pb από το έδαφος, έδειξαν ότι ο βασικότερος παράγοντας που συμβάλει στη δέσμευση του Pb είναι η αύξηση στο pH του εδάφους λόγω της προσθήκης του βιοεξανθρακώματος. Αντίθετα, η κινητικότητα του As σε ρυπασμένο έδαφος αυξήθηκε με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος (Beesley et al., 2010a). Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η αύξηση της κινητικότητας του As οφείλεται στην αύξηση του pH του εδάφους σε τιμή 7,56. Επίσης, πειράματα με γλάστρες με ρυπασμένο με As έδαφος, έδειξαν ότι η παρουσία του βιοεξανθρακώματος αυξάνει την κινητικότητα και τη διαλυτότητα του As, χωρίς ωστόσο να υπάρχει πρόσληψη του μεταλλοειδούς από το φυτό (ντομάτα) (Beesley et al., 2013). Ομοίως, οι Namgay et al. (2010) έδειξαν ότι παρόλο που η συγκέντρωση του εκχυλίσμου As αυξήθηκε κατά 17%, με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος, η

συγκέντρωσή του στους βλαστούς του αραβόσιτου βρέθηκε μειωμένη. Η αύξηση της κινητικότητας του As σε εδάφη με αλκαλικό pH και η δέσμευσή του στο έδαφος σε θέσεις ανταλλαγής ανιόντων, όπως για παράδειγμα οξείδια Fe, Al και Mn, έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Fitz and Wenzel, 2002; Masscheleyn et al., 1991). Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, πως τα αποτελέσματα της έρευνας των Beesley et al. (2010b) είναι αντιφατικά, καθώς συγκρίνοντας την κινητικότητα As, Cd και Zn σε στήλες ρυπασμένου εδάφους, η μεγαλύτερη απομάκρυνση σημειώθηκε για την περίπτωση του As. Οι συγγραφείς απέδωσαν το αποτέλεσμα αυτό στην υψηλή συγκέντρωση Fe στο έδαφος. Εν κατακλείδι, παρόλο που τα βιοεξανθράκωματα έχουν βρεθεί να είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση As από ρυπασμένα νερά, ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος, λόγω αύξησης της αλκαλικότητάς του και συνεπώς του ρίσκου ρύπανσης των υπόγειων υδάτων (Hartley et al., 2009). Εκτός από το As, ανάλογη συμπεριφορά έχουν και άλλα ανιόντα, όπως είναι για παράδειγμα το αντιμόνιο (Sb), καθώς αυτά δεν μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα με τις αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλικές λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθράκωματος (Uchimiya et al., 2012).

Όσον αφορά στην κινητικότητα του Cu, πειράματα σε στήλες ρυπασμένου με Cu εδάφους έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cu στο νερό των πόρων του εδάφους αυξάνεται με την προσθήκη βιοεξανθράκωματος (Beesley et al., 2010a). Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αύξηση αυτή σχετίζεται άμεσα με τη αύξηση του pH του εδάφους, αλλά και με την υψηλή ποσότητα του διαλυτού C που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα. Η στενή σχέση ανάμεσα στην κινητικότητα του Cu και στην ποσότητα του διαλυτού C του βιοεξανθράκωματος αναφέρεται και σε άλλες σχετικές μελέτες (Park et al., 2011). Οι Uchimiya et al. (2011a) παρήγαγαν βιοεξανθράκωμα από απορρίμματα πουλερικών στους 700°C και μελέτησαν την ικανότητα του προσροφητικού τους υλικού να δεσμεύει Cu από ρυπασμένα εδάφη. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων τους, η ακινητοποίηση του Cu από το βιοεξανθράκωμα αναφέρουν ότι οφείλεται στους εξής μηχανισμούς: α) ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του Cu και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθράκωματος, β) προσρόφηση του μετάλλου στα ανόργανα συστατικά (τέφρα) του προσροφητή, γ) συμπλοκοποίηση του Cu με τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθράκωματος και δ) κατακρήμνιση. Οι Karami et al. (2011), οι οποίοι μελέτησαν την ικανότητα του βιοεξανθράκωματος και του κόμποστ να δεσμεύουν Cu και Pb από ρυπασμένο έδαφος και να παρεμποδίζουν την πρόσληψή τους από το ryegrass, βρήκαν ότι ενώ το κόμποστ μείωσε τη συγκέντρωση του Pb, το βιοεξανθράκωμα ήταν πολύ αποτελεσματικό στη μείωση της συγκέντρωσης του Cu στο νερό των πόρων.

Οι Uchimiya et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης των απορριμμάτων πουλερικών στη δέσμευση Pb από ρυπασμένα εδάφη και βρήκαν ότι το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη σε χαμηλή θερμοκρασία (350°C) ήταν πιο αποτελεσματικό στο να ακινητοποιεί το Pb σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα που προέκυψε από υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (650°C). Επίσης, στη χαμηλή θερμοκρασίας πυρόλυσης, η απελευθέρωση των P, K, Ca και άλλων θρεπτικών συστατικών που εμπεριέχονται στο βιοεξανθράκωμα ήταν μεγαλύτερη και αυτό ίσως σχετίζεται με την υψηλή συγκράτηση Pb από τον προσροφητή. Οι Cao et al. (2011) πραγματοποίησαν πειράματα επώασης με βιοεξανθράκωμα από κοπριά αγελάδας σε έδαφος ρυπασμένο με μόλυβδο και ατραζίνη. Το βιοεξανθράκωμα βρέθηκε να είναι αποτελεσματικό στη δέσμευση του Pb και μάλιστα η

αποτελεσματικότητά του ήταν ανάλογη του χρόνου επώασης και της δόσης του. Είναι ενδεικτικό ότι έπειτα από 210 ημέρες, η συγκέντρωση του Pb μειώθηκε κατά 57%, για τη μέγιστη δόση βιοεξανθρακώματος (5% κ.β.). Σύμφωνα με τους ερευνητές, ο βασικός λόγος απομάκρυνσης του Pb ήταν ότι ο P που περιέχεται στο βιοεξανθράκωμα αντέδρασε με τον Pb του εδάφους και σχημάτισε το αδιάλυτο  $Pb_5(PO_4)_3(OH)$ . Επίσης, παρόμοια πειράματα επώασης (Jiang et al., 2012b), που πραγματοποιήθηκαν με τρία διαφορετικά είδη εδαφών έδειξαν ότι η κατακράτηση του Pb είναι ανάλογη με την δόση του βιοεξανθρακώματος που εφαρμόζεται στο έδαφος. Η απομάκρυνση Pb αποδόθηκε σε ηλεκτροστατικούς μηχανισμούς, αλλά κατά κύριο λόγο την δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του βιοεξανθρακώματος και του Pb. Επίσης, σύμφωνα με τους μελετητές, η αύξηση του pH που σημειώθηκε λόγω της προσθήκης του βιοεξανθρακώματος είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που οδήγησε στην ακινητοποίηση του Pb.

Οι Uchimiya et al. (2011b) έδειξαν ότι τα βιοεξανθρακώματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι και τα πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων του εδάφους, όπως των Cu, Ni, Cd, και Pb. Μάλιστα, η αποτελεσματικότητα είναι ακόμα πιο ενδεικτική για τα Pb και Cu, και για εδάφη με χαμηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και χαμηλή τιμή ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Στα πειράματα αυτά βρέθηκε ότι η ακινητοποίηση των μετάλλων συμβαίνει ταυτόχρονα με την απελευθέρωση στοιχείων όπως τα Na, Ca, K, Mg, P, και S. Οι Fellet et al. (2011) μελέτησαν τη δέσμευση βαρέων μετάλλων αποβλήτων ορυχείων με χρήση βιοεξανθρακωμάτων από κλαδέματα ορχιδέας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, αλλά και η ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους αυξήθηκαν με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος, ενώ παράλληλα η βιοδιαθεσιμότητα των Cd, Pb και Zn μειώθηκε. Πειράματα βιοδιαθεσιμότητας των Park et al. (2011) έδειξαν ότι το βιοεξανθράκωμα από κοπριά κοτόπουλων και πράσινων αποβλήτων μείωσε σημαντικά την πρόσληψη Cd, Cu και Pb από την ινδική μoustάρδα. Παρόμοια, οι Suppadit et al. (2012) βρήκαν ότι η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ορυκτών σε έδαφος ρυπασμένο με Cd, μείωσε την πρόσληψη Cd από τα *physic nuts*.

Το βιοεξανθράκωμα έχει επίσης την ικανότητα να αποκαθιστά εδάφη που είναι ρυπασμένα με  $Cr^{6+}$ , ανάγοντάς το σε  $Cr^{3+}$ . Η παρουσία διαφόρων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου και μπορούν να δίνουν ηλεκτρόνια, ευνοεί την αναγωγή του  $Cr^{6+}$  (Choppala et al., 2012). Το  $Cr^{3+}$  που σχηματίζεται, δεσμεύεται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε μέσω προσρόφησης ή μέσω της δημιουργίας συμπλόκων και κατακρήμνισης (Hsu et al., 2009). Ωστόσο, τα βιοεξανθρακώματα με υψηλές τιμές pH είναι πιθανό να παρεμποδίζουν τη διάσταση και την οξείδωση φαινολικών και υδροξυλικών ομάδων και έτσι να μειωθεί η παροχή πρωτονίων για τη μείωση του  $Cr^{6+}$ . Η μείωση του  $Cr^{6+}$  σε  $Cr^{3+}$  μπορεί να γίνει και μέσω των μικροβίων του εδάφους, που χρησιμοποιούν το βιοεξανθράκωμα ως πηγή άνθρακα (μικροβιακή οξείδωση) (Zimmerman, 2010).

### 1.2.3. 'Τροποποιημένα' βιοεξανθρακώματα

Τελευταία, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα σχετικά με την παρέμβαση στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος με σκοπό την ενίσχυση της

προσροφητικής του ικανότητας. Το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα προκύπτει είτε με αλλαγές στη διεργασία παραγωγής του είτε με εμποτισμό του υλικού, πριν ή μετά την θερμική επεξεργασία, με τα κατάλληλα χημικά μέσα.

Η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος με ατμό έχει βρεθεί να έχει θετικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας το απλό βιοεξανθράκωμα με το ενεργοποιημένο με ατμό βιοεξανθράκωμα, οι Borchard et al. (2012) κατέληξαν ότι το δεύτερο είχε περισσότερες ευεργετικές ιδιότητες σε σχέση με το πρώτο, οι οποίες αφορούσαν στην κατακράτηση των θρεπτικών συστατικών και στην πρόσληψή τους από τα φυτά. Ενεργοποίηση βιοεξανθρακώματος με ατμό (φυσική ενεργοποίηση) πραγματοποίησαν και οι Azargohar and Dalai (2008) και βρήκαν ότι, ενώ η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος ήταν μικρότερη από  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , μετά την ενεργοποίηση με ατμό ανήλθε στα  $643 \text{ m}^2/\text{g}$ . Επίσης, η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος που παρήχθη από απόβλητα ορνίθων σε θερμοκρασίες πυρόλυσης  $350$  και  $700^\circ\text{C}$  με ή χωρίς ενεργοποίηση με ατμό στους  $800^\circ\text{C}$ , να προσροφά την deisopropylatrazine βρέθηκε ότι αυξάνει, όσο αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης, αλλά και ότι είναι μεγαλύτερη για τα ενεργοποιημένα με ατμό βιοεξανθρακώματα (Uchimiya et al., 2010b). Η ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με ατμό βρέθηκε επίσης να μειώνει σημαντικά τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας και να βελτιώνει την προσροφητική τους ικανότητα έναντι των Zn, Cu και των φαινολών (Han et al., 2013b).

Εκτός από τη φυσική ενεργοποίηση, και η χημική ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων δύναται να βελτιώσει τις ιδιότητές τους. Οι Trakal et al. (2014) παρήγαγαν βιοεξανθράκωμα με πυρόλυση στους  $650^\circ\text{C}$  και μετέπειτα το ενεργοποίησαν με διάλυμα KOH, προκειμένου να μελετήσουν την ικανότητά του να προσροφά Cu από υδατικά διαλύματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος οδήγησε στην αύξηση του όγκου των πόρων του, παρόλο που η ειδική επιφάνεια για το ενεργοποιημένο και μη εξανθράκωμα ήταν παραπλήσια. Σχετικά με την απομάκρυνση του Cu, το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα είχε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το μη ενεργοποιημένο ( $10,3$  και  $8,77 \text{ mg/g}$ , αντίστοιχα). Οι Regmi et al. (2012) παρήγαγαν βιοεξανθράκωμα μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας, το οποίο εν συνεχεία ενεργοποίησαν με KOH, προκειμένου να μελετήσουν την προσροφητική του ικανότητα έναντι των Cu και Cd. Τα πειράματα προσρόφησης έδειξαν περίπου  $100\%$  απομάκρυνση για τα δύο μέταλλα από το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα και μέγιστες απομακρύνσεις  $34$  και  $31 \text{ mg/g}$  για το Cd και το Cu, αντίστοιχα (πολύ υψηλότερες σε σχέση με το μη ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα). Επίσης, αύξηση στην ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος από λιγότερο από  $10$  σε  $837 \text{ m}^2/\text{g}$  προκάλεσε η χημική ενεργοποίησή του με KOH από τους Azargohar and Dalai (2008), ενώ προηγούμενη έρευνα των ίδιων έδειξε ότι η ενεργοποίηση με KOH αυξάνει την ειδική επιφάνεια τουλάχιστον  $50$  φορές (Azargohar and Dalai, 2006). Παρόμοια είναι τα ευρήματα των Dehkhoda and Ellis (2013), των οποίων το ενεργοποιημένο με KOH βιοεξανθράκωμα είχε ειδική επιφάνεια  $990 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Πέρα από την ανάμιξη με KOH, που είναι μία πρακτική ιδιαίτερα διαδεδομένη, η τροποποίηση-ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων μπορεί να γίνει και με άλλες χημικές ενώσεις. Για παράδειγμα, οι Angin et al. (2013) ενεργοποίησαν βιοεξανθράκωμα από σπόρους κάρδαμου με χρήση  $\text{ZnCl}_2$  και βρήκαν ότι το υλικό είχε ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια ( $801,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), καθώς επίσης και υψηλή προσροφητική ικανότητα έναντι του μπλε

του μεθυλενίου (128,21 mg/g). Επίσης, οι Park et al. (2013) παρήγαγαν βιοεξανθρακώματα σε διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης (300-700°C) και μετέπειτα τα ενεργοποίησαν με NaOH προκειμένου να βελτιώσουν την προσροφητική τους ικανότητα. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η εμπλουτισμός με NaOH αύξησε σημαντικά τις ειδικές επιφάνειες των βιοεξανθρακωμάτων και μάλιστα, η μεγαλύτερη τιμή (1250 m<sup>2</sup>/g) σημειώθηκε για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα στη χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (300°C), πιθανόν λόγω της πιο συμπαγούς δομής που συναντάται στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Βάσει των πειραμάτων προσρόφησης, το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα των 300°C είχε τον πιο γρήγορο ρυθμό προσρόφησης του φαινανθρενίου, ενώ το αντίστοιχο των 700°C είχε τους πιο ισχυρούς δεσμούς με τον ρύπο. Οι Liu et al. (2012) πρόσθεσαν H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού προκειμένου να βελτιώσουν την ικανότητά του να απομακρύνει την τετρακυκλίνη από υδατικά διαλύματα. Επίσης, έχει μελετηθεί η απομάκρυνση του Cu<sup>2+</sup> στην υδατική φάση από βιοεξανθράκωμα, το οποίο, μετά την πυρόλυση, έχει εμποτιστεί με HNO<sub>3</sub> (Hadjittofi et al., 2014), προκειμένου να οξειδωθεί η επιφάνεια του υλικού και να περιέχει περισσότερες ενεργές θέσεις (οξυγονωμένες). Οι Xue et al. (2012) πραγματοποίησαν εμποτισμό βιοεξανθρακώματος, που παρήχθη μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας κελύφους φιστικιού, με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αύξησε τις ενεργές ομάδες της επιφάνειάς του που περιέχουν οξυγόνο (ιδιαίτερα τις καρβοξυλικές). Ως αποτέλεσμα, η ικανότητα απομάκρυνσης Pb από το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα (22,82 mg/g) βρέθηκε ένα είναι 20 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μη τροποποιημένου και συγκρίσιμη με αυτή των ενεργών ανθράκων του εμπορίου. Η ίδια έρευνα έδειξε ότι το συγκεκριμένο τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό και στην απομάκρυνση και άλλων βαρέων μετάλλων, όπως Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> και Ni<sup>2+</sup>. Τέλος, η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων μέσω του εμποτισμού τους με χιτίνη είναι μια πρακτική που εφαρμόζεται τελευταία και εμφανίζει πολύ θετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Zhou et al., 2013a; Zhou et al., 2014), ενώ εξίσου θετικά είναι τα αποτελέσματα από τη χρήση τροποποιημένου με γραφένιου βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση του μπλε του μεθυλενίου (Zhang et al., 2012a)

Μία άλλη μέθοδος τροποποίησης των βιοεξανθρακωμάτων είναι η αναερόβια χώνευση της βιομάζας πριν από την πυρόλυση (Bergier et al., 2013; Mumme et al., 2011; Troy et al., 2013; Troy et al., 2014). Σύμφωνα με σχετικές μελέτες, η αναερόβια χώνευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μία νέα μέθοδος ενεργοποίησης (πχ. βιολογική ενεργοποίηση), προκειμένου να παραχθούν αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά (Inyang et al., 2011). Οι Inyang et al. (2010), παρήγαγαν βιοεξανθράκωμα από αναερόβια χωνευμένα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου και βρήκαν ότι, σε σύγκριση με το αχώνευτο βιοεξανθράκωμα, το χωνευμένο έχει υψηλότερες τιμές pH, ειδικής επιφάνειας, ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων, υδροφοβικότητα και μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο επιφάνειας, ιδιότητες που το καθιστούν κατάλληλο για αποκατάσταση ρυασμένων νερών και εδαφών. Η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, το οποίο πριν την πυρόλυση είχε επεξεργαστεί με αναερόβια χώνευση, να προσροφά Pb στο νερό βρέθηκε να είναι διπλάσια από την αντίστοιχη ενός ενεργού άνθρακα του εμπορίου και είκοσι φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μη χωνευμένου βιοεξανθρακώματος (Inyang et al., 2011). Επίσης, οι Inyang et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση της αναερόβιας χώνευσης στην προσροφητική ικανότητα βιοεξανθρακωμάτων από

απόβλητα γαλακτοκομείου και ζαχαρότευτλα και βρήκαν ότι και τα δύο υλικά είναι πολύ αποτελεσματικά στην απομάκρυνση μίγματος βαρέων μετάλλων ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) από το νερό. Μάλιστα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ίδιας μελέτης, η απομάκρυνση του Pb από τα χωνευμένα βιοεξανθρακώματα είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη των ενεργών ανθράκων του εμπορίου (200 mmol/Kg) και οφείλεται στην επιφανειακή κατακρήμνιση του μετάλλου. Παρόμοια, οι Yao et al. (2011a) χρησιμοποίησαν αναερόβια χωνευμένα υπολείμματα ζαχαρότευτλων προκειμένου να απομακρύνουν P από υδατικά διαλύματα και η απομάκρυνση που σημειώθηκε ήταν περίπου 73%. Μάλιστα, σε σχέση με τα μη χωνευμένα βιοεξανθρακώματα, τα χωνευμένα είχαν πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (336,0 έναντι 2,6  $m^2/g$ , αντίστοιχα). Την ικανότητα απομάκρυνσης P από λίμνες με γαλακτοκομικά απόβλητα μελέτησαν και οι Streubel et al. (2012), οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως προσροφητικό υλικό αναερόβια χωνευμένο βιοεξανθράκωμα. Το βιοεξανθράκωμα κατάφερε να απομονώσει 381 mg/L P, πετυχαίνοντας μια συνολική ανάκτηση P περίπου 32% της ποσότητας που εμπεριέχονταν αρχικά στην λίμνη. Επίσης, ποσοστό απομάκρυνσης 99,5% για το μπλε του μεθυλενίου σημειώθηκε από τους Sun et al. (2013), με τη χρήση βιοεξανθρακώματος από αναερόβια χωνευμένα υπολείμματα.

Μία τεχνική τροποποίησης που έχει αρχίσει πρόσφατα, να κερδίζει έδαφος στην επιστημονική κοινότητα είναι η αλλαγή της χημικής σύστασης της επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων μέσω του εμποτισμού τους με διάφορα χημικά στοιχεία, όπως σίδηρο (Fe), μαγνήσιο (Mg), αργίλιο (Al) κ.ά, με σκοπό τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας έναντι ορισμένων βαρέων μετάλλων, κατά βάση ανιονικών.

Όσον αφορά στην περίπτωση του Fe, η χρήση του ως μεμονωμένο προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα, οι οργανικές βαφές και τα αντιβιοτικά έχει αναφερθεί σε ποικίλες μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Baikousi et al., 2012; Khosravi and Azizian, 2014; Xu et al., 2011b; Zhu et al., 2011), ενώ πολύ διαδεδομένη είναι η χρήση του για την απομάκρυνση του As (Cui et al., 2014; Lunge et al., 2014; Velickovic et al., 2012; Zhang et al., 2010). Επίσης, ο Fe έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση διαφόρων προσροφητικών υλικών, όπως είναι οι ενεργοί άνθρακες (Kadirova et al., 2013; Vitela-Rodriguez and Rangel-Mendez, 2013), οι ζεόλιθοι (Han et al., 2009; Payne and Abdel-Fattah, 2005), η άμμος (Eisazadeh et al., 2013; Thirunavukkarasu et al., 2001), διάφορες βιομάζες (Aryal et al., 2010; Koduru et al., 2013) κ.α., παρουσιάζοντας πολύ θετικά αποτελέσματα.

Ο εμποτισμός του βιοεξανθρακώματος με Fe (μαγνητισμός) είναι μια καινούργια και πολλά υποσχόμενη μέθοδος τροποποίησης των βιοεξανθρακωμάτων, που δύναται να συνδυάσει τα οφέλη και την προσροφητική ικανότητα τόσο του Fe, όσο και του βιοεξανθρακώματος. Οι Sneath et al. (2013) εφάρμοσαν σε ένα ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα, αρσενικό και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες έδαφος, βιοεξανθράκωμα από τσουκνίδες,  $Fe^0$  ή και συνδυασμό των δύο προκειμένου να μελετήσουν τη δυνατότητα αποκατάστασης του εδάφους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, τα βιοεξανθράκωμα μείωσε την έκπλυση του Cu και συνέβαλε στην ανάπτυξη του ηλιοτρόπιου, ωστόσο δεν επηρέασε την κινητικότητα του As. Η προσθήκη Fe περιορίσε την έκπλυση του Cu και του As, ωστόσο άλλαξε σημαντικά τη δομή του εδάφους και η πρόσληψή του από τα φυτά οδήγησε στη θνησιμότητά τους. Το ενδιαφέρον ήταν ότι η παράλληλη εφαρμογή βιοεξανθρακώματος και Fe συνέβαλε στη μείωση της έκπλυσης Cu και As, αλλά παράλληλα συνετέλεσε στην αύξηση



του ρυθμού ανάπτυξης του ηλιοτρόπιου. Η μελέτη αυτή είναι ενδεικτική του πόσο αποτελεσματικός και αποδοτικός μπορεί να είναι ο συνδυασμός βιοεξανθρακώματος και Fe. Ο εμποτισμός των βιοεξανθρακωμάτων με Fe έχει πραγματοποιηθεί από διάφορους ερευνητές με σκοπό την βελτίωση της προσροφητικής του ικανότητας έναντι του As, αλλά και άλλων βαρέων μετάλλων, όπως για παράδειγμα των Pb και P. Οι Zhang et al. (2013b) πραγματοποίησαν εμποτισμό της βιομάζας σε διάλυμα  $\text{FeCl}_3$  και εν συνεχεία το τροποποιημένο δείγμα πυρολύθηκε προς παραγωγή του μαγνητικού βιοεξανθρακώματος. Το βιοεξανθράκωμα/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα προσρόφησης  $\text{As}^{5+}$ , σε υδατικά διαλύματα, και βρέθηκε ότι είναι πολύ αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου (μέγιστη απομάκρυνση 3,147 mg/Kg) και ότι μπορεί εύκολα να διαχωριστεί με μαγνήτη μετά το πέρας των πειραμάτων. Οι Core et al. (2014) μελέτησαν και αυτοί την απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$ , σε υδατικά διαλύματα, από τροποποιημένα με  $\text{Fe}^{3+}$  βιοεξανθρακώματα. Ωστόσο, η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος πραγματοποιήθηκε μετά από την πυρόλυση και περιελάμβανε τον εμποτισμό του σε διάλυμα  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, η ικανότητα απομάκρυνσης του  $\text{As}^{5+}$  από το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα ήταν 606  $\mu\text{g/g}$  (για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100  $\mu\text{g/L}$ ), ενώ η αντίστοιχη του μη τροποποιημένου ήταν αμελητέα. Ωστόσο, η ειδική επιφάνεια του μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος βρέθηκε να είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν του τροποποιημένου, γεγονός που υποδεικνύει ότι η ειδική επιφάνεια δεν είναι αυτή που καθορίζει την απομάκρυνση του As, αλλά ότι η απομάκρυνση αυτού του μετάλλου εξαρτάται άμεσα από την παρουσία κατάλληλων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξείδια σιδήρου. Παρόμοια πειράματα πραγματοποίησαν και οι Samsuri et al. (2013), οι οποίοι εμποτίσαν βιοεξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού και απόβλητα επεξεργασίας φρούτου φοίνικα με διάλυμα  $\text{FeCl}_3$  και σύγκριναν την προσροφητική τους ικανότητα έναντι των μη εμποτισμένων, σε ξεχωριστά υδατικά διαλύματα  $\text{As}^{3+}$  και  $\text{As}^{5+}$ . Όσον αφορά στην απομάκρυνση του  $\text{As}^{3+}$ , ενώ οι μέγιστες τιμές για τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού και απόβλητα επεξεργασίας φρούτου φοίνικα ήταν 19,3 και 18,9 mg/g, οι αντίστοιχες για τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα ανήλθαν σε 30,7 και 31,4 mg/g. Πιο χαρακτηριστική είναι η βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας των εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων έναντι του  $\text{As}^{5+}$ , αφού οι αντίστοιχες απομακρύνσεις που σημειώθηκαν ήταν 16,4 και 15,2 mg/g, ενώ αυτές των μη εμποτισμένων δειγμάτων ήταν 7,1 και 5,1 mg/g αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ανάλυσης, η απομάκρυνση των μετάλλων από τα μη εμποτισμένα δείγματα οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων με τις λειτουργικές τους ομάδες, ενώ για τα μαγνητικά βιοεξανθρακώματα ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης των  $\text{As}^{3+}$  και  $\text{As}^{5+}$  είναι η αντίδρασή τους με ομάδες  $\text{FeOH}$  και  $\text{FeOH}_2^+$ . Σε παρόμοια μελέτη, βιοεξανθρακώματα από ξύλο και φλοιό βελανιδιάς εμποτίστηκαν με  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  προκειμένου να μελετηθεί κατά πόσο ο μαγνητισμός τους επιδρά στην ικανότητά τους να απομακρύνουν Cd και Pb από υδατικά διαλύματα. Παρόλο που οι ειδικές επιφάνειες των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων δεν ήταν υψηλές (6,1 και 8,8  $\text{m}^2/\text{g}$ , αντίστοιχα), οι μέγιστες απομακρύνσεις που σημειώθηκαν για το Cd και το Pb ήταν πολύ ικανοποιητικές και πολύ υψηλότερες από τις αντίστοιχες των μη τροποποιημένων (Mohan et al., 2014b). Τροποποίηση με Fe, μετά την πυρόλυση, του βιοεξανθρακώματος από άχυρο καλαμποκιού πραγματοποίησαν και οι Zhou et al. (2013b), οι οποίοι βρήκαν ότι η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Pb του μαγνητικού

βιοεξανθρακώματος ήταν περίπου 2,3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μη τροποποιημένου και άγγιζε τα 35,43 mg/g. Επίσης, η τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με ταυτόχρονη χρήση χιτίνης και  $\text{Fe}^0$  είχε θετικές επιπτώσεις στην ικανότητα του υλικού να απομακρύνει  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ , P και μπλε του μεθυλενίου από υδατικά διαλύματα (Zhou et al., 2014). Τέλος, εξίσου θετικά ήταν και τα ευρήματα των Chen et al. (2011b), οι οποίοι μελέτησαν την απομάκρυνση οργανικών ρύπων και P από υδατικά διαλύματα με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων που είχαν τροποποιηθεί με  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  πριν από τη διεργασία της πυρόλυσης, καθώς και των Mubarak et al. (2013) που απομάκρυναν 85% της αρχικής συγκέντρωσης  $\text{Sn}^{2+}$  (0,1 mg/L), σε υδατικό διάλυμα, με τη χρήση μαγνητικού βιοεξανθρακώματος.

Εκτός από το Fe, το Al χρησιμοποιείται ως μέσο για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων, όπως βαρέα μέταλλα, οργανικές βαφές κ.ά (Linsha et al., 2013; Liu et al., 2013; Zhang et al., 2009). Επίσης έχει βρεθεί ότι μπορεί να συνεισφέρει στη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, καθώς δύναται να περιορίσει την ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ της αρνητικής τους επιφάνειας και του αρνητικού φορτίου των ανιονικών μετάλλων. Στην κατεύθυνση αυτή, οι Qian et al. (2013) τροποποίησαν βιοεξανθρακώματα από άχυρο ρυζιού, σόγιας και φιστικιού εμποτίζοντάς τα με  $\text{Al}^{3+}$  (διάλυμα  $\text{AlCl}_3$ ) και μελέτησαν την ικανότητά τους να απομακρύνουν  $\text{As}^{5+}$  από υδατικά διαλύματα. Ενώ τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα δεν απομάκρυναν σχεδόν καθόλου το  $\text{As}^{5+}$ , τα τροποποιημένα είχαν μέγιστες απομακρύνσεις που έφταναν τα 667 mmol/Kg. Εμποτισμό της βιομάζας σε διάλυμα  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και μετέπειτα πυρόλυσης του μίγματος πραγματοποίησαν οι Zhang and Gao (2013), προκειμένου να μελετήσουν την ικανότητα του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος να απομακρύνει  $\text{As}^{5+}$ , P και μπλε του μεθυλενίου. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης, τα τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσίασε μέγιστες ικανότητες απομάκρυνσης 17,4, 85,0 και 135,0 mg/g για το  $\text{As}^{5+}$ , το μπλε του μεθυλενίου και το P, αντίστοιχα.

Οι Yao et al. (2011a,b) βρήκαν ότι το βιοεξανθράκωμα από αναερόβια χωνευμένα υπολείμματα ζαχαρότευτλων παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης P σε υδατικά διαλύματα και ότι η αναερόβια χώνευση συμβάλει στη δημιουργία σωματιδίων MgO στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Βασισμένοι σε αυτά τα ευρήματα, οι Zhang et al. (2012b) επιχείρησαν να εμποτίσουν με Mg (διάλυμα  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) πέντε διαφορετικές βιομάζες (υπολείμματα ζαχαρότευτλων, υπολείμματα ζαχαροκάλαμου, cottonwood, ξύλο πεύκου και κέλυφος φιστικιού) και να παράγουν τα αντίστοιχα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα με σκοπό τη μελέτη της ικανότητας απομάκρυνσης P και N. Οι απομακρύνσεις που σημειώθηκαν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικές με μέγιστες τιμές τα 835 mg/g για την περίπτωση του P και τα 95 mg/g για την περίπτωση του N. Επίσης, οι Yao et al. (2013) χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος φύλλα ντομάτας τα οποία περιείχαν υψηλή συγκέντρωση Mg, η οποία αυξήθηκε περαιτέρω με τη διεργασία της πυρόλυσης. Το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα κατάφερε να απομακρύνει περίπου το 88,5% του P από υδατικό διάλυμα, ενώ τα σωματίδια  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  και MgO βρέθηκαν να είναι πάνω στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος και να εξυπηρετούν ως βασικές θέσεις προσρόφησης του P. Πειράματα προσρόφησης ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ , σε υδατικό διάλυμα, από τροποποιημένο με Mg βιοεξανθράκωμα έδειξαν ότι η ικανότητα απομάκρυνσης

του προσροφητή φτάνει το 99,8% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου (Usman et al., 2013). Τον ταυτόχρονο εμποτισμό του βιοεξανθρακώματος με Mg και Al πραγματοποίησαν οι Zhang et al. (2013c) και βρήκαν ότι το MgAl/βιοεξανθράκωμα έχει μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης P περίπου 410 mg/g. Τέλος, μια πρόσφατη μελέτη αναφέρει την τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με Mn, το οποίο εμφάνισε μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης  $\text{Cu}^{2+}$ , σε υδατικό διάλυμα, ίση με 160 mg/g (Song et al., 2014). Γενικά, τόσο το Mn όσο και το Mg έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί ως μέσα απομάκρυνσης ρύπων, αλλά και ως μέσα ενίσχυσης της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων υλικών, όπως είναι η άμμος, ο ενεργός άνθρακας και οι ρητίνες (Dong et al., 2010; Guo et al., 2013; Han et al., 2006; O'Reilly and Hochella, 2003; Yanagisawa et al., 2010).

### 1.3. Αντικείμενο μελέτης διδακτορικής διατριβής

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής επελέγησαν τρεις διαφορετικές βιομάζες για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων: φλοιός ρυζιού, λυματολάσπη και οργανικό κλάσμα στερεών απορριμμάτων. Ο φλοιός ρυζιού επελέγη ως μια από τις πιο άφθονες βιομάζες σε παγκόσμια κλίμακα, ενώ η λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων στα πλαίσια εξεύρεσης εναλλακτικών και βιώσιμων μεθόδων αξιοποίησης αυτών των αποβλήτων. Αξίζει να σημειωθεί πως, ενώ πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την παραγωγή βιοεξανθρακώματος από φλοιό ρυζιού (Lu et al., 2014; Shen et al., 2014) και λυματολάσπη (Chen et al., 2014; Waqas et al., 2014), το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων δεν έχει αποτελέσει, ακόμα, αντικείμενο έρευνας προς την κατεύθυνση αυτή. Ωστόσο, πυρόλυση στερεών απορριμμάτων έχει πραγματοποιηθεί για την εξυπηρέτηση άλλων σκοπών, όπως για την παραγωγή καυσίμων και την προεπεξεργασία του αποβλήτου πριν τη διάθεσή του (Hwang et al., 2007). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα της θερμοκρασίας πυρόλυσης, του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης και του εμποτισμού των βιομαζών με ανθρακικό νάτριο ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) και φωσφορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) σε διάφορες αναλογίες. Η επιλογή των συγκεκριμένων χημικών μέσων έγινε προκειμένου να επιχειρηθεί να ενισχυθεί περαιτέρω η χρήση του βιοεξανθρακώματος ως πηγή θρεπτικών συστατικών για τα φυτά, δεδομένου ότι η πιθανή έκπλυση του K και του P στο έδαφος θα μπορούσε (υπό συνθήκες) να είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή για τις καλλιέργειες.

Όσον αφορά στη λυματολάσπη, η υψηλή περιεκτικότητά της σε φώσφορο, άζωτο και άλλα θρεπτικά συστατικά μπορεί να είναι ιδιαίτερα ευεργετική για τις ιδιότητες του εδάφους και κατ' επέκταση των καλλιεργειών. Ωστόσο, η λυματολάσπη ενδέχεται, ορισμένες φορές, να έχει ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις στο έδαφος καθώς αναμένεται να εμπεριέχει Cr, Pb, Cu, Ni, και άλλα βαρέα μέταλλα με μέσες συγκεντρώσεις της τάξης των 0,1-0,3% κ.β. (Lester et al., 1983). Προκειμένου, λοιπόν, να αποτιμηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εφαρμογή στο έδαφος βιοεξανθρακώματος που προέρχεται από λυματολάσπη, είναι μείζονος σημασία η γνώση της διαλυτότητας και της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Στην κατεύθυνση αυτή, πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των βιοεξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα και της ποσότητας των

μετάλλων που εκλύονται από αυτό, είτε προσομοιάζοντας τις συνθήκες εδάφους στο εργαστήριο είτε διενεργώντας τεστ έκπλυσης (He et al., 2010; Hwang et al., 2007; Kistler and Widmer, 1987). Στην παρούσα διατριβή, η δυνατότητα εφαρμογής στο έδαφος του βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη διερευνήθηκε μέσω του προσδιορισμού της ποσότητας των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στην λυματολάσπη και της μετέπειτα μελέτης της εκπλυσιμότητας των μετάλλων της λάσπης και των αντίστοιχων βιοεξανθρακωμάτων, με τη διεξαγωγή τεστ έκπλυσης.

Σε επόμενο στάδιο, μελετήθηκε η ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα νερά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής, προσρόφησης και εκρόφησης στην υγρή φάση. Τα βαρέα μέταλλα που επελέγησαν να χρησιμοποιηθούν ως ρύποι ήταν τα  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$  και  $Cr^{6+}$ . Η επιλογή των συγκεκριμένων μετάλλων βασίστηκε στη μεγάλη τοξικότητά τους, αλλά και στην ανάγκη μελέτης της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων έναντι τόσο κατιονικών, όσο και ανιονικών μετάλλων. Επίσης, ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε και αμμόδες χώμα της περιοχής των Χανίων, καθώς η γνώση της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος και του χώματος ξεχωριστά, μπορεί να δώσει μια πρώτη εικόνα για το τι πρόκειται να συμβεί σε ένα ρυπασμένο με μέταλλα έδαφος, όταν σε αυτό προστεθεί βιοεξανθράκωμα. Αξίζει να σημειωθεί πως, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της διεθνούς βιβλιογραφίας αφορά σε πειράματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων αρχικής συγκέντρωσης της τάξης κάποιων mg/L, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής όλες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στην κλίμακα των μg/L, προκειμένου να προσομοιάζουν μία μέση - και πιο κοντά στην πραγματικότητα - ρύπανση του νερού.

Τέλος, αντικείμενο μελέτης της διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η παραγωγή τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, μέσω εμποτισμού των βιομαζών με  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  και  $Fe^0$ , και η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων αυτών, μέσω της διενέργειας πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch). Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να διερευνηθεί το κατά πόσον η παρουσία των στοιχείων αυτών στο βιοεξανθράκωμα δύναται να βελτιώσει την προσροφητική του ικανότητα έναντι των ανιονικών μετάλλων ( $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ).

# Κεφάλαιο 2

## Πειραματική Διαδικασία

### 2.1. Υλικά

Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν ο φλοιός ρυζιού, η λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων. Ο φλοιός ρυζιού συλλέχθηκε από τον ορυζόμυλο ‘Μέγας Αλέξανδρος’ στην περιοχή Χαλάστρα της Θεσσαλονίκης. Το δείγμα της λυματολάσπης πάρθηκε από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) Χανίων, στην οποία λαμβάνει χώρα δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος, ενώ η λάσπη επεξεργάζεται με αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση. Το δείγμα της λυματολάσπης συλλέχθηκε αμέσως μετά τη διέλευσή της από τις ταινιοφιλτρόπρεσες. Τέλος, το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων συλλέχθηκε από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων στα Χανιά (ΔΕΔΙΣΑ). Η ΔΕΔΙΣΑ διαχωρίζει το κλάσμα αυτό από τα υπόλοιπα απορρίμματα και το χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του κόμποστ. Στην διατριβή επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το οργανικό κλάσμα πριν την κομποστοποίησή του. Και οι τρεις βιομάζες τοποθετήθηκαν προς ξήρανση στο φούρνο στους 103<sup>0</sup>C για 24 ώρες, μετέπειτα αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο ‘Pulverisette 19’ της Fritsch προκειμένου το μέγεθος των σωματιδίων τους να μην ξεπερνάει τα 0,5 mm, και τέλος αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

Εκτός από τις τρεις βιομάζες, στη διατριβή χρησιμοποιήθηκε και χώμα, το οποίο συλλέχθηκε από ελαιώνα της περιοχής του μοναστηρίου της Χρυσοπηγής στα Χανιά. Το συγκεκριμένο δείγμα εδάφους έχει χρησιμοποιηθεί και χαρακτηριστεί παλιότερα από άλλους ερευνητές του

Πολυτεχνείου Κρήτης (Giannis et al., 2008). Πρόκειται για ένα αμμώδες έδαφος με pH 7,02, υδραυλική αγωγιμότητα  $4,6 \times 10^{-4}$  m/s και CEC 0,62 meq/g. Το δείγμα εδάφους, αμέσως μετά τη συλλογή του, απλώθηκε προς ξήρανση στον ήλιο για 3 ημέρες, έπειτα κοσκινίστηκε με κόσκινο 2,0 mm και τέλος αποθηκεύτηκε σε πλαστικές σακούλες μέχρι την περαιτέρω χρήση του.

## 2.2. Μελέτη επίδρασης εμποτισμού υλικών και συνθηκών πυρόλυσης στην παραγωγή του βιοεξανθρακώματος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα. Πιο συγκεκριμένα, ερευνήθηκε η επίδραση του εμποτισμού των αρχικών βιομαζών με χημικά μέσα ( $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$ ) σε διάφορες αναλογίες, η θερμοκρασία της πυρόλυσης, αλλά και ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στον φούρνο πυρόλυσης.

### 2.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων - Εμποτισμός υλικών με $K_2CO_3$ και $H_3PO_4$

Για τα πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκαν τόσο σκέτα (μη εμποτισμένα) όσο και εμποτισμένα υλικά. Για την προετοιμασία των σκέτων δειγμάτων, 30 g φλοιού ρυζιού ή λυματολάσπης ή οργανικού κλάσματος στερεών απορριμμάτων και 100 mL απιονισμένου νερού προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως, το οποίο τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα προς ανάδευση και θέρμανση στους  $250^\circ\text{C}$ , μέχρι το σχηματισμό μιας πυκνής υδαρούς πάστας. Όσον αφορά στον εμποτισμό των δειγμάτων με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$ , τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως 10 ή 20 g  $K_2CO_3$  (Sigma Aldrich, >99%) ή  $H_3PO_4$  (Riedel-deHaën, >85%) και 20 g της εκάστοτε βιομάζας, προκειμένου να επιτευχθεί αναλογία εμποτισμού (λόγος της μάζας του χημικού μέσου προς τη μάζα της βιομάζας) ίση με 0,5 και 1 αντίστοιχα. Έπειτα προστέθηκαν 100 mL απιονισμένου νερού και το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους  $250^\circ\text{C}$  σε θερμαντική πλάκα, έως ότου σχηματιστεί μία πυκνή υδαρής πάστα. Ένα μέρος από την πάστα χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της υγρασίας της (σύμφωνα με τη σχέση 2.1), ενώ το υπόλοιπο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης.

Αξίζει να σημειωθεί πως η διαδικασία της ανάμειξης των δειγμάτων με νερό και της θέρμανσης/ανάδευσης στη θερμαντική πλάκα έγινε προκειμένου ο εμποτισμός των βιομαζών να μην είναι επιφανειακός, αλλά να εισχωρήσουν οι χημικές ουσίες στους εσωτερικούς πόρους των υλικών και να επιτευχθεί έτσι ένας ομοιογενής εμποτισμός. Για τα μη εμποτισμένα δείγματα, η διαδικασία αυτή ίσως είναι περιττή, καθώς δεν γίνεται χρήση χημικών μέσων. Επίσης, η απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα βρέθηκε να είναι η ίδια για την περίπτωση της υδαρούς πάστας και του ξηρού υλικού. Για το λόγο αυτό, ενώ τα πειράματα μελέτης της απόδοσης της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, καθώς και τα πειράματα έκπλυσης βαρέων μετάλλων έγιναν με τη χρήση παστών, τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διατριβή παρήχθησαν τοποθετώντας στο φούρνο πυρόλυσης το ξηρό υλικό.

## 2.2.2. Πυρόλυση προς παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

Η πυρόλυση των βιομαζών έλαβε χώρα σε φούρνο πυρόλυσης (Linn High Therm) ο οποίος είναι συνδεδεμένος με φιάλη αζώτου. Προζυγισμένη ποσότητα του εκάστοτε δείγματος τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και μετέπειτα στο φούρνο πυρόλυσης. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης που μελετήθηκαν ήταν 300, 400 και 500°C για το φλοιό ρυζιού και τη λυματολάσπη και 300 και 400°C για το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων. Προκειμένου να επικρατούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης υπήρχε διαρκής παροχή αζώτου της τάξης των 200 mL/min. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε στους 17 °C/min, ενώ όταν η θερμοκρασία του φούρνου έφτανε στα επιθυμητά επίπεδα, ο ρυθμός μειώθηκε στους 6 °C/min. Οι χρόνοι παραμονής που εξετάστηκαν, δηλαδή τα χρονικά διαστήματα που τα δείγματα παρέμειναν στο φούρνο πυρόλυσης μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, ήταν 30, 60 και 90 min. Έπειτα από τη διέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, τα βιοεξανθρακώματα αφαιρούνταν από το φούρνο πυρόλυσης, τοποθετούνταν στον ξηραντήρα και αφού πλέον είχαν κρυώσει, ζυγίζονταν και αποθηκεύονταν προς περαιτέρω χρήση.

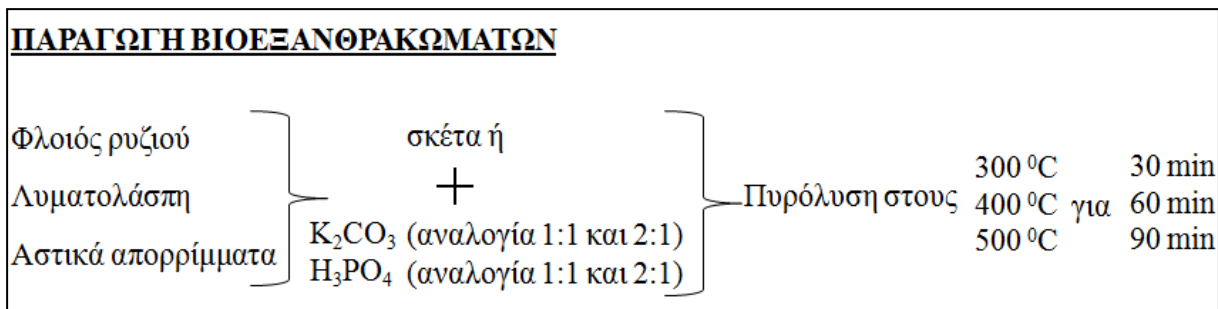
Όσον αφορά στην απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, υπολογίστηκε ως ο λόγος του βάρους του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του δείγματος πριν από την πυρόλυση:

$$\text{Απόδοση(\%)} = \left( \frac{W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

όπου  $W_1$  είναι το ξηρό βάρος του δείγματος πριν από την πυρόλυση και  $W_2$  το βάρος του βιοεξανθρακώματος. Αναφορικά με τα εμποτισμένα βιοεξανθρακώματα, η απόδοση υπολογίστηκε αφαιρώντας το βάρος του εκάστοτε αντιδραστηρίου από το βάρος του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις, η τέφρα συμπεριλαμβάνεται στο ποσοστό απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα.

Προς συντομία, τα σκέτα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από το φλοιό ρυζιού θα αναφέρονται ως BC-RH (Biochar-Rice Husk), ενώ τα εμποτισμένα με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  σε αναλογία 0.5 και 1 θα αναφέρονται ως BC-RH-K(0,5), BC-RH-K(1), BC-RH-P(0,5) και BC-RH-P(1), αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες ονομασίες για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη (Sewage Sludge) και από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων (Solid Wastes) θα είναι οι εξής: BC-SS, BC-SS-K(0,5), BC-SS-K(1), BC-SS-P(0,5), BC-SS-P(1), BC-SW, BC-SW-K(0,5), BC-SW-K(1), BC-SW-P(0,5) και BC-SW-P(1).

Τα πειράματα παραγωγής που πραγματοποιήθηκαν, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του εμποτισμού των υλικών και των συνθηκών πυρόλυσης στην απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 2.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα πειράματα παραγωγής πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις.



Σχήμα 2.1. Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων.

### 2.3. Μελέτη έκπλυσης βαρέων μετάλλων βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης

Προκειμένου να εκτιμηθεί η πιθανή έκπλυση στο έδαφος των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη, εφαρμόστηκε ένα πρότυπο τεστ έκπλυσης (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP) (EPA Method 1311). Το τεστ αυτό εφαρμόστηκε για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης που έδωσαν τη μεγαλύτερη τιμή απόδοσης στα πειράματα παραγωγής (ένα μη εμποτισμένο, ένα εμποτισμένο με  $K_2CO_3$  και ένα εμποτισμένο με  $H_3PO_4$ ), αλλά και για τα ίδιο το δείγμα της λυματολάσπης. Η μέθοδος αυτή έχει αναπτυχθεί για την προσομοίωση της έκπλυσης τόσο οργανικών όσο και ανόργανων συστατικών, και την εκτίμηση της πιθανής μεταφοράς ρύπων σε υδατικά μέσα. Σύμφωνα με την TCLP μέθοδο, παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα οξικού οξέος ( $CH_3CH_2OOH$ ) με pH  $4,93 \pm 0,05$  (ρύθμιση pH με προσθήκη 1N NaOH) και  $2,88 \pm 0,05$ , αντίστοιχα. Η επιλογή του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση των δειγμάτων έγινε ως εξής: 5 g του δείγματος και 96,5 mL απιονισμένου νερού τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη και αναδεύτηκαν για 5 λεπτά. Έπειτα καταγράφηκε η ένδειξη της τιμής του pH. Αν αυτή ήταν  $<5,0$  τότε για την εκχύλιση χρησιμοποιούνταν το διάλυμα με pH  $4,93 \pm 0,05$ . Αν το pH ήταν  $>5,0$  τότε στην κωνική φιάλη προσθέτονταν 3,5 mL HCL 1N. Ακολουθούσε πολφοποίηση και θέρμανση στους  $50^\circ C$  για 10 λεπτά. Αφού το διάλυμα κρύωνε, καταγραφόταν η τιμή του pH και αν αυτή ήταν ακόμα  $<5,0$ , χρησιμοποιούνταν το διάλυμα εκχύλισης με pH  $4,93 \pm 0,05$ , ειδάλλως (για pH  $>5,0$ ) χρησιμοποιούνταν το διάλυμα με pH  $2,88 \pm 0,05$ .

Έπειτα από την επιλογή του κατάλληλου διαλύματος εκχύλισης, 10 g ξηρού δείγματος τοποθετήθηκαν σε δοχείο στο οποίο προστέθηκε το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης με αναλογία υγρό προς στερεό ίση με 20. Το δοχείο τοποθετήθηκε, προς ανάδευση, σε τράπεζα ανάδευσης στις  $30 \pm 2$  rpm για  $18 \pm 2$  h. Έπειτα από την παρέλευση του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, τα δείγματα διαχωρίστηκαν στη στερεή και στην υγρή τους φάση, με χρήση φίλτρων Whatman (GF/C 47 mm) και αντλία κενού.

Προκειμένου να είναι εφικτός ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων των διηθημάτων, προηγήθηκε η χώνευσή τους με οξέα ( $HNO_3$  και HCL), όπως ακριβώς περιγράφεται στο



εγχειρίδιο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο μέχρι περαιτέρω χρήση.

Εκτός από τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων, τα διηθήματα των εμποτισμένων με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  δειγμάτων αναλύθηκαν περαιτέρω προκειμένου να διαπιστωθεί η πιθανή έκπλυση των χημικών μέσων που εμπεριέχουν. Σκοπός αυτού του προσδιορισμού ήταν η αποτίμηση του πιθανού περιβαλλοντικού κινδύνου από την εφαρμογή των εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, αλλά και η μελέτη της διαλυτότητας και κατ’ επέκταση της πιθανής διαθεσιμότητας των θρεπτικών αυτών συστατικών (K και P) στα φυτά. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά στο  $K_2CO_3$  προσδιορίστηκε, η ποσότητα K που εκπλύεται, ενώ στην περίπτωση του  $H_3PO_4$  προσδιορίστηκε η ποσότητα των φωσφορικών ιόντων ( $PO_4^{3-}$ ).

## 2.4. Μελέτη απομάκρυνσης $As^{5+}$ , $Cr^{3+}$ και $Cr^{6+}$ από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος

Τα βιοεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά ήταν τα μη εμποτισμένα βιοεξανθρακώματα που είχαν τη μεγαλύτερη απόδοση στα πειράματα παραγωγής. Ο λόγος αυτής της επιλογής ήταν ότι σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας η δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων βιοεξανθρακωμάτων είναι, από οικονομικής πλευράς, μείζονος σημασίας. Στο σύνολο, τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν ήταν τέσσερα, καθώς εκτός από τα βιοεξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού, λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων, χρησιμοποιήθηκε και αμμώδης έδαφος. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα ήταν διαλείποντος έργου κινητικής, προσρόφησης και εκρόφησης. Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν, αρχικά, τρία στοκ διαλύματα:

- Διάλυμα 1000 mg/L  $As^{5+}$ , με αραιώση  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  (Fluka, >98,5%) σε απιονισμένο νερό.
- Διάλυμα 100 mg/L  $Cr^{3+}$ , με αραιώση  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Sigma Aldrich, >99%) σε απιονισμένο νερό.
- Διάλυμα 100 mg/L  $Cr^{6+}$ , με αραιώση  $K_2CrO_4$  (Merck, >99,5%) σε απιονισμένο νερό.

Τα διαλύματα αυτά, ανάλογα με τις απαιτήσεις των εκάστοτε πειραμάτων, αραιώνονταν περαιτέρω με απιονισμένο νερό, προκειμένου να παραληφθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά τα πειράματα της κινητικής, της προσρόφησης και της εκρόφησης, ενώ στο Σχήμα 2.2 επιχειρείται μία συνοπτική περιγραφή αυτών.

### 2.4.1. Κινητική της προσρόφησης

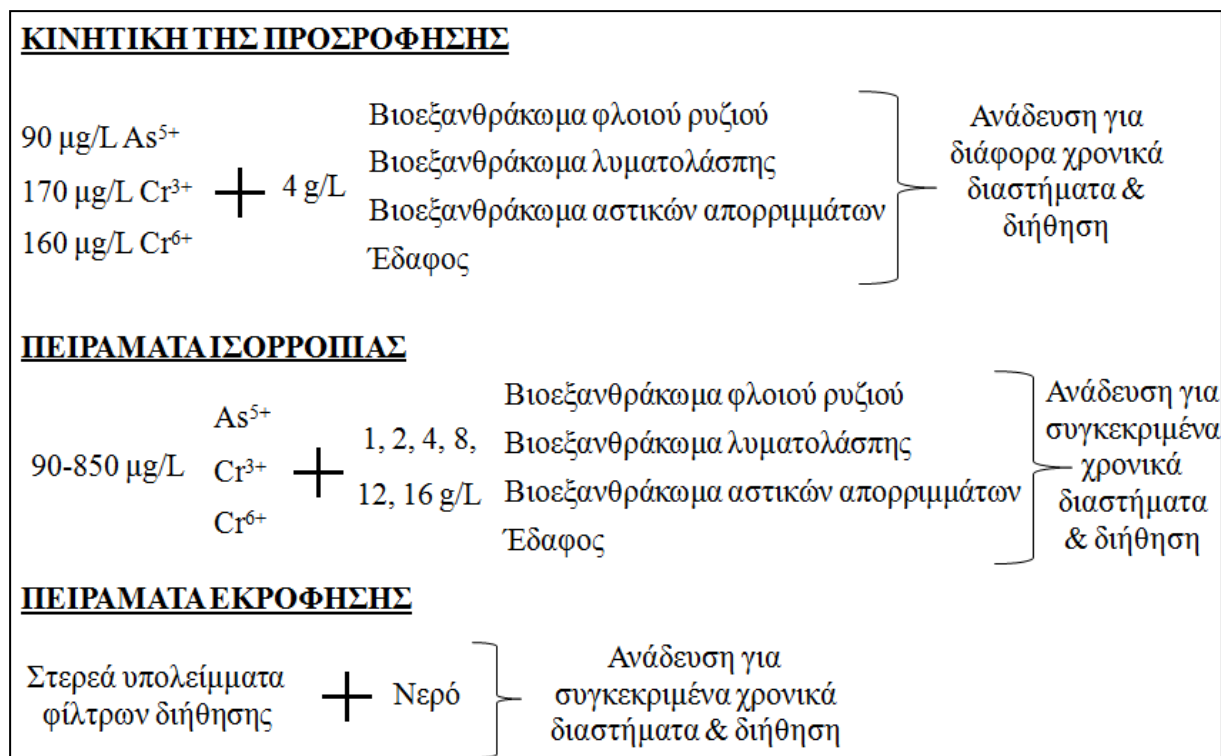
Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης έγινε με σκοπό τον προσδιορισμό του χρονικού διαστήματος που απαιτείται προκειμένου να επέλθει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, καθώς η πληροφορία αυτή είναι απαραίτητη για τη μετέπειτα διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης σε ισορροπία. Για τις ανάγκες των πειραμάτων κινητικής, οι

αρχικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ήταν 90  $\mu\text{g/L}$   $\text{As}^{5+}$ , 170  $\mu\text{g/L}$   $\text{Cr}^{3+}$  και 160  $\mu\text{g/L}$   $\text{Cr}^{6+}$ . Αξίζει να σημειωθεί πως η επιλογή των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων έγινε έτσι ώστε να είναι λίγο υψηλότερες από τα όρια που θέτει η EPA (US EPA, 2009) και η ΕΕ (Council Directive 98/83/EC, 1998) για το πόσιμο νερό. Τα όρια που τίθενται είναι 10  $\mu\text{g/L}$  για το As, και από τους δύο κανονισμούς, και 100  $\mu\text{g/L}$  και 50  $\mu\text{g/L}$  για το ολικό Cr από την EPA και την ΕΕ, αντίστοιχα.

Η διαδικασία των πειραμάτων κινητικής είχε ως εξής: 150 mL του εκάστοτε διαλύματος (προσροφήματος) προστέθηκαν σε κωνική φιάλη που εμπεριείχε 4 g/L προσροφητή (ένα από τα τρία βιοεξανθρακώματα ή χώμα). Έπειτα γινόταν καταγραφή της τιμής του pH του μίγματος και εν συνεχεία ανάδευση του μίγματος σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Για την περίπτωση του  $\text{As}^{5+}$  τα χρονικά διαστήματα ήταν 0,5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48 και 72 h, για την περίπτωση του  $\text{Cr}^{3+}$  ήταν 0,25, 0,5, 1, 2, 3 και 6 h, ενώ για την περίπτωση του  $\text{Cr}^{6+}$  ήταν 6, 12, 48, 72 και 96 h. Έπειτα από τη διέλευση του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος, καταγραφόταν η νέα τιμή pH, το δείγμα διηθούνταν αμέσως με φίλτρα Whatman (GF/C 47 mm) σε αντλία κενού, στη συνέχεια με φίλτρα σύριγγας (0,45  $\mu\text{m}$ ) και τέλος αποθηκεύονταν οξιτισμένο (χρήση πυκνού  $\text{HNO}_3$  έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 και έτσι να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις) στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα. Η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε από τα υλικά, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση.

#### 2.4.2. Πειράματα προσρόφησης (ισορροπίας)

Τα πειράματα της προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν για διάφορες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (90-850  $\mu\text{g/L}$ ), καθώς επίσης και για διάφορες δόσεις προσροφητών (1, 2, 4, 8, 12 και 16 g/L). Πραγματοποιήθηκε ανάμιξη 150 mL του εκάστοτε διαλύματος με καθένα από τα προσροφητικά υλικά (τρία βιοεξανθρακώματα και έδαφος) και ανάδευση σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) και για τα χρονικά διαστήματα που είχαν ήδη καθοριστεί από τα πειράματα της κινητικής, έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία. Μετά τη διέλευση των συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων, τα σωματίδια των προσροφητών διαχωρίστηκαν μέσω διήθησης όπως ακριβώς περιγράφηκε παραπάνω. Εν συνεχεία, τα διηθήματα οξινίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο, μέχρι να λάβει χώρα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων που έχει μείνει στην υγρή φάση. Η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε από τα υλικά, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση. Αξίζει να σημειωθεί πως οι τιμές των pH των μιγμάτων καταγράφονταν αμέσως πριν και αμέσως μετά τη διαδικασία της προσρόφησης, προκειμένου να επισημανθεί πιθανή απότομη μεταβολή που θα μπορούσε, εν μέρει, να εξηγήσει τον μηχανισμό απομάκρυνσης των μετάλλων από τα προσροφητικά υλικά.



Σχήμα 2.2. Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων κινητικής, προσρόφησης και εκρόφησης.

#### 2.4.3. Πειράματα εκρόφησης

Το στερεό υπόλειμμα που κατακρατήθηκε στα φίλτρα Whatman (GF/C 47 mm) στα πειράματα προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα εκρόφησης. Συγκεκριμένα, τα φίλτρα τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες που περιείχαν 150 mL απιονισμένου νερού και εν συνεχεία το μίγμα αναδεύτηκε σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~20°C). Σχετικά με τον χρόνο ανάδευσης, έγινε η παραδοχή ότι ο χρόνος που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία στην εκρόφηση, ισούται με το χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας στην προσρόφηση. Έτσι, μετά τη διέλευση του απαραίτητου χρόνου, τα δείγματα διηθούνταν, όπως περιγράφηκε παραπάνω, τοποθετούνταν οξινισμένα στο ψυγείο, μέχρι περαιτέρω χρήση. Και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, οι τιμές των pH των δειγμάτων καταγράφονταν αμέσως πριν και μετά τη διαδικασία της εκρόφησης.

#### 2.4.3. Μελέτη οξείδωσης-αναγωγής των Cr<sup>6+</sup>/Cr<sup>3+</sup>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (παράγραφος 1.2.1) ένας από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης του Cr<sup>6+</sup>, με χρήση βιοεξανθρακωμάτων σε ρυπασμένα νερά, είναι η αναγωγή του σε Cr<sup>3+</sup>. Σε γενικές γραμμές, το Cr<sup>6+</sup> δύναται να αναχθεί σε Cr<sup>3+</sup> υπό συνθήκες χαμηλού pH, ενώ το Cr<sup>3+</sup> μπορεί να οξειδωθεί σε Cr<sup>6+</sup> υπό αλκαλικές συνθήκες. Δεδομένου ότι η ατομική απορρόφηση μετράει τη συνολική ποσότητα Cr σε ένα διάλυμα, χωρίς να ξεχωρίζει την τρισθενή και την εξασθενή του μορφή, κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της πιθανής οξειδωαναγωγής των Cr<sup>6+</sup> και Cr<sup>3+</sup>. Καθένα από τα βιοεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης, αλλά και το έδαφος, αναμίχθηκαν, σε συγκέντρωση 4 g/L, με διάλυμα 200

μg/L  $\text{Cr}^{3+}$  και 200 μg/L  $\text{Cr}^{6+}$ , χωριστά, για 20 h. Μετέπειτα, διαχωρίστηκε η υγρή από τη στερεή φάση, με φίλτρα Whatman (GF/C 47 mm) σε αντλία κενού και φίλτρα σύριγγας (0,45 μm), και τα διηθήματα αναλύθηκαν περαιτέρω με το Chromate Cell Test (Merck, cat no. 114552). Το συγκεκριμένο τεστ πρόκειται για μια φωτομετρική μέθοδο που μετράει τη συγκέντρωση του  $\text{Cr}^{6+}$  και του ολικού Cr σε δείγματα. Η συγκέντρωση του  $\text{Cr}^{3+}$  υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ ολικού και εξασθενούς Cr.

## 2.5. Παραγωγή τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων και μελέτη απομάκρυνσης $\text{As}^{5+}$ και $\text{Cr}^{6+}$

### 2.5.1. Τροποποίηση βιομαζών

Οι βιομάζες, οι οποίες υπέστησαν τροποποίηση, προκειμένου να βελτιωθεί η προσροφητική τους ικανότητα έναντι των ανιοντικών βαρέων μετάλλων ( $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$ ), ήταν ο φλοιός ρυζιού και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων. Τα χημικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τον εμποτισμό ήταν το ασβέστιο (Ca) και ο σίδηρος (Fe). Η επιλογή των συγκεκριμένων στοιχείων έγινε βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης, που είχαν προηγηθεί, αλλά και βάσει των αποτελεσμάτων της XRF ανάλυσης που έδωσε μία σαφή εικόνα της σύστασης της τέφρας των βιομαζών. Πιο συγκεκριμένα, η αποτελεσματικότητα του βιοεξανθρακώματος από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων να προσροφά βαρέα μέταλλα αποδόθηκε, εν μέρει, στην παρουσία υψηλού ποσοστού ασβεστίου στην τέφρα της βιομάζας (49,8% κ.β. CaO). Αντίστοιχα, για την περίπτωση του βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη, η προσροφητική της ικανότητα σχετίστηκε με την παρουσία σιδήρου στην τέφρα του αρχικού υλικού (12,5% κ.β.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Μάλιστα, παρόλο που η τέφρα της λυματολάσπης περιέχει σίδηρο στην τρισθενή του μορφή, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής εξετάστηκε, για λόγους σύγκρισης, η περίπτωση του εμποτισμού με τρισθενή αλλά και με στοιχειακό σίδηρο. Με βάση αυτά τα ευρήματα, έλαβαν χώρα οι εξής τροποποιήσεις των υλικών:

- α) Εμποτισμός φλοιού ρυζιού με την ίδια ποσότητα  $\text{Ca}^{2+}$  που εμπεριέχεται στον οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων (11,4% κ.β.  $\text{Ca}^{2+}$ )
- β) Εμποτισμός φλοιού ρυζιού και οργανικού κλάσματος στερεών απορριμμάτων με  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , χωριστά. Η ποσότητα του σιδήρου ήταν ίση με την ποσότητα του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε, προηγουμένως, για τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού (11,4% κ.β.).
- γ) Εμποτισμός φλοιού ρυζιού και οργανικού κλάσματος στερεών απορριμμάτων με  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , χωριστά. Η ποσότητα του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε για τον εμποτισμό ήταν ίση με την ποσότητα του σιδήρου που εμπεριέχεται στο λυματολάσπη (2,3% κ.β.).

Για λόγους ευκολίας, τα α) και β) θα αναφέρονται ως πρώτο σετ πειραμάτων, ενώ το γ) ως δεύτερο σετ πειραμάτων.

Στο πρώτο σετ πειραμάτων, ο εμποτισμός του φλοιού ρυζιού έγινε με 11,4% κ.β.  $\text{Ca}^{2+}$ . Χρησιμοποιήθηκε CaO με αναλογία 0,16 (μάζα CaO προς ξηρή μάζα φλοιού ρυζιού), το

οποίο διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό. Μετέπειτα, συγκεκριμένη ποσότητα φλοιού ρυζιού βυθίστηκε στο διάλυμα και αφέθηκε προς ανάδευση για 2h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ). Εν συνεχεία, το μίγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους  $103^{\circ}\text{C}$  για 24 h, αφέθηκε να κρυώσει και μετέπειτα αποθηκεύτηκε σε πλαστικά αεροστεγή σκεύη, μέχρι την περαιτέρω χρήση του.

Όπως προαναφέρθηκε, ο εμποτισμός των βιομαζών με σίδηρο έγινε χρησιμοποιώντας τόσο την στοιχειακή, όσο και την τρισθενή μορφή του σε ποσότητα ίση με την ποσότητα ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε για τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού (11,4% κ.β). Για την περίπτωση του στοιχειακού σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε σκόνη  $\text{Fe}^0 < 150 \mu\text{m}$  (Riedel-deHaën), η οποία αναμίχθηκε (χειροκίνητα) με το φλοιό ρυζιού, αλλά και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων με αναλογία 0,114 (λόγος μάζας  $\text{Fe}^0$  προς την ξηρή μάζα της βιομάζας). Τα μίγματα αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή πλαστικά δοχεία. Όσον αφορά στο τρισθενή σίδηρο, ο εμποτισμός των βιομαζών πραγματοποιήθηκε διαλύοντας συγκεκριμένη ποσότητα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, >94%) σε απιονισμένο νερό και εν συνεχεία βυθίζοντας δεδομένη ποσότητα φλοιού ρυζιού ή οργανικού κλάσματος στερεών απορριμμάτων, έτσι ώστε ο λόγος εμποτισμού να είναι ίσος με 0,55 (λόγος μάζας  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  προς ξηρή μάζα βιομάζας). Έπειτα από ανάδευση για 2 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ), τα μίγματα τοποθετήθηκαν προς ξήρανση σε φούρνο στους  $103^{\circ}\text{C}$  για 24 h, αφέθηκαν να κρυώσουν και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά αεροστεγή δοχεία έως ότου ξαναχρησιμοποιηθούν.

Το δεύτερο σετ των πειραμάτων εμποτισμού περιελάμβανε τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού και του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων με  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , αλλά σε αρκετά μικρότερη δόση (ίση με την ποσότητα Fe που περιέχεται στη λυματολάσπη, δηλαδή 2,3% κ.β.) σε σχέση με αυτή του πρώτου σετ. Οι αναλογίες εμποτισμού (μάζα χημικού μέσου προς ξηρή μάζα βιομάζας) ήταν 0,023 και 0,109 για την περίπτωση του  $\text{Fe}^0$  και του  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , αντίστοιχα. Η διαδικασία του εμποτισμού ήταν η ίδια με αυτή του πρώτου σετ πειραμάτων.

### 2.5.2. Παραγωγή τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων

Η πυρόλυση του τροποποιημένου φλοιού ρυζιού και οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων έγινε σε φούρνο πυρόλυσης (Linn High Therm). Προζυγισμένη ποσότητα του εκάστοτε δείγματος τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και μετέπειτα στο φούρνο πυρόλυσης. Η θερμοκρασία πυρόλυσης τέθηκε στους  $300^{\circ}\text{C}$ , ενώ ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο στα 60 min. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης υπήρχε διαρκής παροχή αζώτου, της τάξης των 200 mL/min. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε στους  $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ενώ όταν η θερμοκρασία του φούρνου έφτανε τους  $300^{\circ}\text{C}$ , ο ρυθμός έπεφτε στους  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Έπειτα από τη διέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, τα βιοεξανθρακώματα αφαιρούνταν από το φούρνο, τοποθετούνταν στον ξηραντήρα και αφού πλέον είχαν κρυώσει, ζυγίζονταν και αποθηκεύονταν προς περαιτέρω χρήση.

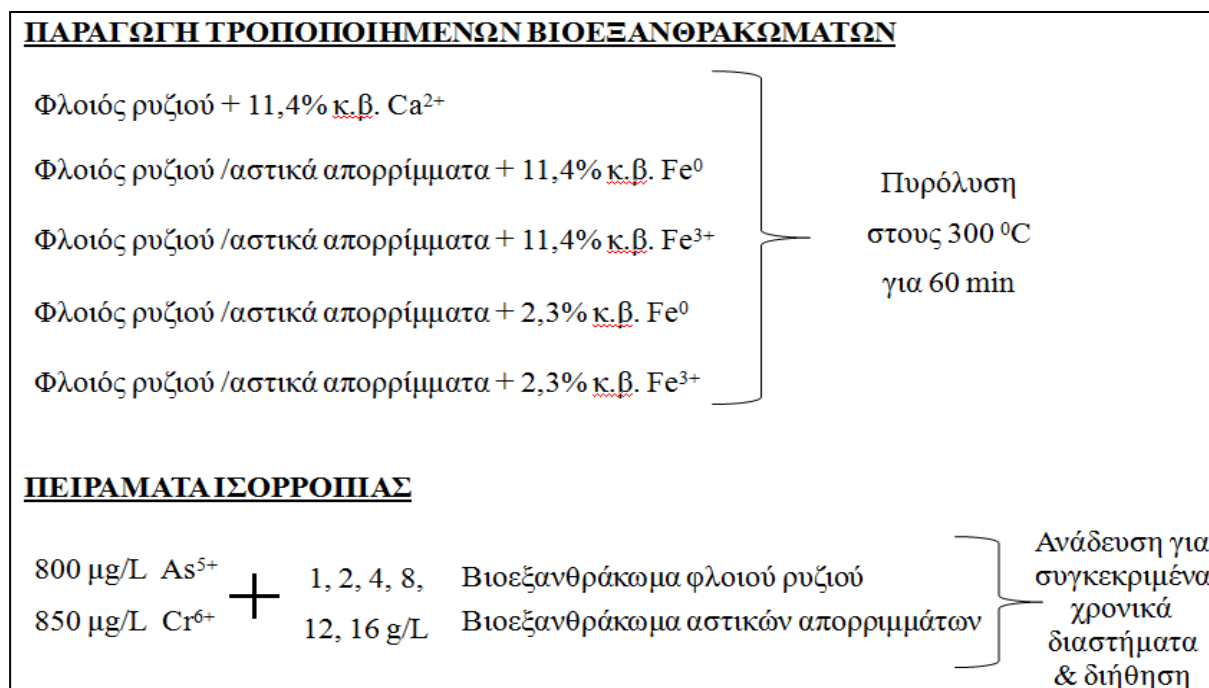
Τα τροποποιημένα με  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$  βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από το φλοιό ρυζιού θα αναφέρονται ως BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$ , BC-RH- $\text{Fe}^0$  και BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες ονομασίες για τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων θα είναι BC-SW- $\text{Fe}^0$  και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ .

2.5.3. Πειράματα προσρόφησης  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$ 

Προκειμένου να μελετηθεί η ικανότητα των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων να απομακρύνουν  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$  από ρυπασμένα νερά, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$  συγκεντρώσεων 800 και 850  $\mu\text{g/L}$ , αντίστοιχα, τα οποία προέκυψαν με αραίωση των στοκ διαλυμάτων  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (βλ. παράγραφος 2.4). Η όλη διαδικασία της προσρόφησης είναι η ίδια με αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.4.2. Οι χρόνοι ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτοί που είχαν ήδη καθοριστεί στα προηγούμενα πειράματα κινητικής (βλ. παράγραφο 2.4.1).

Η τιμή pH καθενός από τα 108 διαλύματα-μίγματα που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες αυτών των πειραμάτων καταγράφονταν ακριβώς πριν και αμέσως μετά την διεργασία της προσρόφησης, έτσι ώστε να σημειώνονται πιθανές διακυμάνσεις. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σετ πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι ο εμποτισμός των υλικών με  $\text{Fe}^{3+}$  έριχνε σε πολύ χαμηλά επίπεδα τις τιμές των pH των διαλυμάτων τους με  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{pH} \sim 2$ ), λόγω της όξινης φύσης του  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Δεδομένου ότι το γεγονός αυτό δύναται να επηρεάσει σημαντικά την προσρόφηση των μετάλλων, στο δεύτερο σετ πειραμάτων οι τιμές pH των πολύ όξινων διαλυμάτων προσαρμόστηκαν σε επιθυμητά επίπεδα ( $\text{pH} \sim 7$ ) με τη χρήση 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ .

Στο Σχήμα 2.3, παρουσιάζεται μία συγκεντρωτική περιγραφή των πειραμάτων παραγωγής τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων και προσρόφησης  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$ .



Σχήμα 2.3. Συγκεντρωτική περιγραφή πειραμάτων παραγωγής τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων και προσρόφησης  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$ .

#### 2.5.4. Προσδιορισμός ποσότητας Fe που εκπλύεται

Τα διηθήματα των πειραμάτων προσρόφησης αναλύθηκαν περαιτέρω προκειμένου να προσδιοριστεί η πιθανή έκλυση Fe από τα βιοεξανθρακώματα που είχαν τροποποιηθεί με  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 2.6. Αναλυτικές Μέθοδοι

### 2.6.1. Χαρακτηρισμός υλικών και βιοεξανθρακωμάτων

Ο χαρακτηρισμός των τριών βιομαζών περιελάμβανε τον προσδιορισμό των φυσικών χαρακτηριστικών τους (υγρασία, τέφρα, πτητική ύλη και σταθερός άνθρακας), καθώς επίσης και ανάλυση της σύστασης της τέφρας τους. Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκαν τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα της λυματολάσπης. Όσον αφορά στο έδαφος, δεδομένου ότι ο χαρακτηρισμός του είχε ήδη πραγματοποιηθεί από προηγούμενους ερευνητές, η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε αφορούσε στα συστατικά της τέφρας του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

**Υγρασία (Moisture):** Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας των βιομαζών έγινε βάσει της μεθόδου ASTM D2216-98. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, προζυγισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης στους  $110^\circ\text{C}$ , μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους. Το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία}(\%) = \left( \frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

όπου  $W_1$  είναι το βάρος (g) του αρχικού δείγματος, πριν την ξήρανση (as received) και  $W_2$  το βάρος (g) επί ξηρού του δείγματος, μετά την ξήρανσή του.

**Τέφρα (Ash):** Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης τέφρας των πρώτων υλών έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM E1534-93. 2g ξηρού δείγματος τοποθετούνται στο φούρνο στους  $580-600^\circ\text{C}$ . Έπειτα αφήνονται να κρυώσουν στον ξηραντήρα και ζυγίζονται. Η θέρμανση στην ίδια θερμοκρασία επαναλαμβάνεται για περιόδους 30 λεπτών, μέχρι το δείγμα (τέφρα) να αποκτήσει σταθερό βάρος. Το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Τέφρα}(\%) = \left( \frac{W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

όπου  $W_1$  είναι το βάρος (g) επί ξηρού του αρχικού δείγματος και  $W_2$  το βάρος (g) της τέφρας.

**Πτητική ύλη (Volatile Matter):** Το ποσοστό της περιεχόμενης πτητικής ύλης των βιομαζών έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο εγχειρίδιο 'Standard Methods for the

Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται στο φούρνο στους  $500 \pm 50^\circ\text{C}$  για 1 ώρα, έπειτα αφήνεται να κρυώσει στον ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η θέρμανση στην ίδια θερμοκρασία επαναλαμβάνεται για 30 λεπτά, έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος του δείγματος. Το ποσοστό της πτητικής ύλης προκύπτει ως εξής:

$$\text{Πτητική ύλη(\%)} = \left( \frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

όπου  $W_1$  είναι το βάρος (g) επί ξηρού του αρχικού δείγματος και  $W_2$  το βάρος (g) του δείγματος μετά την καύση.

**Σταθερός άνθρακας (Fixed Carbon):** Το ποσοστό του περιεχόμενου σταθερού άνθρακα (επί ξηρού) υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Σταθερός άνθρακας(\%)} = 100 - [\text{Τέφρα(\%)} + \text{Πτητική ύλη(\%)}] \quad (2.5)$$

**Βαρέα μέταλλα λυματολάσπης:** Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στη λυματολάσπη, πραγματοποιήθηκε αρχικά χώνευση του υλικού, με χρήση πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) και θέρμανση με μικροκύματα, όπως ακριβώς περιγράφεται στη μέθοδο EPA 3015A. Εν συνεχεία, προσδιορίστηκε στην ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη (Analytik Jena, AAS6 Vario), η περιεκτικότητα του χωνευμένου δείγματος σε Cd, Cu, Ni, Pb, Cr και As.

**Σύσταση τέφρας:** Ο προσδιορισμός των ανόργανων συστατικών της τέφρας τόσο των τριών βιομαζών, όσο και του εδάφους, έγινε με τη μέθοδο Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDS-XRF) και τη χρήση του οργάνου Bruker S2 Ranger XRF. Προηγήθηκε ξήρανση των υλικών στους  $103^\circ\text{C}$ , άλεσμα σε μύλο και πέρασμα από κόσκινο 75  $\mu\text{m}$  (Παπαδάκης, 2014).

**Ειδική επιφάνεια:** Για ορισμένα βιοεξανθρακώματα έλαβε χώρα προσδιορισμός της ειδικής τους επιφάνειας. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η BET (Brunauer-Emmet-Teller) και τα δεδομένα απομάκρυνσης αζώτου πάρθηκαν από σχετικά όργανα (NOVA 2200, Thermo Scientific Surfer gas sorption analyzer).

#### 2.6.2. Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση των τιμών pH γίνεται με pHμετρο Crison 2002.



### 2.6.3. Προσδιορισμός ποσότητας K

Ο προσδιορισμός της ποσότητας του K που εκπλύεται κατά την διάρκεια των τεστ έκπλυσης TCLP, έγινε με τη χρήση του Potassium Cell Test της Merck. Ο προσδιορισμός περιελάμβανε την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (βλ. Παράρτημα) για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων K, μέσω μετρήσεων σε φωτόμετρο θολερότητας (Turbidity Meter, Lovibond).

### 2.6.4. Προσδιορισμός $\text{PO}_4^{3-}$

Ο προσδιορισμός της ποσότητας του P που εκπλύεται κατά την διάρκεια των τεστ έκπλυσης TCLP, έγινε με τη μέθοδο Molybdenium blue. Η διαδικασία περιελάμβανε την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (βλ. Παράρτημα) από διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων  $\text{PO}_4^{3-}$  και μετέπειτα μέτρηση αυτών σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού (UV-1202, Shimadzu) σε μήκος κύματος 885 nm.

### 2.6.5. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων

Η συγκέντρωση των Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, As και Fe μετρήθηκε στην ατομική απορρόφηση (Analytik Jena, AAS6 Vario). Για όλα τα βαρέα μέταλλα χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος γραφίτη (GFAA), με εξαίρεση το Fe που, λόγω υψηλών συγκεντρώσεων, ο προσδιορισμός έλαβε χώρα με φλόγα (AAS). Σε πρώτη φάση γινόταν χρήση πρότυπων διαλυμάτων για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης και τον προσδιορισμό των ορίων ανίχνευσης για καθένα από τα μέταλλα (βλ. Παράρτημα). Ο προσδιορισμός της τιμής απορρόφησης για καθένα από τα δείγματα γινόταν είτε απευθείας είτε με προηγούμενη αραίωσή τους με χρήση οξινομένου, με πυκνό (65%) διάλυμα  $\text{HNO}_3$ , αποσταγμένου νερού. Η μέτρηση της τιμής απορρόφησης για κάθε δείγμα γινόταν δύο φορές και η τελική τιμή προέκυπτε ως ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Δεδομένου ότι στα πλαίσια των πειραμάτων κατασκευάστηκαν εκατοντάδες καμπύλες βαθμονόμησης, αυτές που παρουσιάζονται στο Παράρτημα, είναι οι πιο αντιπροσωπευτικές. Τα όρια ανίχνευσης για τα Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, As και Fe ήταν 1,25, 2,5, 2, 4, 5, 5, και 25  $\mu\text{g/L}$ , αντίστοιχα.

# Κεφάλαιο 3

## Αποτελέσματα

### 3.1. Χαρακτηρισμός υλικών

Οι φυσικές ιδιότητες του φλοιού ρυζιού, της λυματολάσπης και του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Το υλικό με το υψηλότερο ποσοστό τέφρας και σταθερού άνθρακα ήταν το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων (32 και 2,2% κ.β. επί ξηρού, αντίστοιχα), ενώ ο φλοιός ρυζιού περιείχε το υψηλότερο ποσοστό πτητικής ύλης (81,6% κ.β. επί ξηρού).

Πίνακας 3.1. Φυσικές ιδιότητες των τριών βιομαζών.

Βιομάζα	Υγρασία (%) <sup>α</sup>	Τέφρα (%) <sup>β</sup>	Πτητική Ύλη (%) <sup>β</sup>	Σταθερός άνθρακας (%) <sup>β,γ</sup>
Φλοιός ρυζιού	10,1	17,4	81,6	1,0
Λυματολάσπη	84,5	25,9	73,7	0,4
Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων	58,3	32,0	65,8	2,2

<sup>α</sup> Όπως παραλήφθηκε (as received).

<sup>β</sup> Επί ξηρού.

<sup>γ</sup> Προκύπτει από τη διαφορά των υπολοίπων.

Πίνακας 3.2. Χαρακτηρισμός τέφρας τριών βιομαζών και εδάφους.

Υλικό	Na <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
Φλοιός ρυζιού	2,16	0,39	1,13	0,27	0,00	0,09	0,09	1,31	81,33	0,38
Λυματολάσπη	17,09	7,63	1,23	17,36	0,30	0,03	12,53	5,27	18,93	13,92
Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων	6,54	4,19	3,03	49,83	0,26	0,04	1,53	0,00	17,66	0,00
Έδαφος	1,91	0,93	0,64	0,34	0,33	0,03	1,39	5,06	74,25	0,11

Πίνακας 3.3. Συγκέντρωση (mg/g) θρεπτικών συστατικών τριών βιομαζών.

Υλικό	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Al	P
Φλοιός ρυζιού	2,8	0,4	0,7	0,3	0,1	0,1	1,2	0,3
Λυματολάσπη	32,8	11,9	1,1	32,1	0,1	22,7	7,2	15,7
Οργανικό κλάσμα στερεών απορριμμάτων	15,5	8,1	3,3	114,0	0,1	3,4	0,0	0,0

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της τέφρας των τριών βιομαζών αλλά και του εδάφους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών και του ποσοστού της τέφρας, υπολογίστηκε η συγκέντρωση ορισμένων θρεπτικών συστατικών των τριών βιομαζών (Πίνακας 3.3). Όσον αφορά στο φλοιό ρυζιού, το κυρίαρχο συστατικό της τέφρας του βρέθηκε να είναι το πυρίτιο (Si), ενώ η περιεκτικότητά του σε θρεπτικά συστατικά ήταν ιδιαίτερα χαμηλή. Η υψηλή περιεκτικότητα του φλοιού ρυζιού σε Si, το οποίο από χημικής άποψης είναι αδρανές, το καθιστά μία ιδιαίτερα χρήσιμη πρώτη ύλη με ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών που αφορούν στην παραγωγή υλικών που απορροφούν υγρασία (silica gel) (Kamath and Proctor, 1998), στην οδοντιατρική (Zulkifli et al., 2012) και στην τσιμεντοβιομηχανία (Antiohos et al., 2014). Σχετικά με τη λυματολάσπη, αυτή βρέθηκε ότι εμπεριέχει Na και Ca περί τα 32 mg/g, ενώ αξιοσημείωτη βρέθηκε και η περιεκτικότητά της σε Fe και P (συγκέντρωση Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στην τέφρα της ίση με 12,53 και 13,92%, αντίστοιχα). Υψηλά ποσοστά Fe και P στην τέφρα της λυματολάσπης έχουν καταγραφεί και από άλλους ερευνητές (Shao et al., 2008). Τέλος, το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων περιείχε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις Ca, με το ποσοστό CaO στην τέφρα τους να πλησίαζε περίπου το 50%.

Πέρα από τις φυσικές ιδιότητες και τη σύσταση της τέφρας των υλικών, στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των υλικών προσδιορίστηκαν και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων της λυματολάσπης. Τα αποτελέσματα, καθώς και σύγκριση αυτών με αντίστοιχα της διεθνούς βιβλιογραφίας και με τα όρια που θέτει η EPA (US EPA, 1993) για εφαρμογές στο έδαφος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Η υψηλή συγκέντρωση ορισμένων βαρέων μετάλλων

Πίνακας 3.4. Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων λυματολάσπης.

Αναφορά	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/kg)					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	As
Παρούσα διατριβή	0,8	176,5	22,9	91,2	23,9	BDL <sup>a</sup>
Hwang et al., 2007	2,0	25,1	-	34,8	25,2	-
Hossain et al., 2009	0,91	370	34	35	79	3,4
Lu et al., 2012	2,8	445	76,5	107	165	-
Hossain et al., 2011	2,1	810	70	86,5	81	BDL
Όρια US EPA, 1993	85	4300	420	840	3000	75

<sup>a</sup> BLD: Below Detection Limit (κάτω από το όριο ανίχνευσης).

οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων, περίπου το 50-80% των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα λύματα περνούν στη λυματολάσπη (Lester et al., 1983). Σε γενικές γραμμές, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων της λυματολάσπης δεν βρέθηκε ιδιαίτερα υψηλή και δεν ξεπερνούσε τα όρια που θέτει η EPA. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του As βρέθηκε να είναι χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης της ατομικής απορρόφησης και η συγκέντρωση του Cd ίση με 0,8 mg/kg, ενώ τα όρια που θέτει η EPA είναι 75 και 85 mg/kg, αντίστοιχα. Μάλιστα, τα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας που παρατίθενται στον Πίνακα 3.4, με εξαίρεση τον Cu και το Cr, των οποίων η συγκέντρωση βρέθηκε να είναι αρκετά πιο χαμηλή. Για παράδειγμα, οι Lu et al. (2012) αναφέρουν συγκέντρωση Cr ίση με 165 mg/kg, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση στην παρούσα εργασία βρέθηκε ίση με 23,9 mg/kg. Για τις περιπτώσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 3.4, η λυματολάσπη προήλθε από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, χωρίς όμως (για τις περισσότερες περιπτώσεις) να αποκλείεται η περίπτωση παρουσίας βιομηχανικών λυμάτων. Ωστόσο, η λυματολάσπη που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της διατριβής προήλθε αυστηρά από οικιακά λύματα, καθώς είναι γνωστό πως δεν υπάρχουν βιομηχανίες, οι οποίες να διαθέτουν τα λύματά τους στην ΕΕΛ Χανίων. Επίσης, ο δήμος Χανίων διαθέτει χωριστικό αποχετευτικό δίκτυο και έτσι διάφορα ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα που είναι πιθανό να ξεπλένονται με τη βροχή, δεν μεταφέρονται με τα όμβρια στην ΕΕΛ.

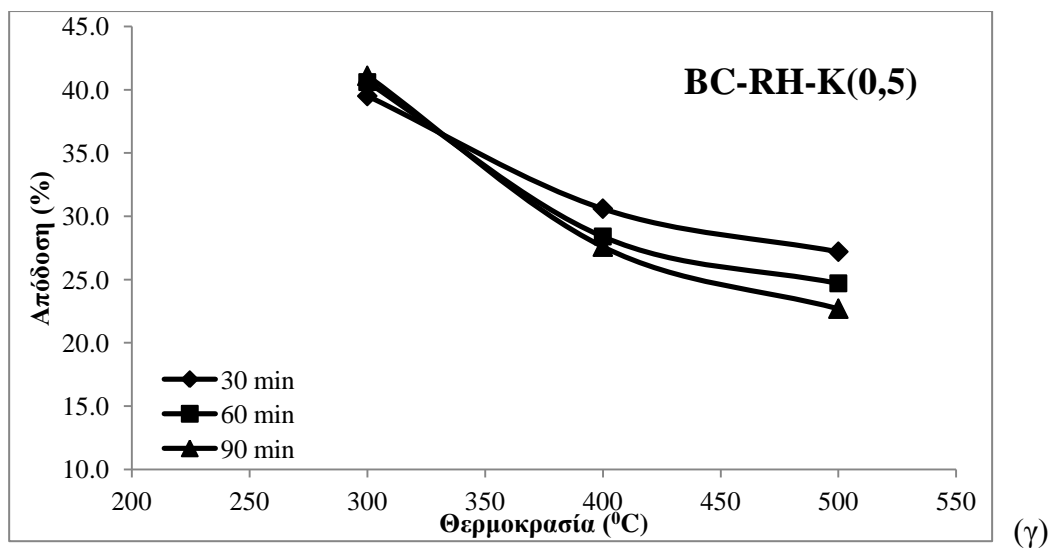
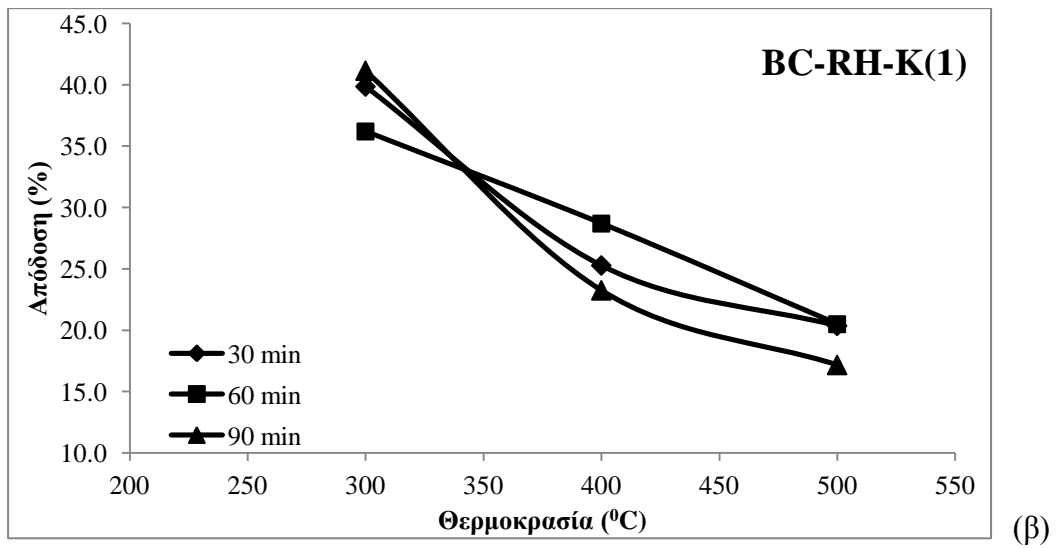
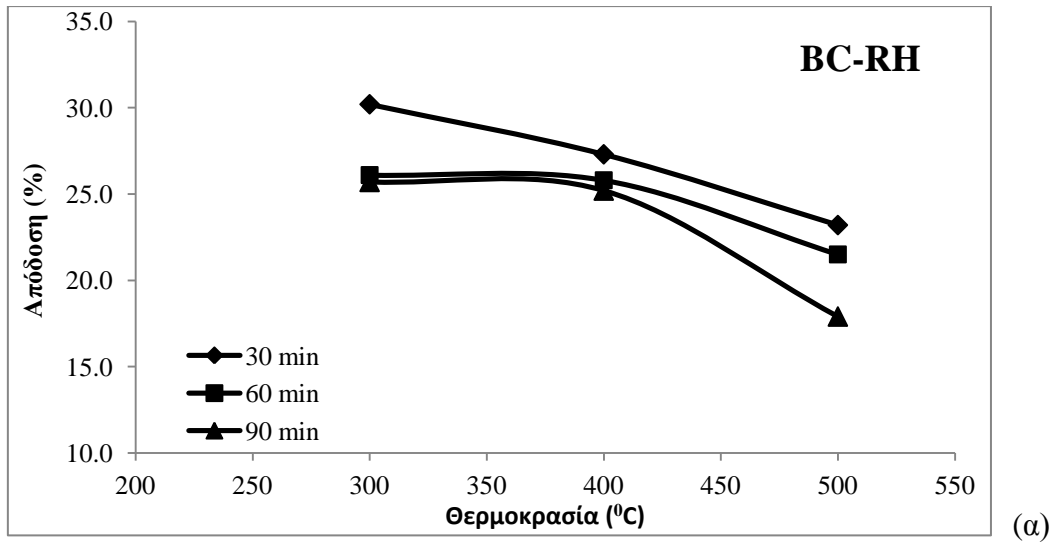
### 3.2. Επίδραση εμποτισμού υλικών και συνθηκών πυρόλυσης στην παραγωγή του βιοεξανθρακώματος

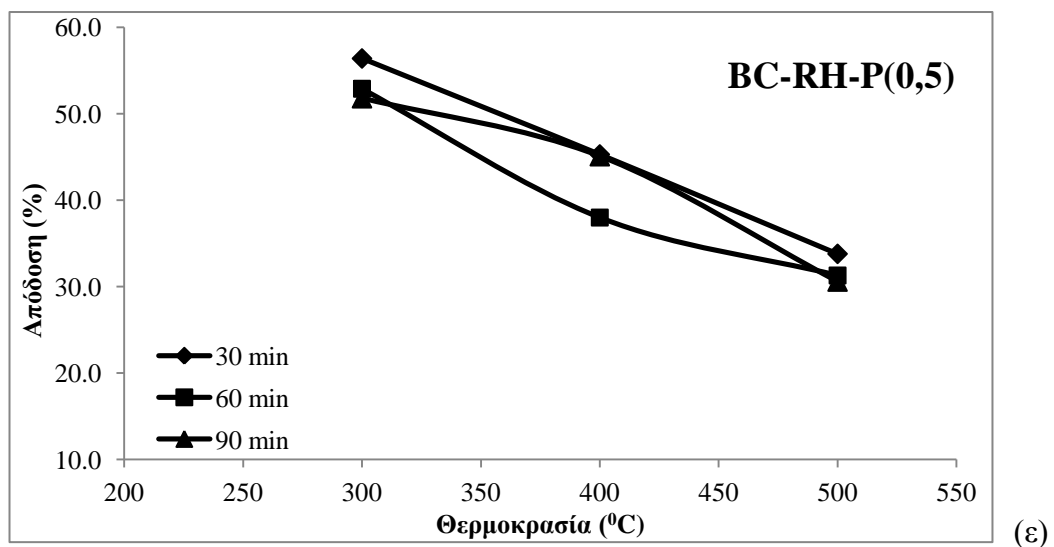
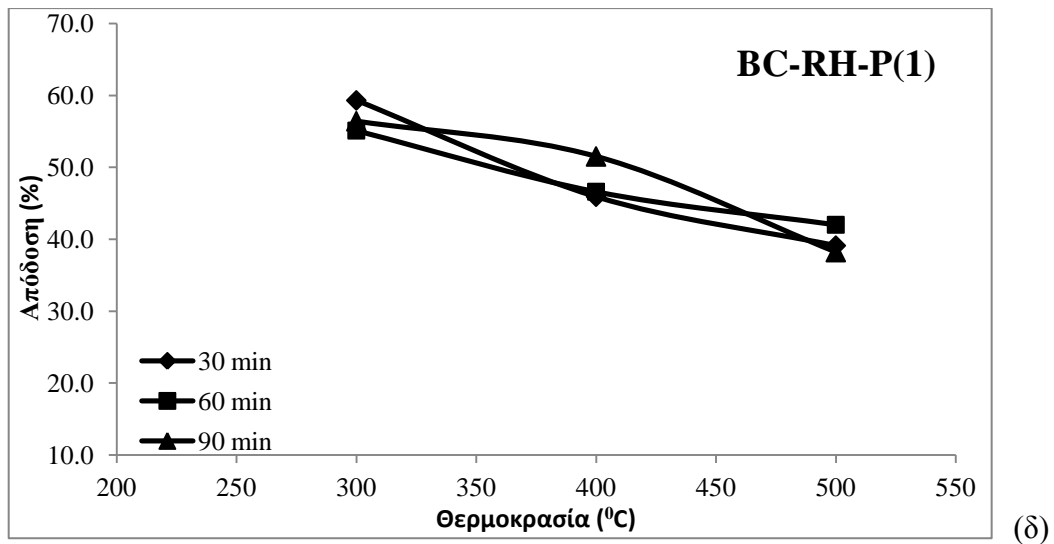
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 2.2, υπολογίστηκε η απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα για διάφορες αναλογίες εμποτισμού χημικών μέσων, θερμοκρασίες πυρόλυσης και χρόνους παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης.

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το φλοιό ρυζιού. Όσον αφορά στο χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης, η επίδρασή του στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού ήταν σχεδόν αμελητέα, καθώς δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις μεταξύ των 30, 60 και 90 min και οι καμπύλες στα επιμέρους γραφήματα ήταν πολύ κοντά (σε ορισμένα σημεία επικαλύπτονταν). Για παράδειγμα, για θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C, η απόδοση σε BC-RH ήταν 30,2% της αρχικής ξηρής βιομάζας για χρόνο παραμονής 30 min, 26,1% για χρόνο παραμονής 60 min και 25,7% για χρόνο παραμονής 90 min. Αυτό σημαίνει ότι είναι πολύ πιθανό οι αντιδράσεις της πυρόλυσης να ολοκληρώνονται μέσα στα πρώτα 30 min και κατ' επέκταση δεν απαιτείται πυρόλυση των δειγμάτων για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Η αμελητέα επίδραση του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Wu et al., 2012; Peng et al., 2011).

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.1, για όλες τις κατηγορίες βιοεξανθρακωμάτων από φλοιό ρυζιού, όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειώνεται. Για παράδειγμα, όσον αφορά στο δείγμα BC-RH-K(1) και για χρόνο παραμονής 30 min, η απόδοση της πυρόλυσης ήταν 39,9% στους 300°C, ενώ μειώθηκε σε 25,3 και 20,4%, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 400 και 500°C, αντίστοιχα. Επίσης, για το BC-RH-P(0,5) και για χρόνο παραμονής 60 min, η απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα μειώθηκε περίπου κατά 13%, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 300 στους 500°C. Η απελευθέρωση των πτητικών, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, είναι αυτή που εξηγεί τη μείωση της μάζας του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Ανάλογες διακυμάνσεις της απόδοσης αναφέρονται και στη διεθνή βιβλιογραφία. Οι Maiti et al. (2006) πραγματοποίησαν πυρόλυση φλοιού ρυζιού σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης για 60 min και για εύρος θερμοκρασιών 200-650°C και βρήκαν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειώνεται από περίπου 90% στους 200°C σε περίπου 40% στους 650°C. Η μεγαλύτερη μείωση σημειώθηκε στις χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης (λόγω καταστροφής της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης), ενώ περίπου από τους 450°C και άνω, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα δεν παρουσίασε σημαντικές διαφοροποιήσεις. Επίσης, πειράματα γρήγορης πυρόλυσης φλοιού ρυζιού (Tsai et al., 2008), έδειξαν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειώθηκε από 84,2 σε 30,7% όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξήθηκε από τους 400 στους 800°C. Και σε αυτή την περίπτωση η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε στις χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς μετά τους 600°C περίπου, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα φάνηκε να σταθεροποιείται. Το γεγονός ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε υψηλές θερμοκρασίες υποστηρίζεται και από σχετική μελέτη των Guerrero et al. (2008), οι οποίοι αναφέρουν ότι αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης του φλοιού ρυζιού από τους 600 στους 900°C μείωσε την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μόνο κατά 0,4% (31,7 έναντι 31,4%, αντίστοιχα).

Σχετικά με την επίδραση του εμποτισμού του φλοιού ρυζιού με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  σε αναλογίες 1:1 και 2:1 στην απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, τα εμποτισμένα με  $K_2CO_3$  βιοεξανθρακώματα (BC-RH-K(1) και BC-RH-K(0,5)) εμφάνισαν μεγαλύτερη απόδοση στους 300°C σε σχέση με το BC-RH (40 % έναντι περίπου 26%, αντίστοιχα), ενώ για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες οι αποδόσεις ήταν σχεδόν παραπλήσιες. Το γεγονός





Σχήμα 3.1. Επίδραση θερμοκρασία πυρόλυσης και χρόνου παραμονής στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα για τα (α) BC-RH, (β) BC-RH-K(1), (γ) BC-RH-K(0,5), (δ) BC-RH-P(1), (ε) BC-RH-P(0,5).

υποδεικνύει ότι η παρουσία του  $K_2CO_3$  στο βιοεξανθράκωμα είναι πιθανό να καθυστερεί ή να παρεμποδίζει την καταστροφή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης του υλικού, καθώς επίσης και την απελευθέρωση των πτητικών. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως αυτή η τάση παρατηρήθηκε μόνο στην περίπτωση του φλοιού ρυζιού και άρα στην εξήγηση του πιθανού μηχανισμού ενδεχομένως να εμπλέκεται και η ίδια η βιομάζα. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για τα BC-RH-P(1) και BC-RH-P(0,5), καθώς οι αποδόσεις τους για θερμοκρασία πυρόλυσης  $300^\circ\text{C}$  και χρόνο παραμονής 30 min άγγιζαν τα 59,3 και 56,4%, αντίστοιχα. Πρόκειται δηλαδή για αποδόσεις μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τόσο του BC-RH, όσο και των BC-RH-K(1) και BC-RH-K(0,5). Όσον αφορά στην αναλογία εμποτισμού, τόσο για την περίπτωση του  $K_2CO_3$  όσο και για αυτή του  $H_3PO_4$ , δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, παρόλο που για την περίπτωση του BC-RH-

P(1) σημειώθηκαν ελαφρώς υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με το BC-RH-P(0,5). Σύμφωνα με τους Lim et al. (2010), οι οποίοι μελέτησαν την παραγωγή ενεργών ανθράκων από κέλυφος φοίνικα, ο λόγος εμποτισμού της βιομάζας με χημικά μέσα δεν φάνηκε να επηρεάζει την απόδοση της πυρόλυσης σε στερεό υλικό. Παρά ταύτα, πρόκειται για ένα παράγοντα που έχει βρεθεί να έχει μεγάλη επίδραση στην ειδική επιφάνεια αλλά και στην προσροφητική ικανότητα των ενεργών ανθράκων (Liou, 2010).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη και από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5. Στον Πίνακα αυτό δίνονται και οι τιμές της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού, για να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων για όλες τις βιομάζες.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.5, ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στον φούρνο πυρόλυσης είναι μία παράμετρος που δεν επηρεάζει την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, τόσο για την περίπτωση της λυματολάσπης, όσο και για την περίπτωση του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων. Από την άλλη μεριά, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα και για τις δύο περιπτώσεις βιομαζών, είτε λόγω μεγαλύτερης πρωτογενούς αποσύνθεσης του αρχικού υλικού είτε λόγω δευτερογενών αντιδράσεων του στερεού υπολείμματος της πυρόλυσης (Onay, 2007). Για παράδειγμα, για χρόνο παραμονής 30 min, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη για το δείγμα BC-SS ήταν 62,5% στους 300°C, ενώ μειώθηκε στο 27,3%, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξήθηκε στους 500°C. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και για τα εμποτισμένα δείγματα, με την απόδοση σε BC-SS-K(0,5) να μειώνεται κατά 28,8% όταν η θερμοκρασία πυρόλυση ανήλθε από τους 300 στους 500°C (για χρόνο παραμονής 30 min). Αντίστοιχες μειώσεις στην απόδοση βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη έχουν καταγραφεί από διάφορους ερευνητές. Οι Kim and Parker (2008) αναφέρουν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα χωνευμένης λυματολάσπης μειώθηκε κατά 34%, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξήθηκε από τους 250 στους 500°C, ενώ παραπλήσια είναι και τα ευρήματα των Shen and Zhang (2003). Οι Hossain et al. (2011), οι οποίοι παρήγαγαν βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, βρήκαν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα ήταν 72,3% στους 300°C και μειώθηκε στο 52,4% στους 700°C, ενώ οι Chen et al. (2014) αναφέρουν μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης από 63,1 σε 53,3% για αύξηση θερμοκρασίας από τους 500 στους 900°C.

Επίσης, πυρόλυση λυματολάσπης, η οποία είχε προηγουμένως συν-κομποστοποιηθεί με υπολείμματα κλαδέματος, είχε απόδοση σε βιοεξανθράκωμα 79% στους 400°C και 74% στους 600°C (Méndez et al., 2014). Όσον αφορά στα αστικά απορρίμματα, η απόδοση σε BC-SW μειώθηκε από 66,1% σε 33,3% όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξήθηκε από τους 300 στους 400°C, ενώ η αντίστοιχη μείωση για τα δείγματα BC-SW-P(1) και BC-SW-P(0,5) είναι 12,9 και 15,0%, αντίστοιχα. Ωστόσο, για την περίπτωση των BC-SW-K(1) και BC-SW-K(0,5), η μείωση της απόδοσης, με την αύξηση τη θερμοκρασίας από τους 300 στους 400°C, δεν είναι τόσο μεγάλη (περίπου 3,0-4,0%), καθώς ήδη από τους 300°C η απόδοση δεν είχε



Πίνακας 3.5. Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα για τα εμποτισμένα και μη εμποτισμένα δείγματα, για διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης και χρόνους παραμονής.

Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Χρόνος παραμονής (min)	Απόδοση (%) <sup>α, β</sup>														
		BC-RH	BC-RH-K(1)	BC-RH-K(0,5)	BC-RH-P(1)	BC-RH-P(0,5)	BC-SS	BC-SS-K(1)	BC-SS-K(0,5)	BC-SS-P(1)	BC-SS-P(0,5)	BC-SW	BC-SW-K(1)	BC-SW-K(0,5)	BC-SW-P(1)	BC-SW-P(0,5)
300	30	30,2	39,9	39,5	59,3	56,4	62,5	47,7	60,5	62,9	53,9	66,1	39,5	41,3	52,0	51,4
400	30	27,3	25,3	30,6	45,9	45,3	28,5	37,4	35,1	48,9	48,4	33,3	36,5	42,4	39,1	36,4
500	30	23,2	20,4	27,2	39,1	33,8	27,3	27,2	31,7	36,9	39,3	-	-	-	-	-
300	60	26,1	36,2	40,6	55,1	52,9	58,1	47,2	51,1	55,1	65,7	47,0	28,4	42,4	43,1	45,9
400	60	25,8	28,7	28,4	46,6	38,0	25,5	30,0	28,2	45,6	42,2	30,4	30,4	38,4	37,4	34,5
500	60	21,5	20,5	24,7	42,0	31,3	27,0	21,5	28,9	34,5	35,4	-	-	-	-	-
300	90	25,7	41,2	41,1	56,4	51,8	64,2	42,6	32,9	57,1	59,8	51,4	35,8	42,1	48,3	46,3
400	90	25,2	23,3	27,6	51,5	45,1	27,5	33,6	28,7	40,8	41,0	32,2	31,2	37,1	36,1	33,9
500	90	17,9	17,2	22,7	38,2	30,6	31,0	25,9	25,5	34,4	37,0	-	-	-	-	-

<sup>α</sup> επί ξηρού

<sup>β</sup> η καθεμία τιμή προέκυψε ως ο μέσος όρος των δύο επαναληπτικών πειραμάτων

ιδιαίτερα υψηλή τιμή, συγκρινόμενη με τις αντίστοιχες αποδόσεις των υπόλοιπων βιοεξανθρακωμάτων.

Σχετικά με τον εμποτισμό των δειγμάτων λυματολάσπης, παρόλο που δεν φάνηκε να υπάρχει σημαντική επίδραση στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα στους 300°C, η παρουσία του  $H_3PO_4$  μείωσε το ρυθμό απώλειας βάρους από τους 300 στους 500°C. Για παράδειγμα, στους 500°C η απόδοση σε BC-SS-P(0,5) ήταν 39,3% ενώ η απόδοση για τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα (στην ίδια θερμοκρασία) ήταν περίπου 30%. Για την περίπτωση του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων, ο εμποτισμός των δειγμάτων με  $H_3PO_4$  δεν είχε κάποια σημαντική επίπτωση στην απόδοση σε BC-SW-P(1) και BC-SW-P(0,5), ενώ ελαφρώς χαμηλότερες αποδόσεις σημειώθηκαν για τα δείγματα που εμποτίστηκαν με  $K_2CO_3$ . Τέλος, βάσει των αποτελεσμάτων του Πίνακα 3.5, η αναλογία εμποτισμού με  $H_3PO_4$  και  $K_2CO_3$  δεν φάνηκε να επηρεάζει τις αποδόσεις της πυρόλυσης.

Συγκρίνοντας τα μη εμποτισμένα βιοεξανθρακώματα από τις τρεις διαφορετικές βιομάζες, παρατηρείται ότι για όλες τις θερμοκρασίες πυρόλυσης και τους χρόνους παραμονής, η απόδοση της πυρόλυσης σε BC-RH ήταν αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με τα BC-SS και BC-SW. Μάλιστα, η διαφορά είναι μεγαλύτερη για τους 300°C. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική λιγνοκυτταρινική σύσταση των τριών βιομαζών και στην ενδεχόμενη χαμηλή περιεκτικότητα του φλοιού ρυζιού σε λιγνίνη. Ωστόσο, ένας από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες που είναι πιθανό να εξηγήει τις αποκλείσεις που εμφανίζονται στις αποδόσεις των τριών υλικών, είναι η περιεκτικότητά τους σε τέφρα. Η χαμηλή περιεκτικότητα του φλοιού ρυζιού σε τέφρα και η υψηλή περιεκτικότητά του σε πτητική ύλη, σε σύγκριση με τη λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων (βλ. Πίνακα 3.1), είναι πιθανό να συνδέονται με τη χαμηλότερη απόδοσή του σε BC-RH (Cantrell et al., 2012). Για το BC-SW σημειώθηκε μεγαλύτερη τιμή απόδοσης σε σχέση με το BC-SS, για θερμοκρασία πυρόλυσης 300 °C και χρόνο παραμονής 30 min, ενώ για χρόνο παραμονής 60 και 90 min μεγαλύτερη ήταν η απόδοση του BC-SS.

### 3.3. Έκπλυση βαρέων μετάλλων βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 2.3, το τεστ έκπλυσης πραγματοποιήθηκε τόσο για την ίδια την λυματολάσπη, όσο και για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη που εμφάνισαν το μεγαλύτερο ποσοστό απόδοσης στα πειράματα παραγωγής (παράγραφος 3.3). Πρόκειται για τα BC-SS, BC-SS-K(0,5) και BC-SS-P(1) που παρήχθησαν με πυρόλυση στους 300°C για 30 min. Προηγουμένως, για τα βιοεξανθρακώματα αυτά, αλλά και για τα αντίστοιχα που προέκυψαν από πυρόλυση στους 500°C για 30 min, έγινε ανάλυση της ειδικής επιφάνειάς τους, προκειμένου να μπορέσουν να εξηγηθούν καλύτερα κάποιοι μηχανισμοί έκπλυσης αλλά και για να διερευνηθεί η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Τα αποτελέσματα των ειδικών επιφανειών (BET), που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6, υποδεικνύουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Για παράδειγμα, η ειδική επιφάνεια του BC-SS ήταν 4,4 m<sup>2</sup>/g στους 300°C και

Πίνακας 3.6. Ειδικές επιφάνειες (BET) βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης.

Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Χρόνος παραμονής (min)	Ειδική επιφάνεια (BET) (m <sup>2</sup> /g)		
		BC-SS	BC-SS-K(0,5)	BC-SS-P(1)
300	30	4,4	18,0	0,5
500	30	18,4	89,9	3,9

ανήλθε στα 18,4 m<sup>2</sup>/g, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξήθηκε στους 500°C. Αντίστοιχα, το βιοεξανθράκωμα BC-SS-K(0,5) είχε 4 φορές μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στους 500°C σε σχέση με τους 300°C (89,9 και 18,0 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα). Μικρότερη αύξηση στην ειδική επιφάνεια σημειώθηκε για το BC-SS-P(1). Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Chun et al., 2004; Song and Guo, 2011) και θα μπορούσε να σχετίζεται με τις αλλαγές που υφίσταται η χημική δομή της αρχικής βιομάζας κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης συμβάλλει θετικά στην αρωματικότητα του βιοεξανθρακώματος και στη δημιουργία μικρο- και μεσοπόρων που σχετίζονται με υψηλές ειδικές επιφάνειες. Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα της λυματολάσπης σε τέφρα (25,9% κ.β.) δεν ευνοεί την ανάπτυξη μεγάλων ειδικών επιφανειών, γεγονός που υποδεικνύει ότι και τα χαρακτηριστικά της αρχικής βιομάζας σχετίζονται άμεσα με την πορώδη δομή του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος (Schimmelpfennig and Glaser, 2012). Οι Song and Guo (2011) επίσης αναφέρουν ότι το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη από απορρίμματα πουλερικών, με πυρόλυση στους 600°C, είχε χαμηλή τιμή ειδικής επιφάνειας (5,8 m<sup>2</sup>/g) εξ αιτίας της πλήρωσης των πόρων με τέφρα. Γενικά, εκτός από τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτάται και από τη διεργασία της παραγωγής, το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και το χρονικό διάστημα για το οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση. Συνεπώς, μια μεταβολή αυτών των παραγόντων να είχε ενδεχομένως οδηγήσει σε υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας.

Ο εμποτισμός της λυματολάσπης με K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ενόησε την ειδική επιφάνεια του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Στους 500°C η ειδική επιφάνεια του BC-SS-K(0,5) ήταν 89,9 m<sup>2</sup>/g, ενώ για την ίδια θερμοκρασία η ειδική επιφάνεια του BC-SS ήταν περίπου 5 φορές μικρότερη. Η παρουσία του συγκεκριμένου χημικού μέσου στη μήτρα του BC-SS-K(0,5) είναι πιθανό να ενίσχυσε το θρυμματισμό των λιγνοκυτταρινικών συστατικών της λυματολάσπης και να οδήγησε στη σταδιακή αναδιοργάνωση της στερεής μήτρας, καθώς και στην ανάπτυξη πορώδους δομής. Από την άλλη μεριά, η προεπεξεργασία της λυματολάσπης με H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> είχε αρνητικές επιπτώσεις στην ειδική επιφάνεια του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Και για τις δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης, η ειδική επιφάνεια του BC-SS-P(1) ήταν μικρότερη από αυτή του BC-SS και μάλιστα, για τους 300°C, χαμηλότερη από 1 m<sup>2</sup>/g. Η αντίδραση μεταξύ του H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και του στερεού υλικού είναι πιθανό να οδήγησε στην παραγωγή ορθοφωσφορικών και άλλων παραπροϊόντων, τα οποία δεσμεύτηκαν στη στερεή μήτρα και έτσι εμπόδισαν τον σχηματισμό μικροπόρων (Kalderis et al., 2008).

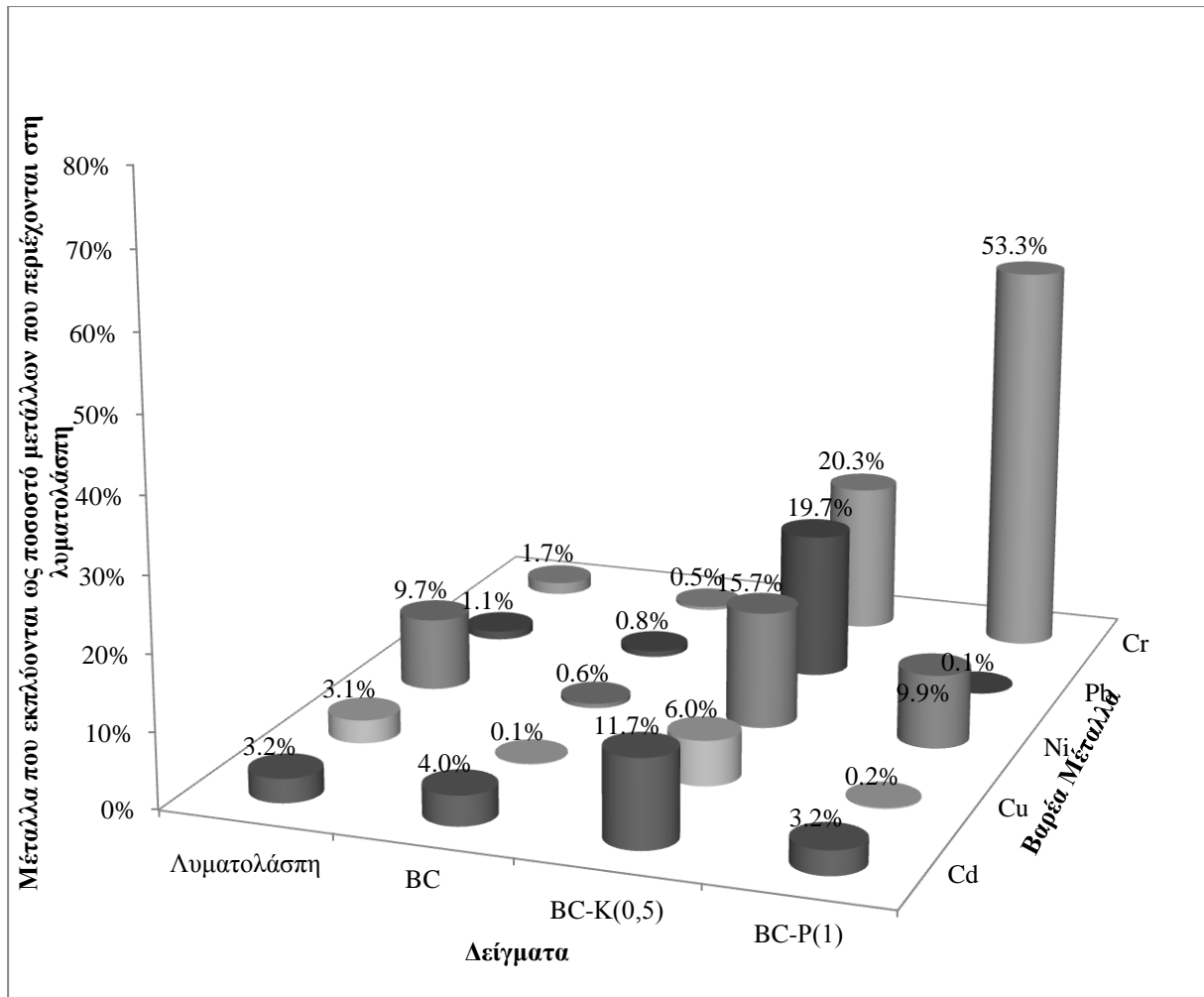
Όσον αφορά στην εφαρμογή της μεθόδου TCLP, στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που εκπλύθηκαν, καθώς και οι τιμές pH των μιγμάτων βιοεξανθρακώματα-διαλύματα έκπλυσης. Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται οι εκπλύσεις των μετάλλων ως ποσοστό των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στη λυματολάσπη. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που εκπλύονται από τα δείγματα είναι αρκετά χαμηλές και κυμαίνονται από το κατώτερο όριο ανίχνευσης του οργάνου έως τα 17,96 mg/kg. Η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που ξεπλένονται από το δείγμα της λυματολάσπης είναι περίπου το 1-3% της συγκέντρωσής της στα επιμέρους μέταλλα, με μόνη εξαίρεση την περίπτωση του Ni, για το οποίο το ποσοστό ανέρχεται στο 9,8%. Όσον αφορά στο BC-SS, αυτό φαίνεται ότι κατέστειλε την έκπλυση των βαρέων μετάλλων, καθώς η συγκέντρωσή τους στο διήθημα βρέθηκε να είναι μικρότερη από 1 mg/kg για όλα τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Για το BC-SS-P(1), η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που εκπλύθηκε ήταν χαμηλή, με μοναδική εξαίρεση την περίπτωση του Cr, όπου περίπου το 53% του συνολικού Cr της λυματολάσπης βρέθηκε στο διήθημα του BC-SS-P(1). Την χειρότερη επίδοση, από άποψη ικανότητας κατακράτησης των βαρέων μετάλλων, είχε το BC-SS-K(0,5). Αν και βρέθηκε πιο αποτελεσματικό στο να κατακρατεί το Cr σε σχέση με το BC-SS-P(1), οι συγκεντρώσεις των Cd, Cu, Ni και Pb στο διήθημά του ήταν μεγαλύτερες ακόμα και από τις αντίστοιχες της λυματολάσπης. Ωστόσο, ακόμα και αυτές οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά χαμηλές και πληρούν τα όρια που θέτει η EPA για εφαρμογές στο έδαφος (βλ. Πίνακα 3.4). Χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε πειράματα έκπλυσης βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Chen et al., 2014).

Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των τιμών pH των διαφόρων διαλυμάτων έκπλυσης θα μπορούσαν εν μέρει να εξηγήσουν τις αποκλίσεις στις εκπλύσεις των βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με τους Kistler and Widmer (1987), τα εξανθρακώματα που έχουν υψηλές τιμές pH έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν την έκπλυση των βαρέων μετάλλων, αν και τιμές pH πάνω 12 ευνοούν την διαλυτότητα των μετάλλων. Σε υψηλά pH, αυξάνεται η κινητικότητα των μετάλλων που σχηματίζουν σύμπλοκα υδροξυλίου (όπως είναι για παράδειγμα τα Cu, Pb και Cr). Συνεπώς, το αλκαλικό pH του διαλύματος BC-SS-K(0,5) (pH 11,6) είναι πιθανό να σχετίζεται με την ανικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να κατακρατεί τα βαρέα μέταλλα.

Πίνακας 3.7. Συγκέντρωση (σε mg/L και mg/kg) βαρέων μετάλλων που εκπλύονται από τη λυματολάσπη και τα βιοεξανθρακώματα σύμφωνα με την μέθοδο TCLP.

Δείγμα	pH	Βαρέα μέταλλα					
		Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	As
Λυματολάσπη	5,9	BDL <sup>a</sup>	275,40/5,51	111,40/2,23	52,20/1,04	19,94/0,40	BDL
BC-SS	6,0	BDL	6,94/0,17	5,50/0,14	29,51/0,74	4,38/0,11	BDL
BC-SS-K(0,5)	11,6	4,57/0,09	531,10/10,62	179,63/3,59	897,78/17,96	242,36/4,85	BDL
BC-SS-P(1)	2,3	BDL	13,79/0,28	113,00/2,26	4,00/0,08	635,83/12,72	BDL

<sup>a</sup> BLD: Below Detection Limit (κάτω από το όριο ανίχνευσης).



Σχήμα 3.2. Ποσότητα μετάλλων που εκπλύονται από τη λυματολόαση και τα βιοεξανθρακώματα εκφρασμένη ως ποσοστό των μετάλλων που εμπεριέχονται στη λυματολόαση.

Η ίδια τάση παρατηρείται επίσης και στα όξινα περιβάλλοντα, όπου η διαλυτότητα των μετάλλων που σχηματίζουν σύμπλοκα υδροξυλίου αυξάνει. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του Cr έχει βρεθεί ότι είναι μεγαλύτερη σε όξινα παρά σε ουδέτερα περιβάλλοντα (Chuan and Liu, 1996). Κατ' επέκταση, οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr και Ni που βρέθηκαν στο διήθημα του BC-SS-P(1) μετά την εφαρμογή του TCLP τεστ, είναι πολύ πιθανό να σχετίζονται με τη χαμηλή τιμή pH του διαλύματος έκπλυσης (pH 2,3).

Το γεγονός ότι τα διαλύματα της λυματολόασης και του BC-SS είχαν τιμή pH αρκετά κοντά στην ουδέτερη τιμή (5,9 και 6,0, αντίστοιχα), είναι πιθανό να σχετίζεται με την ικανότητά τους να κατακρατούν τα βαρέα μέταλλα που εμπεριέχουν (Hwang et al., 2007). Ωστόσο, η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που εκπλύθηκαν από το BC-SS ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη της λυματολόασης, γεγονός που υποδεικνύει ότι η καταστολή των μετάλλων δεν εξαρτάται μόνο από την τιμή του pH των εκάστοτε διαλυμάτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πορώδης δομή και η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος δύναται να ενισχύσουν την ικανότητα του υλικού να κατακρατεί τα βαρέα μέταλλα (He et al., 2010; Hwang et al., 2007).

Συνεπώς, όσον αφορά στο BC-SS, η τιμή του pH του διαλύματος αλλά και η πιο πορώδης δομή σε σχέση με τη λυματολάσπη, θα μπορούσαν να εξηγήσουν το γεγονός ότι το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα βρέθηκε να είναι πιο αποτελεσματικό από τα υπόλοιπα τρία δείγματα που μελετήθηκαν.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα διηθήματα των BC-SS-K(0,5) και BC-SS-P(1) αναλύθηκαν περαιτέρω προκειμένου να ερευνηθεί το κατά πόσο εκπλύνονται τα χημικά μέσα με τα οποία είναι εμποτισμένα. Όσον αφορά στην περίπτωση του BC-SS-K(0,5), η συγκέντρωση του K που βρέθηκε στο διήθημα ήταν ίση με 10,79 g/L. Στο σημείο αυτό έγινε η παραδοχή ότι η ποσότητα του K που βρίσκεται στο διήθημα προέρχεται από το  $K_2CO_3$  με το οποίο είναι εμποτισμένο το βιοεξανθράκωμα και συνεπώς θεωρείται αμελητέα η ποσότητα του K που εμπεριέχεται εξ αρχής στο δείγμα της λυματολάσπης. Εξ άλλου, σύμφωνα με τους Cogger et al. (2006), η ποσότητα K στα βιοστερεά (λυματολάσπη που πληροί τα κριτήρια για την εφαρμογή στο έδαφος) είναι αρκετά μικρή (0,1-0,6%). Με γνωστή, λοιπόν, την απόδοση της πυρόλυσης προκύπτει (από το ισοζύγιο μάζας) ότι περίπου το 85,7% της ποσότητας του K του BC-SS-K(0,5) ξεπλύθηκε με το τεστ έκπλυσης. Από αγρονομικής πλευράς, το εύρημα αυτό είναι μείζονος σημασίας, καθώς η εφαρμογή του BC-SS-K(0,5) στο έδαφος θα μπορούσε να είναι ιδιαίτερα ωφέλιμη για τις καλλιέργειες. Έτσι, πέρα από την εγγενή ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να συμβάλει στην ενίσχυση της γονιμότητας του εδάφους, η χρήση του εμποτισμένου με  $K_2CO_3$  βιοεξανθρακώματος θα μπορούσε να βελτιώσει περαιτέρω τις ιδιότητες του εδάφους. Ωστόσο, απαιτείται επιπλέον έρευνα για να διαπιστωθεί εάν το K που εκπλύεται από το βιοεξανθράκωμα είναι σε μορφή που είναι διαθέσιμη από τα φυτά και κατ' επέκταση εάν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει την ποσότητα των λιπασμάτων που εφαρμόζονται στον αγρό. Επίσης, δεδομένου ότι το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα βρέθηκε να απελευθερώνει σημαντικό ποσοστό τόσο του K, όσο και των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχει, κρίνεται απαραίτητη η αποτίμηση του κινδύνου από την ενδεχόμενη ρύπανση του εδάφους ή του υπόγειου υδροφορέα, πριν την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος.

Το τεστ έκπλυσης του BC-SS-P(1) και η μετέπειτα εκτίμηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων ( $PO_4^{3-}$ ) έδειξαν ότι ο P κατακρατείται πολύ καλά στη στερεή μήτρα του βιοεξανθρακώματος, καθώς δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου  $PO_4^{3-}$  στο διήθημά του. Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας (Πίνακας 3.6), καθώς η χαμηλή τιμή ειδικής επιφάνειας του BC-SS-P(1) αποδόθηκε στην υψηλή συγκράτηση των ορθοφωσφορικών στο στερεό υλικό. Επίσης, βάσει των αποτελεσμάτων της XRF ανάλυσης της τέφρας της λυματολάσπης, αυτή εμπεριέχει  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  και  $Al_2O_3$  σε ποσοστά 17,4, 12,5 και 5,3% κ.β., αντίστοιχα. Η παρουσία αυτών των μετάλλων στο υλικό μπορεί να συνέβαλε στην κατακράτηση των φωσφορικών ιόντων. Παρά ταύτα, αν δεν διεξαχθούν πειράματα με καλλιέργειες στο πεδίο, δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανή διαθεσιμότητα του P στο φυτό, καθώς αυτή επηρεάζεται από παράγοντες που σχετίζονται τόσο με το έδαφος, όσο και με τις καλλιέργειες.

### 3.4. Απομάκρυνση $As^{5+}$ , $Cr^{3+}$ και $Cr^{6+}$ από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος

Τα βιοεξανθρακώματα (προσροφητές) που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το νερό, ήταν τα μη εμποτισμένα BC-RH, BC-SS και BC-SW, τα οποία παρήχθησαν με πυρόλυση στους  $300^{\circ}C$ , καθώς αυτή βρέθηκε να είναι η θερμοκρασία που δίνει τη μέγιστη απόδοση σε στερεό υλικό. Δεδομένου ότι ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο δεν είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, στη συγκεκριμένη φάση πειραμάτων τα δείγματα πυρολύθηκαν για 60 min. Ως τέταρτος προσροφητής χρησιμοποιήθηκε δείγμα αμμώδους εδάφους.

#### 3.4.1. Κινητική της προσρόφησης

Τα πειράματα κινητικής για το  $Cr^{6+}$  έδειξαν σχεδόν μηδενική απομάκρυνση του μετάλλου τόσο από τα τρία βιοεξανθρακώματα, όσο και από το έδαφος, για χρόνους επαφής μέχρι και 96 h. Συνεπώς, τα αποτελέσματα αυτά δεν μπορούσαν να αναλυθούν περαιτέρω με κάποιο κινητικό μοντέλο. Ωστόσο, ο έλεγχος του ρυθμού της προσρόφησης του  $As^{5+}$  και του  $Cr^{3+}$  έγινε τη χρήση μαθηματικών μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης και ψευδο-δεύτερης τάξης.

**Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης:** Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

η οποία σχέση με ολοκλήρωση για δεδομένες οριακές συνθήκες και μετέπειτα λογαρίθμηση, γίνεται η εξής:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.2)$$

όπου  $q_e$  και  $q_t$  ( $\mu g/g$ ) οι ποσότητες του μετάλλου που προσροφήθηκαν τη χρονική στιγμή  $t$  και στο χρόνο ισορροπίας, αντίστοιχα και  $k_1(1/h)$  η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της ψευδο-πρώτης τάξης. Η γραφική παράσταση του  $\log(q_e - q_t)$  με το  $t$  δίνει τις τιμές των  $k_1$  και  $q_e$ .

**Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης:** Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

η οποία σχέση με ολοκλήρωση για δεδομένες οριακές συνθήκες, γίνεται η εξής:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

όπου  $q_e$  και  $q_t$  ( $\mu\text{g/g}$ ) οι ποσότητες του μετάλλου που προσροφήθηκαν τη χρονική στιγμή  $t$  και στο χρόνο ισορροπίας, αντίστοιχα και  $k_2(\text{g}/(\mu\text{g}\cdot\text{h}))$  η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της ψευδο-δεύτερης τάξης. Η γραφική παράσταση του  $t/q_t$  με το  $t$  δίνει τις τιμές των  $k_2$  και  $q_e$ .

Για όλα τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν και όλες τις προσροφητικές ουσίες, το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοίωσε καλύτερα τα αποτελέσματα των πειραμάτων, δίνοντας πολύ υψηλούς συντελεστές συσχέτισης ( $R^2 > 0,999$ ). Όσον αφορά στο μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, οι συντελεστές συσχέτισης βρέθηκαν, για όλες τις περιπτώσεις, χαμηλότεροι, φτάνοντας ακόμα και τα 0,518. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως ακόμα και στις περιπτώσεις που οι συντελεστές συσχέτισης ήταν σχετικά μεγάλοι (π.χ. περίπτωση προσρόφησης  $\text{As}^{5+}$  από το BC-RH), οι θεωρητικές τιμές των  $q_e$  που προέκυπταν από την εφαρμογή του μοντέλου απείχαν σημαντικά από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Αντίθετα, για το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, θεωρητικές και πειραματικές τιμές εμφάνιζαν πολύ ικανοποιητική σύγκλιση. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των αποτελεσμάτων των πειραμάτων κινητικής με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.8 και 3.9, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις υποθέσεις του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων που υπάρχουν στην επιφάνεια του προσροφητή, ενώ ο μηχανισμός της προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ του προσροφητή και του προσροφήματος (Mohan et al., 2011).

Η επίδραση του χρόνου της αντίδρασης στην απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  και του  $\text{Cr}^{3+}$  από τα τρία βιοεξανθρακώματα, αλλά και από το έδαφος, παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.3 και 3.4, αντίστοιχα. Για την περίπτωση του  $\text{As}^{5+}$ , ισορροπία της αντίδρασης επετεύχθη στις 24 h για τα BC-RH, BC-SS και BC-SW, ενώ 72 h χρειάστηκαν για να επέλθει ισορροπία στην περίπτωση του εδάφους. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1, η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωράει αργά. Για την περίπτωση του  $\text{Cr}^{3+}$ , για όλες τις προσροφητικές ουσίες που μελετήθηκαν, η ισορροπία πραγματοποιήθηκε σε λιγότερο από 3 h. Επίσης, πέρα από το γεγονός ότι η κινητική ήταν πολύ γρηγορότερη σε σχέση με αυτή του  $\text{As}^{5+}$ , τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος βρέθηκαν να είναι πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{3+}$  παρά του  $\text{As}^{5+}$ . Η μέγιστη απομάκρυνση που σημειώθηκε για το  $\text{Cr}^{3+}$  ήταν  $>99\%$  για την περίπτωση του BC-SW, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση για την περίπτωση του  $\text{As}^{5+}$  ήταν περίπου 40% για την περίπτωση του εδάφους. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να σχετίζεται με την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση του  $\text{Cr}^{3+}$  έναντι του  $\text{As}^{5+}$  (170 και 60  $\mu\text{g/L}$ ) και ακόμα περισσότερο με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και των κατιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ . Εν κατακλείδι, οι χρόνοι επίτευξης ισορροπίας, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν και ως χρόνοι επαφής στα πειράματα της προσρόφησης, ήταν 24 h για τα BC-RH, BC-SS και BC-SW και 72 h για το έδαφος για την περίπτωση του  $\text{As}^{5+}$ , 3h για όλους του προσροφητές για την περίπτωση του  $\text{Cr}^{3+}$  και 96 h για όλους του προσροφητές για την περίπτωση του  $\text{Cr}^{3+}$ .

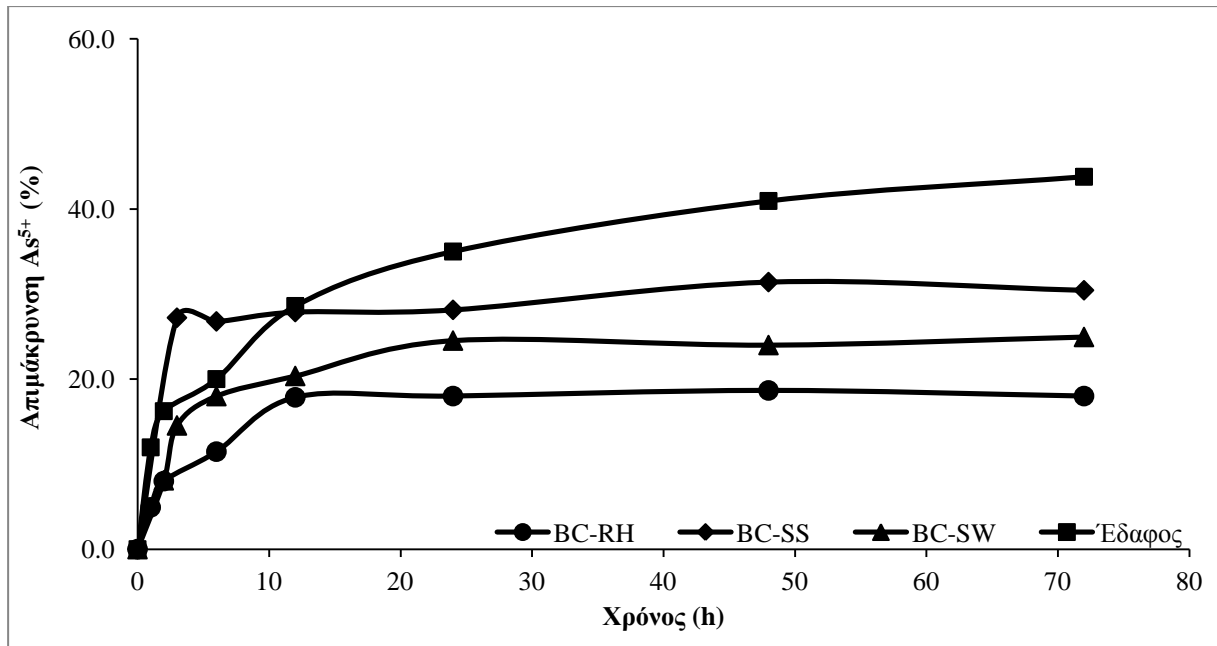


Πίνακας 3.8. Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης για την προσρόφηση  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{3+}$  από το BC-RH, BC-SS, BC-SW και έδαφος.

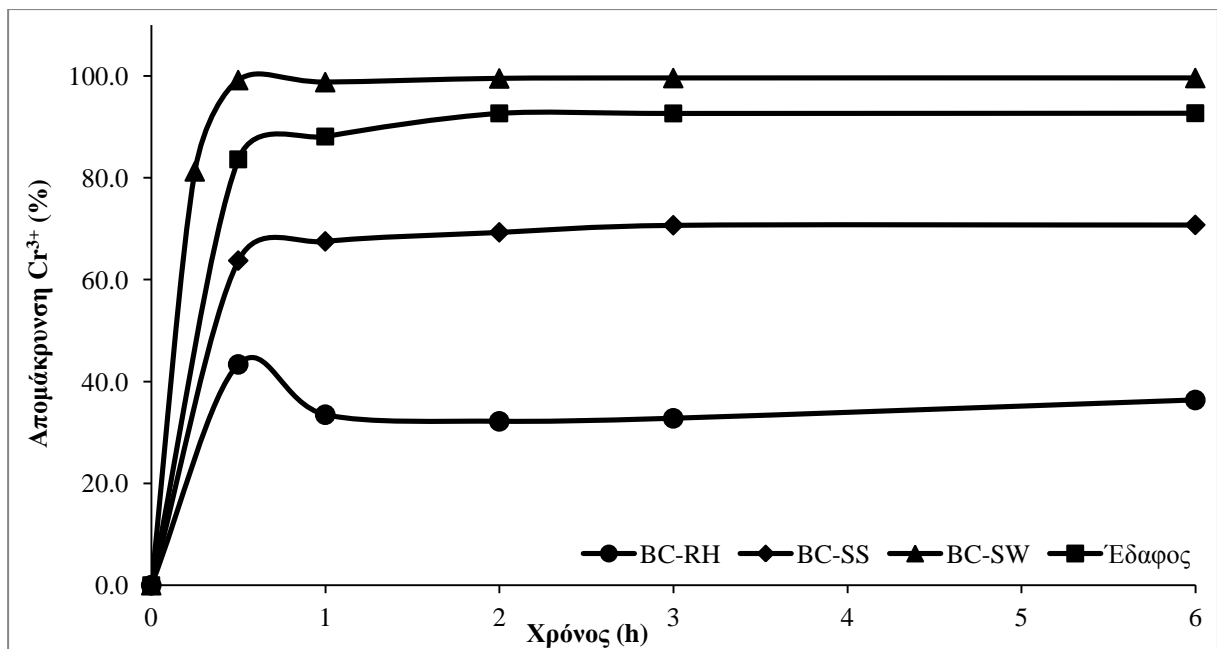
Προσροφητής	Μέταλλο	$q_e$ (μg/g)	$k_1$ (1/h)	$R^2$
BC-RH	$\text{As}^{5+}$	3,74	0,40	0,904
	$\text{Cr}^{3+}$	7,16	0,01	0,518
BC-SS	$\text{As}^{5+}$	0,49	0,02	0,761
	$\text{Cr}^{3+}$	16,36	0,03	0,933
BC-SW	$\text{As}^{5+}$	1,39	0,07	0,649
	$\text{Cr}^{3+}$	9,61	0,05	0,878
Έδαφος	$\text{As}^{5+}$	6,97	0,05	0,994
	$\text{Cr}^{3+}$	12,01	0,04	0,848

Πίνακας 3.9. Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{3+}$  από το BC-RH, BC-SS, BC-SW και έδαφος.

Προσροφητής	Μέταλλο	$q_e$ (μg/g)	$k_2$ (g/(μg·h))	$R^2$
BC-RH	$\text{As}^{5+}$	2,59	0,17	0,997
	$\text{Cr}^{3+}$	15,13	1,56	0,994
BC-SS	$\text{As}^{5+}$	4,25	0,22	0,999
	$\text{Cr}^{3+}$	30,12	1,00	0,999
BC-SW	$\text{As}^{5+}$	3,54	0,09	0,999
	$\text{Cr}^{3+}$	42,37	1,11	0,999
Έδαφος	$\text{As}^{5+}$	10,46	0,02	0,994
	$\text{Cr}^{3+}$	39,53	0,71	0,999



Σχήμα 3.3. Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του  $As^{5+}$  από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος (αρχική συγκέντρωση  $As^{5+}$ : 90  $\mu\text{g/L}$ , δόση προσροφητή: 4  $\text{g/L}$ ).



Σχήμα 3.4. Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του  $Cr^{3+}$  από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος (αρχική συγκέντρωση  $Cr^{3+}$ : 170  $\mu\text{g/L}$ , δόση προσροφητή: 4  $\text{g/L}$ ).

## 3.4.2. Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η προσομοίωση των ισόθερμων προσρόφησης των  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$  και  $Cr^{6+}$  στα τρία βιοεξανθρακώματα και στο έδαφος βασίστηκε στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Το μοντέλο του Langmuir υποθέτει ότι ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης, στην ισορροπία σχηματίζεται μόνο μία στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική προσρόφηση), η επιφάνεια είναι ομοιογενής και τέλος δεν υφίσταται καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Το μοντέλο του Langmuir περιγράφεται από την εξής εξίσωση:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (3.5)$$

η οποία γραμμικοποιημένη παίρνει τη μορφή:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.6)$$

όπου  $q_e$  (mg/g) είναι η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού μετά την επίτευξη της ισορροπίας,  $C_e$  (mg/L) είναι η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας,  $Q$  (mg/g) είναι η μέγιστη ποσότητα προσροφούμενης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί στον προσροφητή έτσι ώστε να σχηματιστεί μονοστρωματική επιφάνεια, και τέλος  $b$  (L/mg) είναι παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του προσροφητή. Η γραφική παράσταση του  $C_e/q_e$  με το  $C_e$  δίνει τις τιμές των  $Q$  και  $b$ .

Από την άλλη μεριά, το μοντέλο προσρόφησης του Freundlich βασίζεται στην παραδοχή ότι η επιφάνεια του προσροφητή είναι ετερογενής, η προσρόφηση στην επιφάνειά του πολυστρωματική και ότι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Το μοντέλο του Freundlich περιγράφεται από την εξίσωση:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (3.7)$$

η οποία γραμμικοποιημένη παίρνει τη μορφή:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.8)$$

όπου  $q_e$  (mg/g) είναι η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας,  $C_e$  (mg/L) είναι η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας,  $K$  ((mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ ) είναι παράμετρος της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί, και τέλος  $1/n$  είναι μία αδιάστατη παράμετρος που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας της προσρόφησης. Η γραφική παράσταση του  $\log q_e$  με το  $\log C_e$  δίνει τις τιμές των  $K$  και  $1/n$ .

Από τη γραφική παράσταση των γραμμικοποιημένων εξισώσεων των Freundlich και Langmuir (εξισώσεις 3.6 και 3.8) προκύπτουν οι σταθερές και οι συντελεστές συσχέτισης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10. Οι ισόθερμες προσρόφησης του  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$   $Cr^{6+}$  από τα τρία βιοεξανθρακώματα και το έδαφος παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5. Σύμφωνα με τους

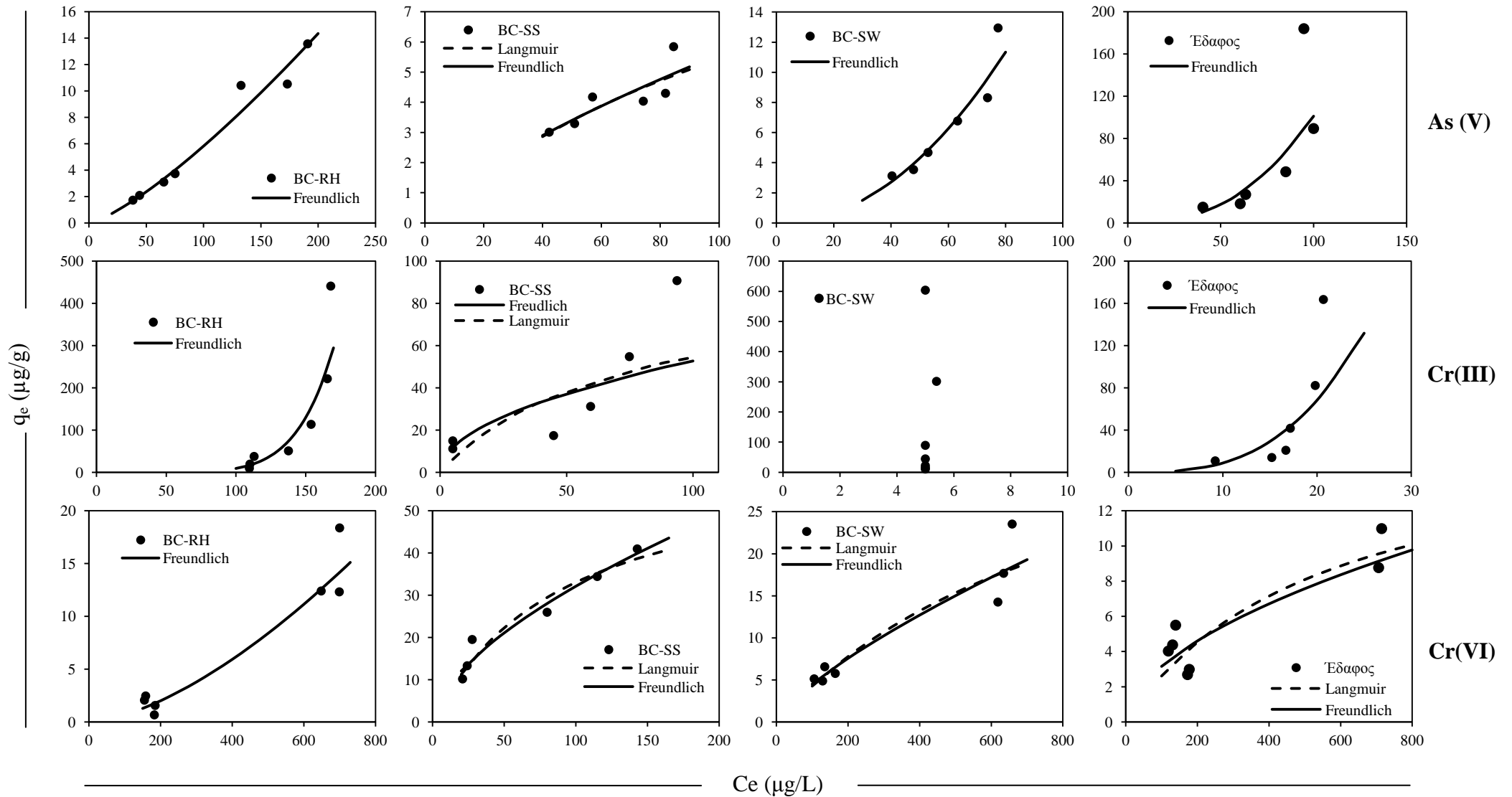
συντελεστές συσχέτισης, για όλα τα προσροφήματα και τους προσροφητές που μελετήθηκαν, το μοντέλο που προσομοίασε καλύτερα τις ισόθερμες προσρόφησης ήταν αυτό του Freundlich. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης ( $R^2$ ) για το μοντέλο του Langmuir ήταν πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του Freundlich, παρόλο που η καμπύλη Langmuir ήταν αρκετά κοντά με αυτήν του Freundlich και με τα πειραματικά δεδομένα. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις (όπως είναι η περίπτωση απομάκρυνσης του  $As^{5+}$  από το BC-RH), το μοντέλο του Langmuir δεν ήταν δυνατό να προσομοιάσει καθόλου τα πειραματικά αποτελέσματα. Από την άλλη μεριά οι τιμές των  $R^2$  για το μοντέλο του Freundlich βρέθηκαν να κυμαίνονται από 0,655 έως 0,983. Η αποτυχία του μοντέλου Langmuir να προσομοιάσει τις πειραματικές τιμές είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφάνεια των αρχικών βιομαζών και κατ' επέκταση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων δεν είναι ομοιογενής. Επιπρόσθετα, πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων είναι ένα μίγμα αδρανών υλικών, γεγονός που ενισχύει ακόμα περισσότερο την ανομοιογένειά του. Επίσης, όσον αφορά στην προσρόφηση του  $Cr^{3+}$  από το BC-SW, αυτή δεν προσομοιάζεται με κανένα από τα μοντέλα, διότι ακόμα και για πολύ χαμηλές δόσεις του προσροφητή (1g/L) απομακρύνεται σχεδόν όλη η ποσότητα του μετάλλου.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της αδιάστατης σταθεράς  $1/n$ , που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10, προκύπτει ότι η χρήση του BC-RH ως προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση και των τριών βαρέων μετάλλων οδήγησε σε μη ευνοϊκές ισόθερμες ( $1/n > 1$ ). Αντίθετα, το BC-SS έδωσε ευνοϊκές ισόθερμες ( $1/n < 1$ ), ενώ το BC-SW έδωσε μη ευνοϊκές ισόθερμες για την περίπτωση του  $As^{5+}$  και ευνοϊκές για την περίπτωση του  $Cr^{6+}$ . Τέλος, όσον

Πίνακας 3.10. Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir.

Δείγμα	Μέταλλο	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
		Q	b	$R^2$	K	$1/n$	$R^2$
BC-RH	$As^{5+}$	NF <sup>a</sup>	NF	NF	0.01	1.3	0.983
	$Cr^{3+}$	NF	NF	NF	$6 \times 10^{-11}$	6.57	0.894
	$Cr^{6+}$	NF	NF	NF	$5 \times 10^{-4}$	1.56	0.842
BC-SS	$As^{5+}$	13.42	0.01	0.318	0.21	0.71	0.747
	$Cr^{3+}$	94.34	0.01	0.202	5.21	0.50	0.700
	$Cr^{6+}$	64.10	0.01	0.873	1.95	0.61	0.914
BC-SW	$As^{5+}$	NF	NF	NF	0.001	2.07	0.940
	$Cr^{3+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
	$Cr^{6+}$	44.05	0.001	0.564	0.14	0.75	0.937
Έδαφος	$As^{5+}$	NF	NF	NF	$9 \times 10^{-4}$	2.52	0.783
	$Cr^{3+}$	NF	NF	NF	0.01	2.95	0.665
	$Cr^{6+}$	17.06	0.002	0.543	0.26	0.54	0.655

<sup>a</sup> NF: No Fit (το μοντέλο δεν προσομοιάζει).



Σχήμα 3.5. Ισόθερμες προσρόφησης των  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$  και  $Cr^{6+}$  στα BC-RH, BC-SS, BC-SW και στο έδαφος.

αφορά στο έδαφος οι ισόθερμες προέκυψαν μη ευνοϊκές για την απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  και του  $\text{Cr}^{3+}$ , και ευνοϊκές για την προσρόφηση του  $\text{Cr}^{6+}$ .

Στον Πίνακα 3.11 παρουσιάζονται οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις που σημειώθηκαν από τα τέσσερα προσροφητικά υλικά, για καθένα από τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Όσον αφορά στο  $\text{As}^{5+}$ , η μέγιστη απομάκρυνση που σημειώθηκε ήταν 65% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, για την περίπτωση του εδάφους. Ακολούθησαν τα BC-SW, BC-SS και BC-RH με ποσοστά απομάκρυνσης 55, 53 και 25%, αντίστοιχα. Η αποτελεσματικότητα του BC-SW να απομακρύνει το  $\text{As}^{5+}$  είναι πιθανό να οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αρσενικού ιόντος και των οξειδίων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα.

Πίνακας 3.11. Μέγιστες απομακρύνσεις (%) των  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$  που σημειώθηκαν για τις χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας.

Μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μg/L)	Μέγιστη απομάκρυνση (%)				Βέλτιστη δόση προσροφητή (g/L)			
		BC-RH	BC-SS	BC-SW	Έδαφος	BC-RH	BC-SS	BC-SW	Έδαφος
$\text{As}^{5+}$	90	25	53	55	65	8	16	16	16
$\text{Cr}^{3+}$	185	42	>99	>99	95	2	12	2	16
$\text{Cr}^{6+}$	190	18	89	44	35	16	12	16	16

Πίνακας 3.12. Διακύμανση τιμών pH των BC-RH, RC-SS, BC-SW και του εδάφους στα διαλύματα  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$ , πριν και μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων του Πίνακα 3.11.

Μέταλλο	pH πριν την προσρόφηση				pH μετά την προσρόφηση			
	BC-RH	BC-SS	BC-SW	Έδαφος	BC-RH	BC-SS	BC-SW	Έδαφος
$\text{As}^{5+}$	8,62	5,92	9,10	7,05	8,67	6,66	9,99	7,32
$\text{Cr}^{3+}$	8,09	6,42	10,07	5,94	6,91	7,89	9,44	6,94
$\text{Cr}^{6+}$	7,73	6,03	9,21	6,73	6,81	6,27	9,70	7,00

Η ανάλυση XRF της τέφρας του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων έδειξε ότι αυτή εμπεριέχει 49,8% κ.β. CaO, ενώ η συγκέντρωση των  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι σχεδόν αμελητέα (βλέπε Πίνακα 3.2). Λαμβάνοντας υπόψη το αλκαλικό pH (pH~10) του BC-SW στο διάλυμα του  $\text{As}^{5+}$  (Πίνακας 3.12) και την υψηλή περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε Ca, θεωρείται αρκετά πιθανό το CaO να προκάλεσε την κατακρήμνιση του μετάλλου. Είναι γνωστό ότι η απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  σε τιμές pH 10 αποδίδεται κατά κύριο λόγο στο CaO, ενώ για χαμηλότερες τιμές pH η απομάκρυνση του μετάλλου οφείλεται στην κατακρήμνιση λόγω των  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Diamadopoulos et al., 1993), καθώς το σημείο μηδενικού φορτίου ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) αυτών έχει υπολογιστεί στα 6,7 και 8,5 (Bayat, 2002). Επίσης, η ικανότητα απομάκρυνσης του  $\text{As}^{5+}$  από το BC-SW είναι πιθανό να εξηγείται και από την υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων (32% κ.β.), καθώς άνθρακες που εμπεριέχουν υψηλά ποσοστά τέφρας έχουν βρεθεί να είναι πιο αποτελεσματικοί στην προσρόφηση αρσενικού (Lorenzen et al., 1995). Η μέγιστη απομάκρυνση  $\text{As}^{5+}$  που σημειώθηκε από το BC-SS ήταν σχεδόν ίση με αυτή του BC-SW. Η κοντά στην ουδέτερη τιμή pH του διαλύματος της λυματολάσπης (pH~6,7) και η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα της τέφρας της σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (12,53% κ.β.), θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν την απομάκρυνση του μετάλλου από το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα. Από την άλλη μεριά, το χαμηλό ποσοστό τέφρας του φλοιού ρυζιού (17,4% κ.β.), καθώς επίσης η υψηλή περιεκτικότητα της τέφρας του σε  $\text{SiO}_2$  (το οποίο είναι αδρανές) και η χαμηλή σε οξείδια Ca, Fe και Al (<1,3% κ.β) είναι πολύ πιθανό να σχετίζονται με την ανικανότητά του να απομακρύνει το  $\text{As}^{5+}$  από τα υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης  $\text{As}^{5+}$  σημειώθηκε για την περίπτωση του εδάφους. Η χαμηλή περιεκτικότητα της τέφρας του εδάφους σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~5% κ.β. ), CaO και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<1,5% κ.β.) δεν δικαιολογούν την πιθανή κατακρήμνιση του μετάλλου. Ένας πιθανός μηχανισμός προσρόφησης του  $\text{As}^{5+}$  στην περίπτωση αυτή είναι η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου και της επιφάνειας του εδάφους.

Αναφορικά με τα  $\text{Cr}^{6+}$  και  $\text{Cr}^{3+}$ , όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεδομένου ότι η ατομική απορρόφηση δίνει τιμές για το ολικό Cr, χωρίς να ξεχωρίζει την τρισθενή από την εξασθενή του μορφή, μελετήθηκε η πιθανή αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$ , καθώς και η πιθανή οξείδωση του  $\text{Cr}^{3+}$  σε  $\text{Cr}^{6+}$ . Όσον αφορά στην περίπτωση του  $\text{Cr}^{6+}$ , τα πειράματα που διεξήχθησαν με το Chromate Cell Test της Merck, έδειξαν ότι μετά από 20 h ανάδευσης του διαλύματος με τα τρία βιοεξανθρακώματα και το χώμα, χωριστά, η συγκέντρωση στο διήθημα του  $\text{Cr}^{6+}$  ήταν ίση με την συγκέντρωση του ολικού Cr, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν έλαβε χώρα αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Το αποτέλεσμα αυτό ήταν, εν μέρει, αναμενόμενο, καθώς η αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$  πραγματοποιείται σε όξινες συνθήκες (Dong et al., 2011), ενώ το pH των διαλυμάτων στα πειράματα προσρόφησης ήταν ουδέτερο και αλκαλικό (Πίνακας 3.12). Αναφορικά με την περίπτωση της οξείδωσης του  $\text{Cr}^{3+}$  σε  $\text{Cr}^{6+}$ , τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στα διηθήματα δεν υπήρχε παρουσία  $\text{Cr}^{6+}$  (το διάλυμα, μετά την προσθήκη των αντιδραστηρίων του Chromate Cell Test, δεν χρωματιζόταν) και συνεπώς η τιμή του ολικού Cr είναι ίση με αυτή του  $\text{Cr}^{3+}$ .

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα ποσοστά των μέγιστων απομακρύνσεων, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.11, το BC-SS βρέθηκε να είναι ο πιο αποτελεσματικός προσροφητής για την απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$ , σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος, καθώς

απομάκρυνε περίπου το 89% της συνολικής ποσότητας του μετάλλου ( $10 \mu\text{g/g}$ ). Το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  από το BC-SS ενδεχομένως να σχετίζεται με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του ανιονικού μετάλλου και των θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του BC-SS. Η παρουσία Fe στην τέφρα της λυματολάσπης ( $12,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) είναι πιθανό να ευνόησε την προσρόφηση του  $\text{Cr}^{6+}$ . Τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου από τα BC-SW και BC-RH ήταν περίπου ίδια με τα ποσοστά απομάκρυνσης που σημειώθηκαν για την περίπτωση του  $\text{As}^{5+}$ . Ωστόσο, το έδαφος κατάφερε να απομακρύνει μόνο το 35% της συνολικής ποσότητας του  $\text{Cr}^{6+}$ . Τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης που σημειώθηκαν για τα περισσότερα προσροφητικά υλικά, θα μπορούσαν να δικαιολογηθούν αν ληφθεί υπόψη ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  είναι η αναγωγή του σε  $\text{Cr}^{3+}$  και η μετέπειτα προσρόφηση του  $\text{Cr}^{3+}$ . Δεδομένου ότι κατά την διάρκεια των πειραμάτων δεν σημειώθηκε αναγωγή, τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης είναι αναμενόμενα.

Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης του  $\text{Cr}^{3+}$  έδειξαν πολύ υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης του μετάλλου από τα περισσότερα υλικά που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, εκτός από την περίπτωση του BC-RH, το οποίο απομάκρυνε μικρή ποσότητα  $\text{Cr}^{3+}$  (42%), τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα απομάκρυναν περισσότερο από 99% του μετάλλου, ενώ το έδαφος περίπου το 95%. Η υψηλή ικανότητα ακινητοποίησης του  $\text{Cr}^{3+}$  είναι πολύ πιθανό να συνδέεται με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του κατιονικού μετάλλου και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων. Αξίζει να σημειωθεί, πως κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στις τιμές των pH των διαφόρων διαλυμάτων, καθώς οι τιμές pH λίγο πριν και αμέσως μετά την προσρόφηση είναι αρκετά κοντά η μία στην άλλη ( $\text{pH} \pm 1$ ) (Πίνακας 3.12). Συνεπώς, οι μηχανισμοί προσρόφησης των βαρέων μετάλλων δεν επηρεάστηκαν από μεταβολές στις τιμές των pH των διαλυμάτων.

Οι τιμές των ειδικών επιφανειών, αλλά και του μεγέθους των πόρων των βιοεξανθρακωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.13. Την χαμηλότερη ειδική επιφάνεια είχε το BS-SW, με τιμή μόλις ίση με  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων (32% κ.β.) και κατ' επέκταση του BC-SW ενδεχομένως να μην ευνόησε την ανάπτυξη μεγάλων ειδικών επιφανειών. Σύμφωνα με τους Song and Guo (2012), τα υψηλά ποσοστά τέφρας της βιομάζας είναι πιθανό να γεμίζουν και να φράζουν τους μικροπόρους στο βιοεξανθράκωμα. Ωστόσο, παρά τις χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας η προσροφητική ικανότητα του BC-SW έναντι του  $\text{As}^{5+}$  και του  $\text{Cr}^{6+}$  ήταν μέτρια (55 και 44%, αντίστοιχα), ενώ απομάκρυνε σχεδόν όλη την ποσότητα (>99%) του  $\text{Cr}^{3+}$ . Επίσης, συγκρίνοντας τα τρία βιοεξανθρακώματα και το χώμα, το BC-RH είχε τη χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα για όλα τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν, παρόλο που η τιμή της ειδικής επιφάνειας ήταν η υψηλότερη ( $155 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Συνεπώς, η ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα προσροφητικά υλικά δεν φάνηκε να σχετίζεται με την τιμή της ειδικής τους επιφάνειας.

Η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης (πχ. σύγκριση των ποσοστών απομάκρυνσης) με αυτά τις διεθνούς βιβλιογραφίας δεν είναι εφικτή, καθώς οι συνθήκες και οι παράμετροι (π.χ. τιμή pH διαλυμάτων, είδος και δόση προσροφητικού υλικού, θερμοκρασία διεξαγωγής πειραμάτων προσρόφησης κ.ά.) διαφέρουν σημαντικά



Πίνακας 3.13. Ειδικές επιφάνειες (BET) και μέγεθος πόρων βιοεξανθρακωμάτων.

Βιοεξανθράκωμα	Ειδική επιφάνεια (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Μέγεθος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)
BC-RH	155	0,153
BC-SS	51	0,058
BC-SW	5	0,029

από μελέτη σε μελέτη. Επίσης, η έρευνα γύρω από την απομάκρυνση των As<sup>5+</sup>, Cr<sup>3+</sup> και Cr<sup>6+</sup> από τα βιοεξανθρακώματα και από άλλα προσροφητικά υλικά αφορά κυρίως σε πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών (της τάξης των mg/L) (Mohan et al., 2011; Shen et al., 2012). Υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων παρατηρούνται κατά βάση στα βιομηχανικά λύματα και όχι σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής επιλέχθηκε να γίνει προσομοίωση μιας μέτριας ρύπανσης του νερού από βαρέα μέταλλα, σύμφωνα πάντα με τα όρια που τίθενται για το πόσιμο νερό (Council Directive 98/83/EC, 1998; US EPA, 2009). Χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (της τάξης των μg/L) έχουν αναφερθεί σε μελέτες με ενεργούς άνθρακες. Για παράδειγμα, οι Chuang et al. (2005) χρησιμοποίησαν φλοιό βρώμης για την παραγωγή ενεργών ανθράκων και την απομάκρυνση As<sup>5+</sup> αρχικής συγκέντρωσης 25-200 μg/L και βρήκαν ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού ήταν 3,09 mg As/g ενεργού άνθρακα. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτή την περίπτωση οι δόσεις του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη συγκεκριμένης τιμής απομάκρυνσης As<sup>5+</sup> ήταν πολύ χαμηλότερες σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, για την επίτευξη ιδίου επιπέδου απομάκρυνσης.

#### 3.4.3. Εκρόφιση βαρέων μετάλλων

Τα πειράματα της εκρόφισης διεξήχθησαν με αποκλειστικό σκοπό τη διερεύνηση του κατά πόσον η προσρόφιση των βαρέων μετάλλων από τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος είναι αναστρέψιμη ή όχι. Σε γενικές γραμμές, η μέγιστη εκρόφιση παρατηρήθηκε για τις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της προσρόφισης και συνεπώς, για τις περιπτώσεις όπου η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα προσροφητικά υλικά ήταν η μέγιστη. Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζονται οι εκροφήσεις που σημειώθηκαν για όλα τα μέταλλα, ως ποσοστό της ποσότητας των μετάλλων που είχαν απομακρυνθεί στα πειράματα της προσρόφισης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι εκροφήσεις διέφεραν σημαντικά όχι μόνο μεταξύ των βαρέων μετάλλων, αλλά και μεταξύ των προσροφητικών υλικών. Όσον αφορά στην περίπτωση της εκρόφισης του As<sup>5+</sup>, το μέγιστο ποσοστό εκρόφισης σημειώθηκε για την περίπτωση του εδάφους, καθώς αυτό εκρόφησε περίπου το 24% της ποσότητας του As<sup>5+</sup> που είχε προσροφήσει. Από την άλλη μεριά, το BC-SW, το οποίο ήταν το πιο αποτελεσματικό υλικό στην απομάκρυνση του As<sup>5+</sup> (απομάκρυνε περίπου 98% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου), εκρόφησε μόλις το 4% της ποσότητας που είχε προσροφήσει. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την περίπτωση του BC-RH ήταν περίπου 0 (κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου) και για το BC-SS ήταν 10%. Τα

Πίνακας 3.14. Ποσότητα βαρέων μετάλλων που εκροφήθηκαν, εκφρασμένη ως ποσοστό (%) της ποσότητας που είχε απομακρυνθεί στα πειράματα προσρόφησης.

Μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μg/L)	Ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλου (%) <sup>α</sup>				Ποσοστό εκρόφησης μετάλλου (%) <sup>β</sup>			
		BC-RH	BC-SS	BC-SW	Έδαφος	BC-RH	BC-SS	BC-SW	Έδαφος
As <sup>5+</sup>	300	56	80	98	69	BDL <sup>γ</sup>	10	4	24
Cr <sup>3+</sup>	610	75	98	98	94	4	BDL	BDL	1
Cr <sup>6+</sup>	850	23	22	27	17	4	BDL	BDL	21

<sup>α</sup> Τα ποσοστά προέκυψαν για τις εξής δόσεις προσροφητικών υλικών: 16 g/L για την περίπτωση των As<sup>5+</sup> και Cr<sup>6+</sup>, και 4 g/L για την περίπτωση του Cr<sup>3+</sup>.

<sup>β</sup> Ως ποσοστό της ποσότητας του μετάλλου που έχει προσροφηθεί.

<sup>γ</sup> BDL: Below Detection Limit (κάτω από το όριο ανίχνευσης).

αποτελέσματα αυτά είναι μείζονος σημασίας, καθώς υποδεικνύουν ότι παρόλο που τα βιοεξανθρακώματα και το έδαφος εμφάνισαν, σε ορισμένες περιπτώσεις, παραπλήσια ποσοστά απομάκρυνσης του As<sup>5+</sup>, τα βιοεξανθρακώματα ήταν πιο αποτελεσματικά στην κατακράτηση του μετάλλου αυτού. Απεναντίας, το έδαφος εκρόφησε σημαντική ποσότητα του μετάλλου που είχε προσροφήσει. Από περιβαλλοντική σκοπιά, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος θα μπορούσε να βελτιώσει την ικανότητα του εδάφους να κατακρατεί βαρέα μέταλλα, περιορίζοντας έτσι την πιθανή έκπλυσή τους στον υπόγειο υδροφόρο.

Παρόμοια ήταν τα ευρήματα και για την περίπτωση του Cr<sup>6+</sup>. Το έδαφος εκρόφησε το 21% της ποσότητας του Cr<sup>6+</sup> που είχε προσροφήσει. Τα βιοεξανθρακώματα, τα οποία είχαν μεταξύ τους αλλά και με το χώμα παραπλήσια ποσοστά απομάκρυνσης του Cr<sup>6+</sup>, εκρόφησαν σε κάθε περίπτωση λιγότερο από 4% της ποσότητας του μετάλλου που είχαν προσροφήσει. Τα χαμηλότερα ποσοστά εκρόφησης σημειώθηκαν για την περίπτωση του Cr<sup>3+</sup>, καθώς τόσο για τα βιοεξανθρακώματα, όσο και για το έδαφος δεν ξεπέρασαν για κανένα υλικό το 4%. Η υψηλή ικανότητα συγκράτησης του Cr<sup>3+</sup> είναι πιθανό να σχετίζεται με τις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των προσροφητικών υλικών και το κατιοντικό μέταλλο.

### 3.5. Μελέτη απομάκρυνσης $As^{5+}$ και $Cr^{6+}$ από τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα

Οι χρόνοι επαφής που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προσρόφησης με τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα ήταν ίδιοι με τους χρόνους επίτευξης της ισορροπίας, που καθορίστηκαν μέσα από τα πειράματα κινητικής των μη τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων. Η απλούστευση αυτή έγινε βάσει της παραδοχής ότι τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα θα έχουν ενισχυμένες προσροφητικές ικανότητες και κατά συνέπεια ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας θα είναι ενδεχομένως μικρότερος από τον αντίστοιχο χρόνο που χρειάζεται για τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα. Έτσι, για τα πειράματα ισορροπίας, ο χρόνος επαφής ήταν 24 h για την περίπτωση του  $As^{5+}$  και 96 h για την περίπτωση του  $Cr^{6+}$ .

Η προσομοίωση των ισόθερμων προσρόφησης του  $As^{5+}$  και του  $Cr^{6+}$  στα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα έγινε με τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τα μοντέλα αυτά, αλλά και οι παραδοχές στις οποίες στηρίζονται έχουν περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 3.4.2. Οι σταθερές και οι συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich, για την περίπτωση των τροποποιημένων με 11,4% κ.β  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^0$  και  $Fe^{3+}$  βιοεξανθρακωμάτων (πρώτο σετ πειραμάτων) και των τροποποιημένων με 2,3% κ.β.  $Fe^0$  και  $Fe^{3+}$  βιοεξανθρακωμάτων (δεύτερο σετ πειραμάτων), παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.15 και 3.16, αντίστοιχα. Οι ισόθερμες προσρόφησης του  $As^{5+}$  και του  $Cr^{6+}$  για το πρώτο και το δεύτερο σετ πειραμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.5 και 3.6. Όσον αφορά στο πρώτο σετ πειραμάτων (Πίνακας 3.15, Σχήμα 3.6), καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων, και για τα δύο βαρέα μέταλλα, έγινε από το μοντέλο του Freundlich, παρόλο που η πλειοψηφία των ισόθερμων προσρόφησης δεν προσομοιάζονταν ούτε από το μοντέλο του Langmuir ούτε από αυτό του Freundlich. Σε πολλές περιπτώσεις, όπως είναι η περίπτωση της προσρόφησης του  $Cr^{6+}$  στα BC-RH- $Ca^{2+}$ , BC-RH- $Fe^0$  και BC-SW- $Fe^0$ , σημειώθηκαν πολύ χαμηλές απομακρύνσεις, καθώς επίσης και ίδιες τιμές απομάκρυνσης ανεξάρτητα από τη δόση του προσροφητικού υλικού, με αποτέλεσμα οι τιμές της σταθεράς K του Freundlich να είναι πολύ χαμηλές (φτάνοντας ακόμη και τα  $10^{-95}$ ) παρόλο που οι συντελεστές συσχέτισης ήταν υψηλοί (τιμές που άγγιζαν το 0,933). Όσον αφορά στην προσρόφηση του  $Cr^{6+}$  στα τροποποιημένα με  $Fe^{3+}$  βιοεξανθρακώματα (BC-RH- $Fe^{3+}$  και BC-SW- $Fe^{3+}$ ) τα πειραματικά δεδομένα δεν προσομοιάστηκαν από κανένα από τα δύο μοντέλα, καθώς για αυτές τις περιπτώσεις, η αύξηση της δόσης του προσροφητή οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του μετάλλου. Επίσης, η απομάκρυνση του  $As^{5+}$  από το BC-RH- $Fe^{3+}$  δεν προσομοιάστηκε από κανένα εκ των δύο μοντέλων, καθώς οι απομακρύνσεις που σημειώθηκαν ήταν >97% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, για όλες τις δόσεις προσροφητικού υλικού που μελετήθηκαν. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στο δεύτερο σετ πειραμάτων (Πίνακας 3.16, Σχήμα 3.7). Το μοντέλο του Freundlich προσομοίασε καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα σε σχέση με το μοντέλο του Langmuir (οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης για το μοντέλο του Freundlich κυμαίνονταν από 0,965 έως 0,985), εκτός από την περίπτωση της απομάκρυνσης του  $Cr^{6+}$  από το BC-RH- $Fe^{3+}$ , όπου τα αποτελέσματα προσομοιάστηκαν από το μοντέλο του Langmuir (δεν επετεύχθη προσομοίωση

Πίνακας 3.15. Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir (πρώτο σετ πειραμάτων – 11,4% κ.β.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Δείγμα	Μέταλλο	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
		Q	b	R <sup>2</sup>	K	1/n	R <sup>2</sup>
BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$	$\text{As}^{5+}$	1000	0,003	0,879	5,14	0,81	0,974
	$\text{Cr}^{6+}$	NF <sup>a</sup>	NF	NF	NF	NF	NF
BC-RH- $\text{Fe}^0$	$\text{As}^{5+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$	$\text{As}^{5+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
BC-SW- $\text{Fe}^0$	$\text{As}^{5+}$	555,56	0,003	0,665	4,52	0,70	0,971
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$	$\text{As}^{5+}$	NF	NF	NF	4,36	1,24	0,580
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF

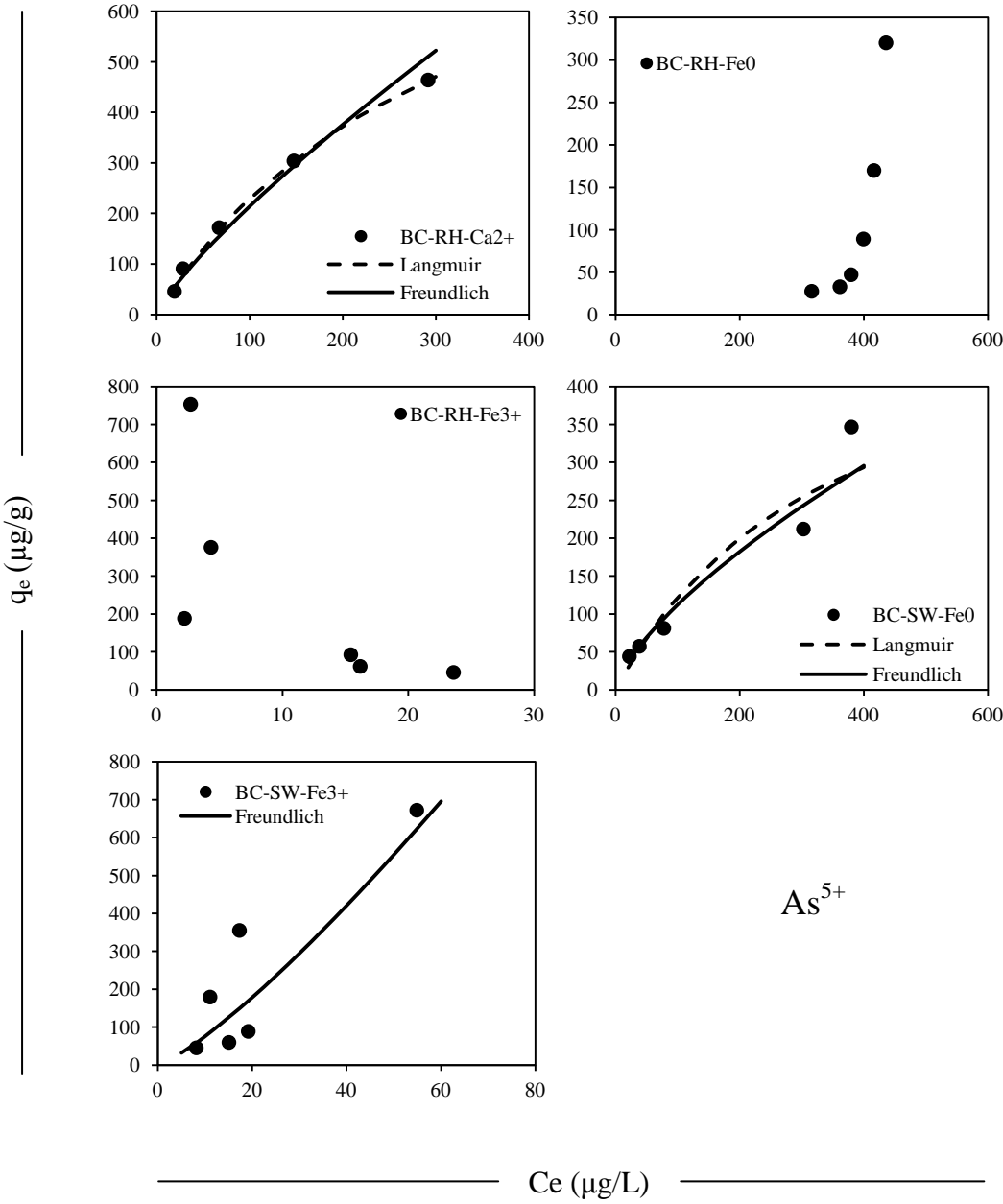
<sup>a</sup> NF: No Fit (το μοντέλο δεν προσομοιάζει)

Πίνακας 3.16. Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir (δεύτερο σετ πειραμάτων – 2,3% κ.β.  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ ).

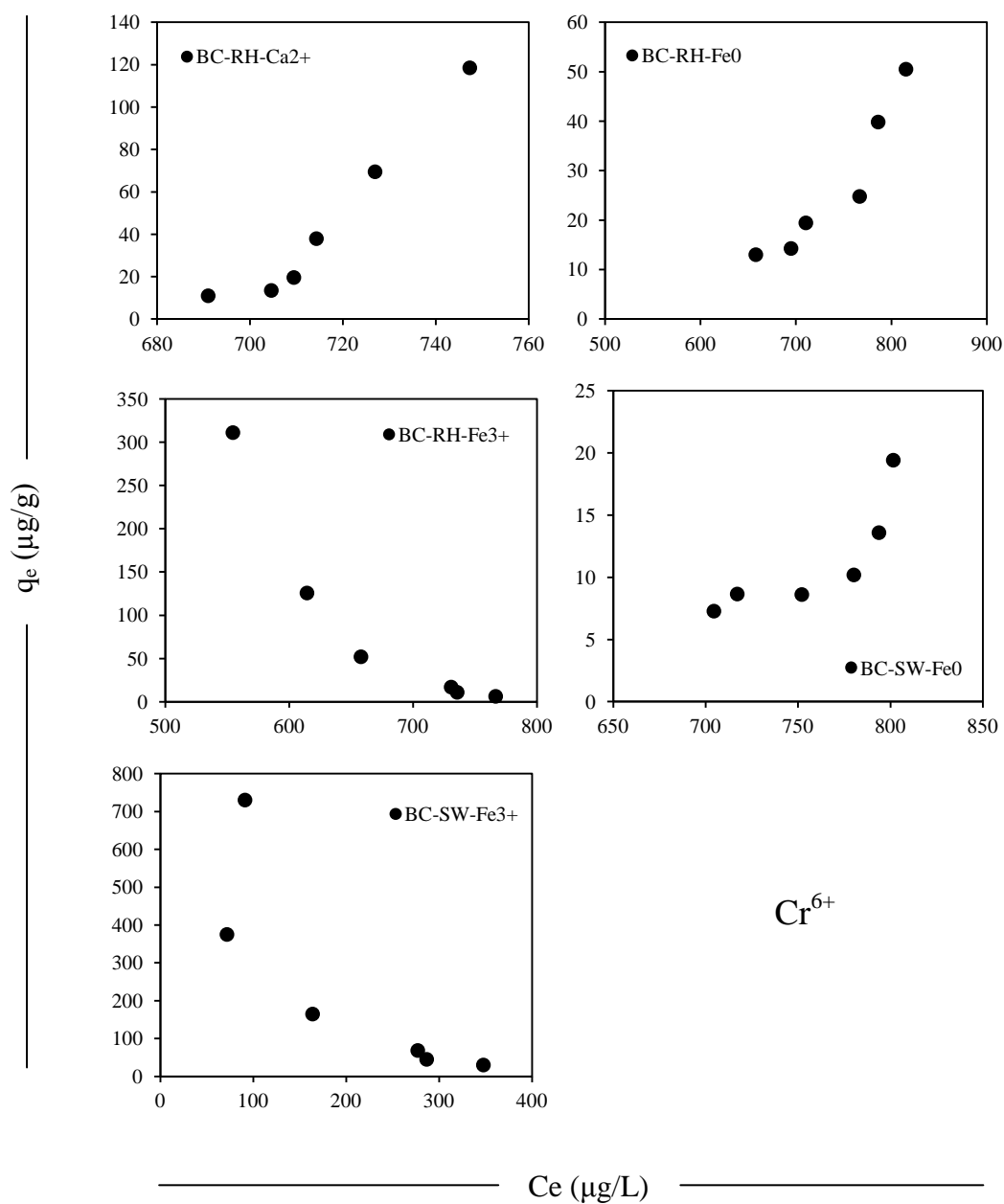
Δείγμα	Μέταλλο	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
		Q	b	R <sup>2</sup>	K	1/n	R <sup>2</sup>
BC-RH- $\text{Fe}^0$	$\text{As}^{5+}$	NF <sup>a</sup>	NF	NF	NF	NF	NF
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$	$\text{As}^{5+}$	NF	NF	NF	$5.73 \times 10^{-4}$	2.05	0.965
	$\text{Cr}^{6+}$	58.48	0.04	0.925	NF	NF	NF
BC-SW- $\text{Fe}^0$	$\text{As}^{5+}$	400	0.005	0.796	8.31	0.57	0.970
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF
BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$	$\text{As}^{5+}$	454.55	0.005	0.834	8.67	0.59	0.985
	$\text{Cr}^{6+}$	NF	NF	NF	NF	NF	NF

<sup>a</sup> NF: No Fit (το μοντέλο δεν προσομοιάζει)

με το μοντέλο του Freundlich). Και στο δεύτερο σετ πειραμάτων υπήρξαν τέσσερις περιπτώσεις όπου τα πειραματικά δεδομένα δεν προσομοιάστηκαν με κανένα από τα δύο μοντέλα, εξ αιτίας, κατά κύριο λόγο, των χαμηλών απομακρύνσεων που σημειώθηκαν. Για παράδειγμα, είναι χαρακτηριστικό ότι το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που σημειώθηκε για την περίπτωση της προσρόφησης του  $\text{Cr}^{6+}$  στο BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν μόλις 5% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου. Και για τα δύο σετ πειραμάτων, η αποτυχία του μοντέλου του

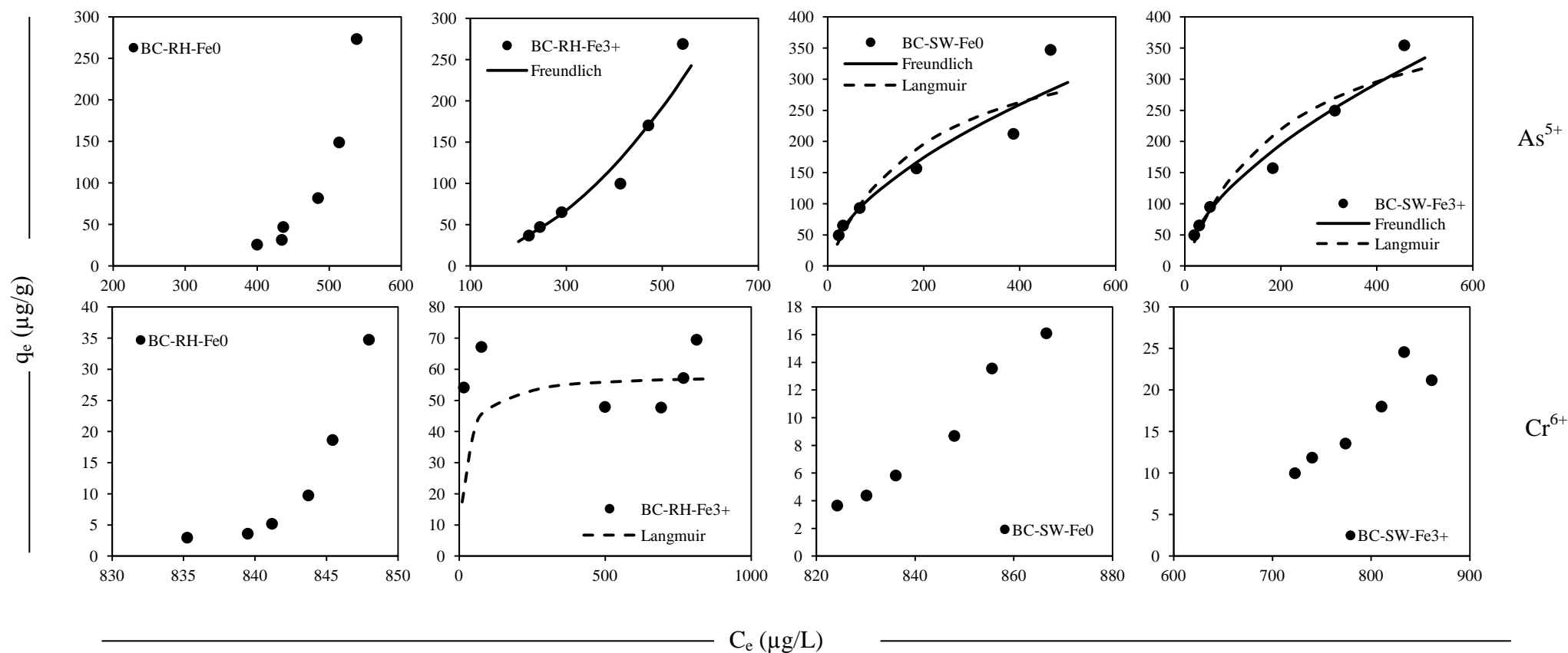


( $\alpha$ )



(β)

Σχήμα 3.6. Ισόθερμες προσρόφησης (α)  $\text{As}^{5+}$  και (β)  $\text{Cr}^{6+}$  στα BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$ , BC-RH- $\text{Fe}^0$ , BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , BC-SW- $\text{Fe}^0$  και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  (πρώτο σετ πειραμάτων - 11,4% κ.β.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ ).



Σχήμα 3.7. Ισόθερμες προσρόφησης  $As^{5+}$  και  $Cr^{6+}$  στα BC-RH-Fe $^0$ , BC-RH-Fe $^{3+}$ , BC-SW-Fe $^0$  και BC-SW-Fe $^{3+}$  (δεύτερο σειτ πειραμάτων – 2,3% κ.β. Fe $^0$  και Fe $^{3+}$ ).

Langmuir να προσομοιάσει τα αποτελέσματα είναι πιθανό να οφείλεται στην ανομοιογένεια της επιφάνειας των αρχικών βιομαζών και κατ' επέκταση των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων. Υπενθυμίζεται ότι το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα και την προσρόφηση των  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$  από τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα (βλ. παράγραφο 3.4.2). Τέλος, οι τιμές των σταθερών  $1/n$  του Freundlich, που παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.14 και 3.15, είναι ενδεικτικές του κατά πόσον οι ισόθερμες είναι ευνοϊκές ( $1/n < 1$ ) ή μη ευνοϊκές ( $1/n > 1$ ). Για την πλειοψηφία των πειραμάτων που διεξήχθησαν η προσρόφηση των μετάλλων στα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα περιγράφηκαν από μη ευνοϊκές ισόθερμες Freundlich.

Στον Πίνακα 3.17 παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά απομακρύνσεων που προέκυψαν από τα πειράματα ισορροπίας, και για τα δύο σετ πειραμάτων, καθώς επίσης και οι τιμές pH των διαλυμάτων μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων προσρόφησης (μετά τη διέλευση του χρόνου ισορροπίας). Τα εμποτισμένα με 11,4% κ.β.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  ή  $\text{Fe}^{3+}$  βιοεξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού και από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων, βρέθηκαν να είναι πολύ αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  από τα υδατικά διαλύματα, καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης που σημειώθηκαν ήταν  $>95\%$  της αρχικής ποσότητας του μετάλλου. Εξαιρέση αποτελεί το BC-RH- $\text{Fe}^0$ , για το οποίο το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 58%. Συγκρίνοντας τα ποσοστά αυτά με τα αντίστοιχα των μη τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων (βλ. Πίνακα 3.11), προκύπτει ότι η τροποποίηση των υλικών ενίσχυσε σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα έναντι του  $\text{As}^{5+}$ . Το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού είχε σχετικά χαμηλή προσροφητική ικανότητα έναντι του  $\text{As}^{5+}$  (το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 25%), ενώ το τροποποιημένο BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$  απομάκρυνε περισσότερο από το 95% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου. Μελέτη των Diamadoroulos et al. (1993) αναφέρει ότι σε pH 10, τα αρσενικά ιόντα αντιδρούν με το οξείδιο του ασβεστίου με αποτέλεσμα να απομακρύνεται σημαντική ποσότητα του μετάλλου. Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη την αλκαλική φύση του διαλύματος του BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$  (pH 10.8), είναι πολύ πιθανό το Ca να συνέβαλε στην απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  με κατακρήμνιση. Εξάλλου, ο λόγος της τροποποίησης του συγκεκριμένου βιοεξανθρακώματος με  $\text{Ca}^{2+}$ , ήταν η παραδοχή ότι η ικανότητα απομάκρυνσης του  $\text{As}^{5+}$  από το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων οφειλόταν στην παρουσία CaO στην τέφρα του.

Όσον αφορά στην περίπτωση τροποποίησης των υλικών με  $\text{Fe}^{3+}$ , η βέλτιστη δόση προσροφητή για την επίτευξη της μέγιστης απομάκρυνσης ήταν 1 και 2 g/L για τα BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ , αντίστοιχα (δόσεις ιδιαίτερα χαμηλές σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά που μελετήθηκαν). Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό του ότι ακόμα και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  και του BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν δυνατόν να απομακρύνουν σχεδόν όλη την ποσότητα του  $\text{As}^{5+}$  από το υδατικό διάλυμα. Το πολύ όξινο pH των δύο αντίστοιχων διαλυμάτων (pH < 3) υποδεικνύει ότι το  $\text{As}^{5+}$  είναι πιθανό να μην απομακρύνθηκε μέσω κατακρήμνισης, καθώς σε τόσο χαμηλά pH ο Fe είναι διαλυτός στο νερό. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται περαιτέρω από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του Fe στα διηθήματα (Πίνακας 3.18). Η συγκέντρωση του Fe στα διηθήματα των BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  βρέθηκε να είναι υψηλή, αγγίζοντας, αντίστοιχα, το 3,67 και 0,49% της ποσότητας του Fe που υπήρχε αρχικά στα βιοεξανθρακώματα. Υπό όξινες συνθήκες, η



Πίνακας 3.17. Μέγιστες απομακρύνσεις (%) των  $\text{As}^5$  και  $\text{Cr}^{6+}$  που σημειώθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας για το πρώτο και δεύτερο σετ πειραμάτων.

Μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μg/L)	Μέγιστη απομάκρυνση (%)								Βέλτιστη δόση προσροφητή (g/L)										
		11,4% κ.β. Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>0</sup> & Fe <sup>3+</sup>					2,3% κ.β. Fe <sup>0</sup> & Fe <sup>3+</sup>			11,4% κ.β. Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>0</sup> & Fe <sup>3+</sup>					2,3% κ.β. Fe <sup>0</sup> & Fe <sup>3+</sup>					
		BC-RH-Ca <sup>2+</sup>	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>	BC-RH-Ca <sup>2+</sup>	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>	
As <sup>5+</sup>	800		>95	58	>95	>95	>95	50	72	>95	>95	8	16	1	12	2	16	16	12	12
		pH <sup>a</sup>	10,8	7,4	2,4	10,9	2,8	7,0	6,8	10,4	9,0									
Cr <sup>6+</sup>	850		20	24	35	14	89	5	>95	7	18	16	16	1	16	1	16	16	16	16
		pH	10,0	6,9	2,9	11,0	3,2	6,8	5,7	10,3	8,4									

<sup>a</sup> τιμή pH διαλύματος μετά το πέρας του πειράματος ισορροπίας.

Πίνακας 3.18. Ποσότητα Fe που εκπλύεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας.

Μέταλλο	Δόση Fe (%)	Δείγμα	Ποσότητα Fe στο βιοεξανθράκωμα (%)	Βέλτιστη δόση προσροφητή (g/L)	Ποσότητα Fe στο διήθημα (mg/L)	Ποσότητα Fe που εκπλύθηκε (%) <sup>a</sup>
As <sup>5+</sup>	11,4	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	37.3	16	0.38	0.006
		BC-RH-Fe <sup>3+</sup>		1	13.7	3.672
		BC-SW-Fe <sup>0</sup>	27.2	12	0.12	0.004
		BC-SW-Fe <sup>3+</sup>		2	2.64	0.486
	2,3	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	7.4	16	0,28	0.024
		BC-RH-Fe <sup>3+</sup>		16	0.78	0.066
		BC-SW-Fe <sup>0</sup>	5.4	12	0.97	0.150
		BC-SW-Fe <sup>3+</sup>		12	0.04	0.006
Cr <sup>6+</sup>	11,4	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	37.3	16	0,60	0.010
		BC-RH-Fe <sup>3+</sup>		1	12.79	3.428
		BC-SW-Fe <sup>0</sup>	27.2	16	0.10	0.002
		BC-SW-Fe <sup>3+</sup>		1	0.15	0.000
	2,3	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	7.4	16	0.11	0.010
		BC-RH-Fe <sup>3+</sup>		16	0.84	0.071
		BC-SW-Fe <sup>0</sup>	5.4	16	0.04	0.005
		BC-SW-Fe <sup>3+</sup>		16	0.02	0.003

<sup>a</sup> ποσοστό (%) της ποσότητας Fe που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα.

επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων ενδέχεται να ήταν θετικά φορτισμένη και έτσι η μεγάλη απομάκρυνση του As<sup>5+</sup> να οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στα αρνητικά φορτισμένα αρσενικά ιόντα και στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Επιπρόσθετα, η ποσότητα του Fe που δεν εκπλύθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης είναι πολύ πιθανό να συγκρατήθηκε στη στερεή μήτρα των βιοεξανθρακωμάτων και να συνέβαλε θετικά στην ηλεκροστατική έλξη μεταξύ προσροφητή και προσροφήματος. Οι Zhang et al. (2013b) έχουν επίσης βρει, σε αντίστοιχη μελέτη, ότι το εμποτισμένο με Fe<sup>3+</sup> βιοεξανθράκωμα είχε υψηλή προσροφητική ικανότητα έναντι του As<sup>5+</sup>, η οποία έφτανε περίπου τα 3,15 mg/kg. Υψηλότερες τιμές απομάκρυνσης σημειώθηκαν από τους Samsuri et al. (2013), οι οποίοι τροποποίησαν με Fe<sup>3+</sup> βιοεξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού και απόβλητα επεξεργασίας καρπών φοίνικα και βρήκαν ότι η προσροφητική τους ικανότητα έναντι του As<sup>5+</sup> ήταν ίση με 16,4 και 15,5 mg/g, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης του μετάλλου ήταν η αντίδρασή του με ομάδες FeOH και FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Τέλος, οι Cope et al. (2014), οι οποίοι επίσης παρήγαγαν τροποποιημένα με Fe<sup>3+</sup>

βιοεξανθρακώματα για την απομάκρυνση του  $As^{5+}$ , βρήκαν ότι η μέγιστη απομάκρυνση του υλικού ήταν 606  $\mu\text{g/g}$ , ενώ η αντίστοιχη του μη τροποποιημένου ήταν αμελητέα. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι η απομάκρυνση του μετάλλου εξαρτάται από την παρουσία κατάλληλων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξείδια σιδήρου.

Όσον αφορά στην περίπτωση των τροποποιημένων με  $Fe^0$  βιοεξανθρακωμάτων, BC-RH- $Fe^0$  και BC-SW- $Fe^0$ , τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης  $As^{5+}$  που σημειώθηκαν ήταν 58 και >95%, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη το αλκαλικό pH των αντίστοιχων διαλυμάτων, θεωρείται αρκετά πιθανό να δημιουργήθηκε ίζημα  $Fe(OH)_3$  και συνεπώς το  $As^{5+}$  να απομακρύνθηκε με συγκατακρήμνιση. Η χαμηλή συγκέντρωση του Fe στα διηθήματα των BC-RH- $Fe^0$  και BC-SW- $Fe^0$  (0,006 και 0,004% της ποσότητας του Fe που περιείχαν αρχικά τα βιοεξανθρακώματα) ενισχύει ακόμα περισσότερο την υπόθεση της συγκατακρήμνισης. Τα ευρήματα αυτά είναι σε συμφωνία με αυτά προηγούμενων μελετών που έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe μειώνεται όσο αυξάνεται η τιμή του pH (Tyronola and Nikolaidis, 2009). Επίσης, εάν θεωρηθεί ότι ο Fe ήταν ισχυρά συνδεδεμένος με τη στερεή μήτρα του βιοεξανθρακώματος, ένας άλλος πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης του  $As^{5+}$  είναι η ηλεκτροστατική του έλξη με τις θετικά φορτισμένες ενεργές ομάδες στην επιφάνεια των BC-RH- $Fe^0$  και BC-SW- $Fe^0$ .

Σχετικά με το δεύτερο σετ πειραμάτων, η τροποποίηση με την προσθήκη 2,3% κ.β.  $Fe^{3+}$  έριξε το pH των διαλυμάτων (αρσενικού και χρωμίου) του BC-RH- $Fe^{3+}$ , ενώ δεν επηρέασε καθόλου την αλκαλική φύση των διαλυμάτων του BC-SW- $Fe^0$ . Συνεπώς, η προσαρμογή της τιμής του pH σε σχεδόν ουδέτερες τιμές με την προσθήκη 0,1M  $NaHCO_3$  έγινε μόνο για τα διαλύματα του BC-RH- $Fe^{3+}$ . Αναφορικά με την περίπτωση του  $As^{5+}$ , το BC-RH- $Fe^{3+}$  απομάκρυνε περίπου το 72% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα. Μάλιστα, η απομάκρυνση αυτή σημειώθηκε για τη μέγιστη δόση προσροφητικού υλικού που μελετήθηκε (16 g/L). Το ποσοστό αυτό είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο που σημειώθηκε στο πρώτο σετ πειραμάτων, πιθανόν λόγω της μικρότερης ποσότητας  $Fe^{3+}$  που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων ή ακόμα και λόγω της σχεδόν ουδέτερης τιμής pH του διαλύματος, που υποδηλώνει ένα διαφορετικό μηχανισμό απομάκρυνσης του μετάλλου (κατακρήμνιση). Λαμβάνοντας υπόψη την πολύ χαμηλή συγκέντρωση Fe που βρέθηκε στο αντίστοιχο διήθημα, είναι πολύ πιθανό κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης να δημιουργήθηκε  $Fe(OH)_3$  και το  $As^{5+}$  να απομακρύνθηκε με συγκατακρήμνιση. Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης του μετάλλου είναι η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων αρσενικών ιόντων και των θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος. Το ποσοστό απομάκρυνσης  $As^{5+}$  που σημειώθηκε από το BC-SW- $Fe^{3+}$  ήταν ίδιο με το αντίστοιχο του πρώτου σετ πειραμάτων (>95%), παρόλο που η βέλτιστη δόση προσροφητικού υλικού για την επίτευξη της συγκεκριμένης απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερη (12 g/L). Το αλκαλικό pH του διαλύματός του BC-SW- $Fe^{3+}$  και η χαμηλή συγκέντρωση του Fe στο διήθημα (0,04 mg/L) υποδεικνύει ότι οι πιθανοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του  $As^{5+}$  ήταν είτε η συγκατακρήμνισή του με το  $Fe(OH)_3$  είτε η ηλεκτροστατική του έλξη με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Η τροποποίηση του φλοιού ρυζιού και του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων με 2,3% κ.β.  $Fe^0$ , ενίσχυσε την προσροφητική ικανότητα των αντίστοιχων βιοεξανθρακωμάτων σε

σχέση με τα μη-τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα (βλ. Πίνακα 3.11). Επίσης, παρόλο που η ποσότητα του  $\text{Fe}^0$  που χρησιμοποιήθηκε για τον εμποτισμό ήταν πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτήν του πρώτου σετ πειραμάτων, τα ποσοστά απομάκρυνσης που σημειώθηκαν ήταν περίπου ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων, ακόμα και με μικρές ποσότητες  $\text{Fe}^0$ , μπορεί να έχει πολύ θετικές επιπτώσεις στην απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  από τα υδατικά διαλύματα.

Όσον αφορά στην περίπτωση της απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  από τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, οι απομακρύνσεις οι οποίες σημειώθηκαν ήταν αρκετά μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες για το  $\text{As}^{5+}$ . Αναφορικά με το πρώτο σετ πειραμάτων, ο εμποτισμός του φλοιού ρυζιού με 11,4% κ.β.  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Fe}^0$  δεν είχε καμία επίδραση στην προσροφητική ικανότητα του αντίστοιχου βιοεξανθρακώματος, καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  που σημειώθηκαν ήταν αρκετά χαμηλά (απομάκρυνση <25% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου) και κοντά σε αυτά των μη τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων (βλ. Πίνακα 3.11). Επιπρόσθετα, ο εμποτισμός του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων με  $\text{Fe}^0$  φάνηκε να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, καθώς το BC-SW- $\text{Fe}^0$  απομάκρυνε μόλις το 14% της αρχικής συγκέντρωσης του  $\text{Cr}^{6+}$  (Πίνακας 3.17). Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένας από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  είναι η ηλεκτροστατική του έλξη με τις θετικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών, είναι αναμενόμενο οι υψηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης να σημειώνονται σε χαμηλές τιμές pH (Saha and Orvig, 2010). Συνεπώς, είναι πολύ πιθανό, οι υψηλές τιμές pH των διαλυμάτων των BC-RH- $\text{Ca}^{2+}$ , BC-RH- $\text{Fe}^0$  και BC-SW- $\text{Fe}^0$  να σχετίζονται με την αποπρωτονοποίηση των λειτουργικών τους ομάδων και κατ' επέκταση την απώθηση των αρνητικά φορτισμένων ιόντων  $\text{Cr}^{6+}$ . Σχετικά με τα BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ , τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης που σημειώθηκαν ήταν 35 και 89%, αντίστοιχα, και αφορούσαν στη χαμηλότερη δόση προσροφητικού υλικού που μελετήθηκε (1 g/L). Ωστόσο, για τα συγκεκριμένα βιοεξανθρακώματα, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση στη δόση του προσροφητικού υλικού είχε ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση στο ρυθμό απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  (Σχήμα 3.5). Για παράδειγμα, το ποσοστό απομάκρυνσης που σημειώθηκε για το BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν 11%, όταν η δόση του προσροφητικού υλικού ήταν η μέγιστη (16 g/L), ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για το BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν 58% κ.β. Επίσης, όσο αυξανόταν η δόση του προσροφητή, το pH των διαλυμάτων μειωνόταν. Συνεπώς, είναι πολύ πιθανόν οι πολύ όξινες συνθήκες (Πίνακας 3.17) να είχαν θετική επίδραση στη διαλυτότητα του Fe και κατ' επέκταση αρνητική στην απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$  από τα βιοεξανθρακώματα. Ένα σημαντικό εύρημα είναι ότι η ποσότητα του Fe που βρέθηκε στο διήθημα του διαλύματος του BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν αρκετά υψηλή (3,43% της ποσότητας του Fe που υπήρχε στο τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα) και αυτό είναι πιθανό να σχετίζεται με τη χαμηλή τιμή pH του διαλύματος. Από την άλλη μεριά, η ποσότητα του Fe που ξεπλύθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης από το BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν σχεδόν μηδενική, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο Fe είναι πιθανό να κατακρατήθηκε στη στερεή μήτρα του βιοεξανθρακώματος και να συνέβαλε στη δέσμευση του  $\text{Cr}^{6+}$  μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως δεδομένης της όξινης φύσης των διαλυμάτων των BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  και BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  (pH 2,9 και 3,2 αντίστοιχα), δεν αποκλείεται καθόλου, της δέσμευσης του  $\text{Cr}^{6+}$  να ακολούθησε μερική ή πλήρης αναγωγή του σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Πειράματα προσρόφησης

$\text{Cr}^{6+}$  σε βιοεξανθρακώματα, των Dong et al. (2011), καθώς και των Shen et al. (2012) έδειξαν ότι ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$ , υπό ισχυρά όξινες συνθήκες, ήταν η ηλεκτροστατική έλξη του  $\text{Cr}^{6+}$  και η μετέπειτα αναγωγή του σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Αρχικά, σύμφωνα με τους ερευνητές, έλαβε χώρα ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του προσροφητή και του  $\text{Cr}^{6+}$ , έπειτα αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$  και τέλος, μέρος του  $\text{Cr}^{3+}$  δεσμεύτηκε στις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και το υπόλοιπο ελευθερώθηκε στο διάλυμα.

Στο δεύτερο σετ πειραμάτων, η τροποποίηση των βιομαζών με την προσθήκη 2,3% κ.β.  $\text{Fe}^{3+}$  μείωσε πολύ την τιμή του pH του διαλύματος  $\text{Cr}^{6+}$  του BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , ωστόσο δεν είχε καμία επίπτωση στην αλκαλική φύση του διαλύματος του BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ . Συνεπώς, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης, η τιμή του pH του διαλύματος του BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , προσαρμόστηκε (με προσθήκη 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ ) σε σχεδόν ουδέτερες τιμές. Η απουσία ισχυρά όξινων συνθηκών ευνόησε την απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$  από το BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$ , καθώς οι μέγιστες απομακρύνσεις που σημειώθηκαν ήταν >95% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου (ποσοστό πολύ υψηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο του μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος από φλοιό ρυζιού). Φαίνεται, λοιπόν, ότι η τιμή του pH του διαλύματος ήταν ο βασικότερος παράγοντας που επηρέαζε την απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$ , καθώς ο εμποτισμός με μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{Fe}^{3+}$  και χαμηλότερες τιμές pH (πρώτο σετ πειραμάτων), δεν έδωσαν εξίσου υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκέντρωση του διαλυτού Fe που βρέθηκε στο διήθημα του BC-RH- $\text{Fe}^{3+}$  ήταν σχεδόν αμελητέα, θεωρείται πολύ πιθανό να υπήρξε ισχυρή κατακράτηση του Fe στο βιοεξανθράκωμα και δέσμευση του  $\text{Cr}^{6+}$  μέσω ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ μετάλλου και επιφάνειας προσροφητή. Όσον αφορά στο BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$ , η προσροφητική του ικανότητα έναντι του  $\text{Cr}^{6+}$  ήταν αρκετά χαμηλή φτάνοντας μόλις το 18% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα. Η αλκαλική φύση του διαλύματος του BC-SW- $\text{Fe}^{3+}$  (pH 8,4) είναι πολύ πιθανό να παρεμπόδιζε τη δέσμευση του μετάλλου, καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί από πολλούς ερευνητές ο ρυθμός απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  μειώνεται όσο αυξάνεται το pH του διαλύματος (Bayat, 2002; Jiang et al., 2008). Τέλος, η τροποποίηση του φλοιού ρυζιού και του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων με 2,3% κ.β.  $\text{Fe}^0$  δεν φάνηκε να βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα των BC-RH- $\text{Fe}^0$  και BC-SW- $\text{Fe}^0$  έναντι του  $\text{Cr}^{6+}$ , καθώς οι μέγιστες απομακρύνσεις που σημειώθηκαν ήταν ιδιαίτερα χαμηλές (5 και 7% αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό μπορεί να σχετίζεται με το σχεδόν ουδέτερο και αλκαλικό pH των διαλυμάτων των BC-RH- $\text{Fe}^0$  και BC-SW- $\text{Fe}^0$  (pH 6,8 και 10,3 αντίστοιχα), καθώς, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  σημειώνονται κατά βάση σε χαμηλές τιμές pH.

# Κεφάλαιο 4

## Συμπεράσματα & Προοπτικές

### 4.1. Συμπεράσματα διατριβής

Στην παρούσα διδακτορική μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από τρεις διαφορετικές βιομάζες με σκοπό τη χρήση τους για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά. Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο φλοιός ρυζιού, η λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων. Ο φλοιός ρυζιού επελέγη ως μία βιομάζα που υπάρχει σε αφθονία σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ η λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων στα πλαίσια της εναλλακτικής και βιώσιμης αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών.

Στην πρώτη φάση των πειραμάτων (βλ. παράγραφο 3.2.), διερευνήθηκε το κατά πόσο δύνανται να επηρεάσουν την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα οι εξής παράμετροι: θερμοκρασία πυρόλυσης, χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης και εμποτισμός βιομαζών με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  σε δύο διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων δείχναν ότι η θερμοκρασία της πυρόλυσης ήταν η βασική παράμετρος που επηρέασε την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε σημαντική μείωση της απόδοσης, τόσο για εμποτισμένα, όσο και για τα μη εμποτισμένα δείγματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 300 στους 500°C προκάλεσε μείωση της απόδοσης της πυρόλυσης σε BC-RH-K(1) και BC-SS κατά 19,5 και 35,2%, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό φαίνεται να σχετίζεται άμεσα είτε με τη μεγαλύτερη πρωτογενή αποσύνθεση του αρχικού υλικού είτε με τις δευτερογενείς αντιδράσεις του στερεού υπολείμματος της

πυρόλυσης. Όσον αφορά στο χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης, δεν βρέθηκε να επηρεάζει την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, καθώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων ήταν παραπλήσια για χρόνους παραμονής 30, 60 και 90 min. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η διεργασία της πυρόλυσης είναι πολύ πιθανό να ολοκληρώνεται μέσα στα πρώτα 30 min. Επίσης, ο εμποτισμός με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  καθώς επίσης και η αναλογία εμποτισμού δεν επηρέασαν την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα. Αξίζει να σημειωθεί πως για τα μη εμποτισμένα δείγματα από φλοιό ρυζιού, λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων, οι αποδόσεις για θερμοκρασία  $300^{\circ}C$  και χρόνο παραμονής 30 min, ήταν 30,2, 62,5 και 66,1%, αντίστοιχα. Το πολύ χαμηλότερο ποσοστό απόδοση του φλοιού ρυζιού (σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα) είναι πολύ πιθανό να σχετίζεται με το χαμηλό ποσοστό τέφρας και το υψηλό ποσοστό πτητικής ύλης που εμπεριέχει (17,4 και 81,6% κ.β., αντίστοιχα), καθώς η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη συνεπάγεται μεγαλύτερη απώλεια μάζας (Cantrell et al., 2012).

Στη δεύτερη φάση των πειραμάτων (βλ. παράγραφο 3.3.) μελετήθηκε η πιθανή έκπλυση των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται τόσο στη λυματολάσπη, όσο και στα βιοεξανθράκωματα της λυματολάσπης (εμποτισμένα και μη) μέσω της διενέργειας μιας σειράς τεστ έκπλυσης TCLP. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, το μη εμποτισμένο βιοεξανθράκωμα (BC-SS) ήταν το πιο αποτελεσματικό στην κατακράτηση των βαρέων μετάλλων που εμπεριείχε, καθώς η συγκέντρωση όλων των μετάλλων (Cd, Cu, Ni, Pb, Cr και As) στο διήθημά του βρέθηκε να είναι μικρότερη από 0,74 mg/kg. Η αλκαλική και η όξινη φύση των διαλυμάτων των BC-SS-K(0,5) και BC-SS-P(1), αντίστοιχα, είναι πιθανό να σχετίζεται με τη μερική έκπλυση βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις αυτές. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των μετάλλων τόσο στο αρχικό δείγμα της λυματολάσπης, όσο και στα διηθήματα των βιοεξανθρακωμάτων της ήταν πολύ χαμηλότερες από τα όρια που θέτει η EPA (US EPA, 1993) για εφαρμογές της λυματολάσπης στο έδαφος. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι παρόλο που η λυματολάσπη αποτελεί πηγή βαρέων μετάλλων, η εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων της στο έδαφος δε αναμένεται να ελευθερώσει παρά μόνο μικρές ποσότητες των μετάλλων αυτών. Παρόλα αυτά, σε περιπτώσεις εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη στο πεδίο, θα πρέπει πάντα να αποτιμάται ο περιβαλλοντικός κίνδυνος από την πιθανή ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων ή των πιθανών παρακείμενων καλλιεργειών.

Εκτός από την έκπλυση των βαρέων μετάλλων, εξετάστηκε και η πιθανή έκπλυση του K και P που εμπεριείχαν τα εμποτισμένα με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$ , αντίστοιχα, βιοεξανθράκωματα λυματολάσπης. Το δείγμα BC-SS-P(1) βρέθηκε να κατακρατεί όλη την ποσότητα P που εμπεριείχε, καθώς δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου  $PO_4^{3-}$  στο διήθημά του. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης της τέφρας της λυματολάσπης, προκύπτει ότι η υψηλή συγκράτηση των ορθοφωσφορικών στο βιοεξανθράκωμα μπορεί να σχετίζεται με την παρουσία μετάλλων όπως Ca, Fe και Al στο αρχικό υλικό. Ωστόσο, απαιτούνται επιπλέον πειράματα στο πεδίο προκειμένου να διαπιστωθεί εάν ο P είναι διαθέσιμος στα φυτά, καθώς η διαθεσιμότητά του επηρεάζεται από παράγοντες που σχετίζονται τόσο με το έδαφος, όσο και με τις καλλιεργείες. Από την άλλη μεριά, το BC-SS-K(0,5) απελευθέρωσε το 85,7% της ποσότητας του K που εμπεριείχε. Το εύρημα αυτό είναι μείζονος σημασίας καθώς

υποδεικνύει ότι μία επικείμενη εφαρμογή του συγκεκριμένου βιοεξανθρακώματος στο έδαφος θα μπορούσε να είναι ιδιαίτερη ευεργετική για τις καλλιέργειες και να περιορίσει τις ανάγκες για λιπάσματα. Ωστόσο απαιτείται επιπλέον έρευνα με καλλιέργειες, προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο το Κ είναι σε διαθέσιμη μορφή για τα φυτά. Επίσης, δεδομένου ότι οι ποσότητες του Κ που ξεπλένονται μπορεί να είναι υψηλές, σε περίπτωση εφαρμογών στο πεδίο θα πρέπει πάντα να αποτιμάται το περιβαλλοντικό κόστος από μια ενδεχόμενη ρύπανση των υπόγειων υδάτων.

Η τρίτη φάση πειραμάτων περιελάμβανε μία σειρά από τα πειράματα κινητικής, προσρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου (batch), τα οποία πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί η ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων να απομακρύνουν ανιοντικά ( $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) και κατιοντικά μέταλλα ( $\text{Cr}^{3+}$ ) από ρυπασμένα ύδατα. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε επίσης και έδαφος. Για όλα τα βαρέα μέταλλα και όλα τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν (βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού, λυματολάσπη και οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων), η διεργασία της προσρόφησης προσομοιάστηκε καλύτερα από το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης και από την ισόθερμη του Freundlich. Τόσο τα βιοεξανθρακώματα, όσο και το έδαφος ήταν πολύ αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{3+}$ , καθώς, στην πλειοψηφία τους, απομάκρυναν περισσότερο από 95% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του κατιοντικού μετάλλου και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων και του εδάφους. Από την άλλη μεριά τα ποσοστά απομάκρυνσης που σημειώθηκαν για τα  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$  ήταν αρκετά χαμηλότερα, αγγίζοντας σε ορισμένες περιπτώσεις το 18% (περίπτωση απομάκρυνσης  $\text{Cr}^{6+}$  από το φλοιό ρυζιού). Η ανιοντική φύση των μετάλλων αυτών είναι πιθανό να αποτέλεσε εμπόδιο στην προσρόφηση τους στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των προσροφητικών υλικών. Το βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη ήταν αυτό που εμφάνισε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης  $\text{Cr}^{6+}$ , το οποίο άγγιξε το 89% της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου. Η μεγάλη προσροφητική ικανότητα του συγκεκριμένου βιοεξανθρακώματος είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα της λυματολάσπης σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Αντίστοιχα, η πολύ υψηλή περιεκτικότητα του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων σε  $\text{CaO}$  ενδεχομένως να ευνόησε την απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$  από το BC-SW (ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 55%). Όσον αφορά στο έδαφος, αυτό βρέθηκε να είναι το πιο αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του  $\text{As}^{5+}$ , καθώς απομάκρυνε περί το 65% του μετάλλου. Ωστόσο, βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων εκρόφησης, το έδαφος, σε αντίθεση με τα βιοεξανθρακώματα, δεν έχει την ικανότητα να συγκρατεί ισχυρά τα ανιόντα του  $\text{As}^{5+}$  καθώς εκρόφησε το 24% της ποσότητας του μετάλλου που είχε προσροφήσει. Από περιβαλλοντικής άποψης, το εύρημα αυτό είναι μείζονος σημασίας, καθώς υποδεικνύει πως μια πιθανή εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, θα μπορούσε, πιθανότατα, να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του εδάφους έναντι των βαρέων μετάλλων και να περιορίσει έτσι την πιθανή ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων και των υφιστάμενων καλλιεργειών.

Στην τέταρτη και τελευταία φάση πειραμάτων πραγματοποιήθηκε παραγωγή μίας σειράς από τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, εμποτίζοντας το φλοιό ρυζιού, τη λυματολάσπη και το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων με  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , σε δύο διαφορετικές



αναλογίες. Εν συνεχεία, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων έναντι των ανιοντικών μετάλλων  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Cr}^{6+}$ , προκειμένου να διερευνηθεί το κατά πόσο η τροποποίηση των υλικών έχει θετικές επιπτώσεις στην απομάκρυνση των συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων. Αρχικά, η διεργασία της προσρόφησης τόσο για το  $\text{As}^{5+}$ , όσο και για το  $\text{Cr}^{6+}$  προσομοιάστηκε, στις περισσότερες περιπτώσεις, από την ισόθερμη του Freundlich. Βάσει των αποτελεσμάτων τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα εμφάνισαν πολύ καλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι του  $\text{As}^{5+}$  σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα της τρίτης σειρά πειραμάτων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για το συγκεκριμένο μέταλλο ήταν, κατά βάση, μεγαλύτερα από 95% της αρχική συγκέντρωσης του μετάλλου. Χαμηλότερο ποσοστό (58%) εμφάνισε το BC-RH- $\text{Fe}^0$ . Όσον αφορά στο  $\text{Cr}^{6+}$ , η μέγιστη απομάκρυνση (>95%) σημειώθηκε για την περίπτωση του βιοεξανθρακώματος από φλοιό ρυζιού εμποτισμένου με 2,3% κ.β  $\text{Fe}^{3+}$ , ενώ για τις υπόλοιπες περιπτώσεις η τροποποίηση δεν φάνηκε να έχει θετικά αποτελέσματα στην προσροφητική ικανότητα των υλικών. Οι σημαντικές διαφορές στα ποσοστά απομάκρυνσης του  $\text{As}^{5+}$  και του  $\text{Cr}^{6+}$  είναι πολύ πιθανό να σχετίζονται με τους διαφορετικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης που χαρακτηρίζουν τα μέταλλα αυτά. Για παράδειγμα, ένας από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης του  $\text{As}^{5+}$  είναι η (συγ)κατακρήμνιση, ενώ αντίθετα ο βασικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  είναι η ηλεκτροστατική του έλξη στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητή (σε πολύ όξινα pH) και η μετέπειτα πιθανή αναγωγή του σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης του Fe στα διηθήματα των διαλυμάτων προσρόφησης, ενισχύεται η παραδοχή ότι οι βασικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης των δύο μετάλλων ήταν η κατακρήμνιση και η ηλεκτροστατική τους έλξη με τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα. Σε γενικές γραμμές, η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων μοιάζει μία αρκετά υποσχόμενη τεχνική που δύναται να βελτιώσει σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα έναντι ορισμένων βαρέων μετάλλων (όπως για παράδειγμα του  $\text{As}^{5+}$ ), ενώ παράλληλα μπορεί να μην έχει κάποια θετική επίδραση στην απομάκρυνση κάποιων άλλων μετάλλων (όπως για παράδειγμα του  $\text{Cr}^{6+}$ ). Η γνώση γύρω από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης του εκάστοτε μετάλλου αποτελεί βάση για τη σωστή τροποποίηση των βιομαζών με τα κατάλληλα – κατά περίπτωση- χημικά μέσα και την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με βελτιωμένες/ενισχυμένες προσροφητικές ικανότητες.

Εν κατακλείδι, τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής ενίσχυσαν τον ισχυρισμό ότι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος για περιβαλλοντικές εφαρμογές είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική. Ωστόσο, όπως προκύπτει από τη διατριβή, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κάθε βιοεξανθρακώματος το καθιστούν κατάλληλο για συγκεκριμένες μόνο εφαρμογές. Η επιλογή της κατάλληλης βιομάζας, η πυρόλυση υπό κατάλληλες συνθήκες και η ικανότητα παρέμβασης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων (τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα), δύναται να οδηγήσει στην παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων που θα έχουν όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των εκάστοτε περιβαλλοντικών προβλημάτων.

## 4.2. Πρωτοτυπίες διατριβής

Αξίζει να σημειωθεί πως την περίοδο έναρξης της διδακτορικής διατριβής (2009-2010) η έρευνα γύρω από την παραγωγή και τις εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος ήταν στα πρώιμα στάδιά της, καθώς είναι ένα θέμα που έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της διδακτορικής έρευνας, υπήρξε διαρκής παρακολούθηση της έρευνας που πραγματοποιούνταν σε διεθνές επίπεδο, έτσι ώστε η παρούσα διατριβή να μπορεί να χαρακτηρίζεται από πρωτυπία (να μην επαναλαμβάνει πειράματα που έχουν ήδη πραγματοποιηθεί από άλλους), ενώ παράλληλα να μπορεί δρα συμπληρωματικά στα ευρήματα προηγούμενων μελετητών και να συμβάλει στην επέκταση γνώσης γύρω από το αντικείμενο του βιοεξανθρακώματος. Οι λόγοι που καθιστούν την παρούσα διδακτορική διατριβή πρωτότυποι, είναι οι εξής:

- Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων. Η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει πληθώρα μελετών που αφορούν στην παραγωγή και εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων, ωστόσο οι βιομάζες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρώτες ύλες είναι κυρίως αγροβιομηχανικά απόβλητα (πχ. υπολείμματα ζαχαροκάλαμου, κοτσάνια καλαμποκιού και πευκοβελόνες) και απορρίμματα ζώων (πχ. πουλερικών και χοίρων). Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων είναι μία καινοτόμα προσέγγιση, η οποία θα μπορούσε παράλληλα να αποτελέσει μια εναλλακτική και βιώσιμη μέθοδο αξιοποίησης του αποβλήτου αυτού.
- Η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από βιομάζες που έχουν εμποτιστεί με  $K_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  δεν αναφέρεται πουθενά στη βιβλιογραφία. Ο εμποτισμός βιομαζών με τα συγκεκριμένα χημικά μέσα έχει χρησιμοποιηθεί στην τεχνολογία παραγωγής ενεργών ανθράκων, με πολύ θετικά αποτελέσματα ως προς τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων υλικών, ωστόσο δεν έχει εφαρμοστεί ποτέ για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.
- Η πλειοψηφία των μελετών της διεθνούς βιβλιογραφίας κάνει λόγο για διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων έναντι των κατιοντικών μορφών μετάλλων (Pb, Ni, Cu κτλ), ενώ λιγότερες είναι οι μελέτες γύρω από τις ανιοντικές μορφές. Ωστόσο, το ενδιαφέρον έγκειται στην απομάκρυνση των ανιοντικών αυτών μετάλλων, καθώς στις περιπτώσεις αυτές δεν αναπτύσσεται ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ επιφάνειας προσροφητή και προσροφήματος (λόγω ομώνυμου αρνητικού φορτίου). Για το λόγο αυτό στα πλαίσια της παρούσας διατριβής επιλέχθηκαν να μελετηθούν τα  $As^{5+}$  και  $Cr^{6+}$ .
- Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα πειράματα προσρόφησης ήταν ιδιαίτερα χαμηλές (της τάξης των  $\mu g/L$ ), τη στιγμή που η πλειοψηφία της διεθνούς έρευνας τείνει να χρησιμοποιεί υψηλές συγκεντρώσεις (της τάξης των  $mg/L$ ). Η χρήση χαμηλών συγκεντρώσεων θεωρήθηκε ότι προσομοιάζει καλύτερα μία μέση - και πιο κοντά στην πραγματικότητα - ρύπανση του νερού.
- Η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με την προσθήκη Fe (μαγνητισμός) και άλλων χημικών μέσων είναι μία πρακτική που έχει αρχίσει να γίνεται δημοφιλής

πρόσφατα. Η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει άρθρα σχετικά με τροποποίηση βιοεξανθρακωμάτων με  $\text{Fe}^{3+}$  με σκοπό την απομάκρυνση – κατά κύριο λόγο – του As. Η χρήση των τροποποιημένων με  $\text{Fe}^{3+}$  βιοεξανθρακωμάτων για την απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$  δεν έχει μελετηθεί από κανέναν προς το παρόν. Επίσης, περιορισμένη είναι η έρευνα γύρω από την τροποποίηση με  $\text{Fe}^0$ , καθώς κατά τον χρόνο συγγραφής αυτής της διατριβής υπάρχει μόνο ένα επιστημονικό άρθρο που κάνει λόγο για τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με ταυτόχρονη χρήση χιτίνης και  $\text{Fe}^0$  (Zhou et al., 2014). Τελείως καινοτόμα είναι, τέλος, και η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με  $\text{Ca}^{2+}$ , καθώς είναι μία πρακτική που δεν αναφέρεται πουθενά στη διεθνή βιβλιογραφία.

#### 4.3. Προοπτικές μελλοντικής έρευνας

Λαμβάνοντας υπόψη την κατεύθυνση του ενδιαφέροντος της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας, η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα μπορούσε να επεκταθεί περαιτέρω μελλοντικά, προκειμένου να καλύψει τα εξής πεδία:

- Παραγωγή βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ένα μείγμα βιομαζών (πχ. φλοιό ρυζιού, λυματολάσπη και οργανικό κλάσμα στερεών απορριμμάτων). Δεδομένου ότι τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος σχετίζονται άμεσα με τις ιδιότητες της αρχικής βιομάζας, η χρήση ενός μείγματος βιομαζών θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος με τέτοιες ιδιότητες που να το καθιστούν κατάλληλο για χρήση σε ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών.
- Μελέτη προσροφητικής ικανότητας βιοεξανθρακωμάτων έναντι ενός μείγματος βαρέων μετάλλων στην υδατική φάση. Η παρουσία παραπάνω από ένα μέταλλο προσομοιάζει πολύ καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες ρύπανσης στο πεδίο, ενώ η έρευνα στην κατεύθυνση αυτή μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες γύρω από την ανταγωνιστική συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων.
- Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος σε ρυπασμένο έδαφος και μελέτη της ικανότητας δέσμευσης βαρέων μετάλλων. Τα πειράματα αυτά θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν με εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος σε στήλες εδάφους, σε γλάστρες (με επιπρόσθετη έρευνα γύρω από το αν τα μέταλλα δεσμεύονται από τα φυτά), ή στο πεδίο.
- Τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με την προσθήκη και άλλων χημικών στοιχείων εκτός από τα  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^0$  και  $\text{Fe}^{3+}$ . Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο εμπλουτισμός των βιοεξανθρακωμάτων με  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  θα μπορούσε να συμβάλει στην ενίσχυση της προσροφητικής τους ικανότητας έναντι των ανιοντικών μετάλλων.

# Βιβλιογραφία

## Διεθνής βιβλιογραφία

- Ahmad, M., Lee, S.S, Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012a. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell- derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. 118, 536-544.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.-E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., Ok, Y.S., 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. 95, 433-441.
- Ahmad, M., Lee, S.S, Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Zhang, M., Cho, J.S., Lee, S.-E., Ok, Y.S., 2013. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*. 143, 615-622.
- Ahmad, M., Usman, A.R.A., Lee, S.S, Kim, S.-C., Joo, J.-H., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012b. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18, 198-204.
- Almaroai, Y.A., Usman, A.R.A., Ahmad, M., Moon, D.H., Cho, J.S., Joo, Y.K., Jeon, C., Lee, S., Ok, Y.S., 2014. Effects of biochar, cow bone, and eggshell on Pb availability to maize in contaminated soil irrigated with saline water. *Environmental Earth Science*. 71, 1289-1296.
- Alvarado, S., Guédez, M., Marcó, P.L.-M., Nelson, G., Alvaro, A., Jesús, A.C., Gyula, Z., 2008. Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plants Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemna minor*). *Bioresource Technology*. 99, 8436-8440.
- Amonette, J.E., Joseph, S., 2009. Characteristics of biochar: Microchemical properties. In: *Biochar for environmental management science and technology*. Earthscan, London.
- Angin, D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*. 128, 593-597.
- Angin, D., Altintig, E., Köse, T.E., 2013. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*. 148, 542-549.

- Antiohos, S.K., Papadakis, V.G., Tsimas, S., 2014. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. *Cement and Concrete Research*. 61-62, 20-27.
- APHA, AWWA, WPCF, 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, DC.
- Arayal, M., Ziaogova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M., 2010. Study of arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*. *Chemical Engineering Journal*. 162, 178-185.
- ASTM D2216-98, 2005. Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass. ASTM, USA.
- ASTM E1534-93, 1998. Standard test method for determination of ash content of particulate wood fuels. ASTM, USA.
- Augustenborg, C.A., Hepp, S., Kammann, C., Hagan, D., Schmidt, O., Müller, C., 2012. Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1203-1209.
- Azargohar, R., Dalai, A.K., 2008. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*. 110, 413-421.
- Azargohar, R., Dalai, A.K., 2006. Biochar as precursor for activated carbon. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 131, 762-773.
- Bahng, M.-K., Mukarakate, C., Robichaud, D., J., Nimlos, M.R., 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. *Analytica Chimica Acta*. 651, 117-138.
- Baikousi, M., Bourlinos, A.B., Douvalis, A., Bakas, T., Anagnostopoulos, D.F., Tucek, J., Safarova, K., Zboril, R., Karakassides, M.A., 2012. Synthesis and characterization of gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. *Langmuir*. 28, 3918-3930.
- Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkey fly ashes. II. The case of chromium (VI) and cadmium (III). *Journal of Hazardous Materials*. B95, 275-290.
- Beesley, L., Jiménez, E.M., Clemente, R., Lepp, N., Dickinson, N., 2010b. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by *in-situ* soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Pollution*. 158, 155-160.
- Beesley, L., Jiménez, E.M., Eyles, J.L.G., 2010a. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*. 158, 2282-2287.

- Beesley, L., Jiménez, E.M., Eyles, J.M., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*. 159, 3269-3282.
- Beesley, L., Marmiroli, M., 2011. The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*. 159, 474-480.
- Beesley, L., Marmiroli, M., Pagano, L., Pigoni, V., Fellet, G., Fresno, T., Vamerali, T., Bandiera, M., Marmiroli, N., 2013. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). *Science of the Total Environment*. 454-455, 598-603.
- Bergier, I., Freitas, I.V., Guiotoku, M., 2013. Low vacuum thermochemical conversion of anaerobically digested swine solids. *Chemosphere*. 92, 714-720.
- Bhaskar, T., Sera, A., Muto, A., Sakata, Y., 2008. Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and cellulose/lignin ratio. *Fuel*. 87, 2236-2242.
- Bolan, N.S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., 2013. Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresource Technology*. 135, 578-587.
- Borchard, N., Wolf, A., Laabs, V., Aeckersberg, R., Scherer, H.W., Moeller, A., Amelung, W., 2012. Physical activation of biochar and its meaning for soil fertility and nutrient leaching – a greenhouse experiment. *Soil Use and Management*. 28, 177-184.
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., Laborie, M.-P., 2013. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101, 177-184.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the Total Environment*. 470-471, 438-443.
- Cantrell, K.B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 107, 419-428.
- Cao, X., Harris, W., 2010. Properties of dairy manure - derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*. 101, 5222-5228.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology*. 43, 3285-3291.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., Harris, W., 2011. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology*. 45, 4884-4889.
- Chan, K.Y., Xu, Z., 2009. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J., Joseph, S. (eds) *Biochar for environmental management: science and technology*. Earthscan, London and Sterling, VA USA.

- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochar of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*. 42, 5137-5143.
- Chen, B.L., Chen, Z.M., Lv, S., 2011b. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*. 102, 716-723.
- Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*. Article in Press.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., 2011a. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 8877-8884.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72, 1598-1610.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, C.D., Engelhard, M.H., 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*. 37, 1477-1488.
- Choppola G.K., Bolan, N.S., Mallavarapu, M., Chen, Z., Naidu, R., 2012. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1-10.
- Chuan, M.C., Liu, J.C., 1996. Release behavior of chromium from tannery sludge. *Water Research*. 30, 932-938.
- Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.C., sung, S., Saha, B., Huang, C.P., 2005. Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared by oat hulls. *Chemosphere*. 61, 478-483.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T., Baoshan, X., 2004. Compositions and sorptive properties of crop-residue derived-chars. *Environmental Science and Technology*. 38, 4649-4655.
- Cogger, S.G., Forge, T.A., Neilsen, G.H., 2006. Biosolid recycling: nitrogen management and soil ecology. *Canadian Journal of Soil Science*. 86, 613-620.
- Cope, C.O., Webster, D.S., Sabatini, D.A., 2014. Arsenate adsorption onto iron oxide amended rice husk char. *Science of the Total Environment*. 488-489, 554-561.
- Costa, M., 2003. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 188, 1-5.
- Council Directive 98/83/EC, 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Community*. L330, 32-54.
- Cui, J., Du, Y., Xiao, H., Yi, Q., Du, D., 2014. A new process for continuous three-stage co-precipitation of arsenic with ferrous iron and lime. *Hydrometallurgy*. Article in Press.

- Damartzis, D., Zabaniotou, A., 2011. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 366-378.
- Daud, W., Ali, W., 2004. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology*. 93, 63-69.
- Dehkhonda, A.M., Ellis, N., 2013. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. *Catalysis Today*. 207, 86-92.
- Delwiche, K.B., Lehmann, J., Walter, M.T., 2014. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere*. 95, 346-352.
- Demibras, A., 2004. Effects of temperature and particle-size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 243-248.
- Demibras, A., 2003. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Conversion and Management*. 44, 1481-1486.
- Demibras, A., Pehlivan, E., Altun, T., 2006. Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31, 613-620.
- Diamadopoulos, E., Iannidis, S., Sakellaropoulos, G.P., 1993. As(V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*. 27, 1773-1777.
- Ding, W., Dong, X., Ime, I.M., Gao, B., Ma, L.Q., 2014. Pyrolysis temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. *Chemosphere*. 105, 68-74.
- Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., Zhao, J., 2010. Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO<sub>2</sub>-loaded resin. *Journal of Environmental Science*. 22, 225-229.
- Dong, X., Ma, L.Q., Li, Y., 2011. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *Journal of Hazardous Materials*. 190, 909-915.
- Eisazadeh, A., Eisazadeh, H., Kassim, K.A., 2013. Removal of Pb(II) using polyaniline composites and iron oxide coated natural sand and clay from aqueous solution. *Synthetic Metals*. 171, 56-61.
- EPA Method 1311, 1992. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). US EPA, Washington, DC.
- EPA Method 3051 A, 2007. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges and Oils. US EPA Office of Solid Waste, Washington, DC.
- Fellet, G., Marchiol, L., Vedove, G.D., Peressotti, A., 2011. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*. 83, 1262-1267.
- Fendorf, S., Wielinga, B.W., Hansel, C.M., 2000. Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction. *International Geology Review*. 188, 1-5.



- Fitz, W.J., Wenzel, W.W., 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere- - planta system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*. 99, 259-278.
- Garcia-Maraver, A., Salvachúa, D., Martínez, M.J., Diaz, L.F., Zamorano, M., 2013. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management*. 33, 2245-2249.
- Giannis, A., Gidarakos, E., Skouta, A., 2008. Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation. *Journal of Environmental Management*. 86, 535-544.
- Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., Hodson, M.E., 2011. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*. 159, 612-622.
- González, J.F., Román, S., Encinar, J.M., Martínez, G., 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 134-141.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2008,. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Millera, A., Alzueta, M.U., Bilbao, R., 2008. Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: Differences between rice husk and eucalyptus. *Energy & Fuels*. 22, 1275-1284.
- Guo, X., Lu, J., Zhang, L., 2013. Magnesium hydroxide with higher adsorption capacity for effective removal of Co(II) from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44, 630-636.
- Hadjittofi, L., Prodromou, M., Pashalidis, I., 2014. Activated biochar derived from cactus fibres - Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 159, 460-464.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 701-708.
- Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y., 2009. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*. 149, 123-131.
- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., Yang, J., 2006. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 384-395.
- Han, X., Liang, C.-F., Li, T.-Q., Wang, K., Huang, H.-G., Yang, X.-E., 2013a. Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*. 14, 640-649.

- Han, Y., Boateng, A.A., Qi, P.X., Lima, I.M., Chang, J., 2013b. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. *Journal of Environmental Management*. 118, 196-204.
- He, Y.D., Zhai, Y.B., Li, C.T., Yang, F., Chen, L., Fan, X.P., Peng, W.F., Fu, Z.M., 2010. The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures. *Environmental Technology*. 35, 567-574.
- Herath, H.M.S.K., Camps-Arbestain, M., Hedley, M., 2013. Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: An Alfisol and an Andisol. *Geoderma*. 209-210, 188-197.
- Hartley, W., Dickinson, N.M., Riby, P., Lepp, N.W., 2009. Arsenic mobility in brownfied soils amended with greenwaste compost or biochar and planted with *Miscanthus*. *Environmental Pollution*. 157, 2654-2662.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F., 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*. 92, 223-228.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Nelson, P.F., 2009. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 442-446.
- Hsu, N.-H., Wang, S.-L., Lin, Y.-C., Sheng, G.D., Lee, J.-F., 2009. Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon. *Environmental Science and Technology*. 43, 8801-8806.
- Hwang, I.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Sasaki, Y., Tanaami, K., 2007. Characterization of chars derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling. *Waste Management*. 27, 1115-1166.
- Hwang, I.H., Ouchi, Y., Matsuto, T.T., 2007. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere*. 68, 1913-1919.
- International Biochar Initiative (IBI), 2013. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. Version number 1.1. IBI-STD-01.1.
- International Energy Agency, 2007. Annual report 2006 – IEA Bioenergy.
- Inyang, M., Gao, B., Ding, W., Pullammanappallil, P., Zimmerman, A.R., Cao, X., 2011. Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Separation Science and Technology*. 46, 1950-1956.
- Inyang, M., Gao, B., Pullammanappallil, P., Ding, W., Zimmerman, A.R., 2010. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 8868-8872.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P., Cao, X., 2012. Removal of heavy metal from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*. 110, 50-56.

- Ippolito, J.A., Strawn, D.G., Scheckel, K.G., Novak, J.M., Ahmedna, M., Niandou, M.A.S., 2012. Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1150-1156.
- Jeyansingh, J., Phillip, L., 2005. Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 118, 113-120.
- Jia, M., Wang, F., Bian, Y., Jin, X., Song, Y., Kengara, F.O., Xu, R., Jiang, X., 2013. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*. 136, 87-93.
- Jiang, J., Xu, R., Jiang, T., Li, Z., 2012a. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*. 229-230, 145-150.
- Jiang, J., Xu, R., Wang, Y., Zhao, A., 2008. The mechanism of chromate sorption by three variable charge soils. *Chemosphere*. 71, 1469-1475.
- Jiang, T.-Y., Jiang, J., Xu, R.-K., Li, Z., 2012b. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*. 89, 249-256.
- Jones, D.L., Edwards-Jones, G., Murphy, D.V., 2011. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching to soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 43, 804-813.
- Junna, S., Bingchen, W., Gang, X., Hongbo, S., 2014. Effects of wheat straw biochar on carbon mineralization and guidance for large-scale soil quality improvement in the costal wetland. *Ecological Engineering*. 62, 43-47.
- Kadirova, Z.C., Katsumata, K.-I., Isobe, T., Matsushita, N., Nakajima, A., Okada, K., 2013. Adsorption and phytodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. *Applied Surface Science*. 284, 72-79.
- Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*. 99, 6809-6816.
- Kamath, S.R., Proctor, A., 1998. Silica gel from rice hull ash: Preparation and Characterization. *Cereal Chemistry*. 75, 484-487.
- Kammann, C., Ratering, S., Eckhard, C., Müller, C., 2012. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1052-1066.
- Karami, N., Clemente, R., Jiménez, E.M., Lepp, N.W., Beesley, L., 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials*. 191, 41-48.
- Khan, S., Wang, N., Reid, B.J., Freddo, A., Cai, C., 2013. Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental Pollution*. 175, 64-68.

- Khosravi, , M., Azizian, S., 2014. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution by iron oxide nanospheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Article in Press.
- Kim, P., Johnson, A.M., Essington, M.E., Radosevich, M., Kwon, W.-T., Lee, S.-H., Rials, T.G., Labbé, N., 2010. Effect of pH on surface characteristics of switchgrass-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Chemosphere*. 90, 2623-2630.
- Kim, Y., Parker, W., 2008. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*. 99, 1409-1416.
- Kistler, R.C., Widmer, F., 1987. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. *Environmental Science and Technology*. 21, 704-708.
- Klasson, K.T., Boihem Jr., L.L., Uchimiya, M., Lima, I.M., 2014. Influence of biochar pyrolysis temperature and post-treatment on the uptake of mercury from flue gas. *Fuel Processing Technology*. 123, 27-33.
- Koduru, J.R., Chang, J.-J., Yang, J.-K., Kim, I.-S., 2013. Iron oxide impregnated *Morus alba* L. fruit peel for biosorption of Co(II): Biosorption properties and mechanism. *The Scientific World Journal*. 2013, article number 917146.
- Kookana, R.S., 2010. The fate of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research*. 48, 627-637.
- Larsbo, M., Löfstrand, E., van Alphen de Veer, D., Ulén, B., 2013. Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of Contaminant Hydrology*. 147, 73-81.
- Lee, J.W., Kidder, M., Evans, B.R., Paik, S., Buchanan III, A.C., Garten, C.T., Brow, R.C., 2010. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. *Environmental Science and Technology*. 44, 7970-7974.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.-K., Jung, J., Hyun , S., 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500<sup>0</sup>C. *Bioresource Technology*. 148, 196-201.
- Lehmann, J., 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers in the Ecology and the Environment*. 5, 381-387.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 11, 395-419.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2009. Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds), *Biochar for environmental management: science and technology*. Earthscan, London.
- Lester, J.N., Sterritt, R.M., Kirk, P.W.W., 1983. Significance and behaviour of heavy metals in wastewater treatment processes. Part II: Sludge treatment and disposal. *The Science of the Total Environment*. 30, 45-83.

- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J.H., Cen, K.F., 1999. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, 24, 209-218.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*. 40, 2085-2100.
- Liang, B., Farrington, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America*. 70, 1719-1730.
- Lim, J.E., Ahmad, M., Usman, A.R.A., Lee, S.S., Jeon, W.-T., Oh, S.-E., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2013. Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil. *Environmental Earth Science*. 69, 11-20.
- Lim, W.C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N., 2010. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88, 181-186.
- Lin, T.-Y., Kuo, C.-P., 2012. Study of pyrolysis yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 96, 203-209.
- Linsha, V., Suchithra, P.S., Mohamed, A.P., Ananthakumar, S., 2013. Amine-grafted aluminosiloxane hybrid porous granular media: A potential sol-gel sorbent for treating hazardous Cr(VI) in aqueous environment. *Chemical Engineering Journal*. 220, 244-253.
- Liou, T.-H., 2010. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*. 158, 129-142.
- Liu, F., Zhang, Y.-Y., Yan, Y.-P., Liu, F., Tan, W.-F., Liu, M.-M., Feng, X.-H., 2013. Sorption and desorption characteristics of different structures of organic phosphorus onto aluminium (oxyhydr)oxides. *Huanjing Kexue/Environmental Science*. 34, 4482-4489.
- Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W.-W., Yu, H.-Q., 2012. Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 121, 235-240.
- Lorenzen, L., Deventer, J.S.J., Landi, W.M., 1995. Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. *Minerals Engineering*. 8, 557-569.
- Lu, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., Qiu, R., 2013. Characterization of sewage sludge - derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 102, 137-143.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R., 2012. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*. 46, 854-862.
- Lu, S.-G., Sun, F.-F., Zong, Y.-T., 2014; Effect of rice husk biochar and coal fly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol). *CATENA*, 114, 37-44.

- Lunge, S., Singh, S., Sinha, A., 2014. Magnetic iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 356, 21-31.
- Maity, S., Dey, S., Purakayastha, S., Ghosh, B., 2007. Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source. *Bioresource Technology*. 97, 2065-2070.
- Mansaray, K.G., Ghaly, A.E., 1998. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource Technology*. 65, 13-20.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*. 25, 1414-1419.
- Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J., Gascó, G., 2012. Effects of sewage sludge biochar on metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*. 89, 1354-1359.
- Méndez, A., Tarquis, A.M., Saa-Requejo, A., Guerrero, F., Gascó, G., 2014. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere*. 93, 668-676.
- Méndez, A., Terradillos, M., Gascó, G., 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 102, 124-130.
- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C.A., Tonon, G., 2014. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*. 62, 149-157.
- Mohamed, A. R., Mohammad, M., Darzi, G. N., 2010. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1591-1599.
- Mohan, D., Kumar, H., Sarswat, A., Alexandre-Franco, M., Pittman, C.U., 2014b. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chemical Engineering Journal*. 236, 513-528.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*. 310, 57-73.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*. 20, 848-889.
- Mohan D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Pittman, C.U., 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green compost. *Journal of Hazardous Materials*. 188, 319-333.

- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., 2014a. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*. Article in Press.
- Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A., Dalai, A.K., 2013. Evaluation of the physicochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass, and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 104, 485-493.
- Mubarak, N.M., Ruthiraan, M., Sahu, J.N., Abdullah, E.C., Jayakumar, N.S., Sajuni, N.R., Tan, J., 2013. Adsorption and kinetic study on  $\text{Sn}^{2+}$  removal using modified carbon nanotube and magnetic biochar. *International Journal of Nanoscience*. 12, article number 1350044.
- Mui, E.L.K., Cheung, W.H., Valix, M., McKay, G., 2010. Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*. 177, 1001-1005.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., Kern, J., 2011. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*. 102, 9255-9260.
- Namgay, T, Singh, B., Singh, B.P., 2010. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, , Pb and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research*. 48, 638-647.
- Onay, O., 2007. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed bed reactor. *Fuel Processing Technology*. 88, 523-531.
- O'Reilly, S.E., Hochella, M.F., 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 67, 4471-4487.
- Pan, J., Jiang, J., Xu, R., 2013. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*. 25, 1957-1965.
- Park, J., Hung, I., Gan, Z., Rojas, O.J., Lim, K.H., Park, S., 2013. Activated carbon from biochar: Influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene. *Bioresource Technology*. 149, 383-389.
- Park, J.H., Choppola, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., Chuasavathi, T., 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil*. 348, 439-451.
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L., 2012. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*. 114, 663-669.
- Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H., Sun, B., 2011. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research*. 112, 159-166.

- Plaza, M.G., González, A.S., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C., 2014. Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*. 114, 551-562.
- Polti, M.A., Atjián, M.C., Amoroso, M.J., Abate, C.M., 2011. Soil chromium bioremediation: synergic activity of actinobacteria and plants. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 65, 1175-1181.
- Qian, Q., Chen, Q., Machida, M., Tatsumoto, H., Mochidzuki, K., Sakoda, A., 2009. Removal of organic contaminants from aqueous solution by cattle manure compost (CMC) derived activated carbons. *Applied Surface Science*. 255, 6107-6114.
- Qian, W., Zhao, A.-Z., Xu, R.-K., 2013. Sorption of As(V) by aluminium-modified crop straw-derived biochars. *Water, Air and Soil Pollution*. 224, article number 1610.
- Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., Sheng, G.D., 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology*. 100, 5348-5351.
- Raveendran, K., Ganesh, A., 1998. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*, 77, 769-781.
- Payne, K.B., Abdel-Fattah, T.M., 2005. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbons and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health*. 40, 723-749.
- Regmi, P., Moscoso, J.L.G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*. 109, 61-69.
- SaeedA., Akhter, M.W., Iqbal, M., 2005. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*. 45, 25-31.
- Saha, B., Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*. 254, 2959-2972.
- Samsuri, A.W., Sadegh-Zadeh, F., Seh-Bardan, B.J., 2013. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 981-988.
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B., 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 167-178.
- Schimmelpfennig, S., Glaser, B., 2012. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1001-1013.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*. 14, 777-793.



- Shaaban, A., Se, S.-M., Dimin, M.F., Juoi, J.M., Husin, M.H.M., Mitan, N.M.M., 2014., Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Article in Press.
- Shah, A., Darr, M.J., Dalluge, D., Medic, D., Webster, K., Brown, R.C., 2012. Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs. Bioresource Technology. 125, 348-352.
- Shao, J., Yan, R., Chen, H., Wang, B., Lee, D.H., Liang, D.T., 2008. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis. Energy and Fuels. 22, 38-45.
- Shen, L., Zhang, D.K., 2003. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed. Fuel. 82, 465-472.
- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., 2014. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. Microporous and Mesoporous Materials. 188, 46-76.
- Shen, Y.-S., Wang, S.-L., Tzou, Y.-M., Yan, Y.-Y., Kuan, W.-H., 2012. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality. Bioresource Technology. 104, 165-172.
- Sheng, G.Y., Yang, Y.N., Huang, M.S., Yang, K., 2005. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. Environmental Pollution. 134, 457-463.
- Sjöström, E., 1993. Wood chemistry: Fundamentals and applications, second edition, Academic Press, San Diego, U.S.A.
- Sneath, H.E., Hutchings, T.R., A.A.M. de Leij, F., 2013. Assessment of biochar and iron filling amendments for the remediation of a metal arsenic and phenanthrene co-contaminated spoil. Environmental Pollution, 178, 361-366.
- Song, Z., Lian, F., Yu, Z., Zhu, L., Xing, B., Qiu, W., 2014. Synthesis and characterization of a novel MnO<sub>x</sub>-loaded biochar and its adsorption properties for Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 242, 36-42.
- Song, W., Guo, M., 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 94, 138-145.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J., 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. Chemical Engineering Journal. 240, 443-453.
- Spokas, K.A., Reicosky, D.C. 2009. Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. Annals of Environmental Science. 3, 179-193.
- Srivastava, S., Thakur, I.S., 2006. Evaluation of bioremediation and detoxification potentiality of *Aspergillus niger* for removal of hexavalent chromium in soil microcosm. Soil Biology and Biochemistry. 38, 1904-1911.

- Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Blum, W. E. H., Zech, W., 2008. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 171, 893–899.
- Streubel, J.D., Collins, H.P., Tarara, J.M., Cochran, R.L., 2012. Biochar produced from anaerobically digested fiber reduces phosphorous in dairy lagoons. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1166-1174.
- Sun, L., Wan, S., Luo, W., 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*. 140, 406-413.
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H., Yang, L., 2014. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*. 240, 574-578.
- Suppadit, T., Kitikoon, V., Phubphol, A., Neumnoi, P., 2012. Effect of quail litter biochar on productivity of four new physic nut varieties planted in cadmium-contaminated soil. *Chilean Journal of Agricultural Research*. 72, 125-132.
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., Katayama, A., 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 116, 653-659.
- Tatarková, V., Hiller, E., Vaculík, M., 2013. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus L.*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 92, 215-221.
- Teixidó, M., Pignatello, J.J., Beltrán, J.L., Granados, M., Peccia, J., 2011. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (Biochar). *Environmental Science and Technology*. 45, 10020-10027.
- Teng, H., Wei, Y.-C., 1998. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37, 3806-3811.
- Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., 2001. Removal of Arsenic in drinking water by iron oxide-coated sand and ferrihydrite-batch studies. *Water Quality research Journal of Canada*. 36, 55-70.
- Thomas, S., C., Frye, S., Gale, N., Garmon, M., Launchbury, R., Machado, N., Melamed, S., Murray, J., Petroff, A., Winsborough, C., 2013. Biochar mitigates negative effects of salt additions on two herbaceous plant species. *Journal of Environmental Management*. 129, 62-68.
- Tong, X.-J., Li, J.-Y., Yuan, J.-H., Xu, R.-K., 2011. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*. 172, 828-834.

- Trakal, L., Šigut, R., Šillerová, H., Faturiková, D., Komárek, M., 2014. Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry*. 7, 43-52.
- Troy, S.M., Nolan, T., Leahy, J.J., Lawlor, P.G., Healy, M.G., Kwapinski, W., 2013. Effect of sawdust addition and composting of feedstock on renewable energy and biochar production from pyrolysis of anaerobically digested pig manure. *Biomass and Bioenergy*. 49, 1-9.
- Troy, S.M., Lawlor, P.G., Flynn, C.J., Healy, M.G., 2014. The impact of biochar addition on nutrient leaching and soil properties from tillage soil amended with pig manure. *Water, Air and Soil Pollution*. 225, 1-15.
- Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*. 98, 22-28.
- Tsai, W.-T., Liu, S.-C., Chen, H.-R., Chang, Y.-M., Tsai, Y.-L., 2012. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*. 89, 198-203.
- Tsamba, A., Yang, W., Blasiak, W., 2006. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Process Technology*. 87, 523-530.
- Tyrovola, K., Nikolaidis, 2009. Arsenic mobility and stabilization in topsoils. *Water Research*. 43, 1589-1596.
- Uchimiya, M., Bannon, D.I., Wartelle, L.H., Lima, I.M., Klasson, K.T., 2012. Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60, 5035-5044.
- Uchimiya, M., Chang, S., Klasson, K.T., 2011b. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*. 190, 432-441.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., 2011a. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*. 82, 1431-1437.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., 2010. Immobilization of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , and  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58, 5538-5544.
- Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Lima, I.M., Klasson, T., 2010b. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58, 12350-12356.
- Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., 2002. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*. 85, 155-158.
- US EPA, 2009. National primary drinking water regulations. US Environmental Protection Agency. EPA 816-F-09-004.

- US EPA, 1993. Standards for the use or disposal of sewage sludge. Federal Register 58, 9248-9415.
- Usman, A.R.A., Lee, S.S., Awad, Y.M., Lim, K.J., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Soil pollution assessment and identification of hyperaccumulating plants in chromated copper arsenate (CCA) contaminated sites, Korea. *Chemosphere*. 87, 872-878.
- Usman, A.R.A., Sallam, A., Al-Omran, A., El-Naggar, A., Alenazi, K., Nadeem, M, Al-Wabel, M., 2013. Chemically modified biochar produced from conocarpus wastes: An efficient sorbent for Fe(II) removal from acidic aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology*. 31, 625-640.
- Veksha, A., McLaughlin, H., Layzell, D.B., Hill, J.M., 2014. Pyrolysis of wood to biochar: Increasing yield while maintaining microporosity. *Bioresource Technology*. 153, 173-179.
- Veličković, Z., Vuković, G.D., Marinković, A.D., Moldovan, M.-S., Perić-Grujić, A.A., Uskoković, P.S., Ristić, M.Đ., 2012. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 181-182, 174-181.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2010. Biochar application to soils: A critical scientific review on effects on soil properties, processes and functions. JRC Science and Technical Reports, 01/2010, Number EUR 24099 EN – 2010.
- Vitela-Rodriguez, A.V., Rangel-Mendez, J.R., 2013. Arsenic removal by modified activated carbons with iron (hydro)oxide nanoparticles. *Journal of Environmental Management*. 114, 225-231.
- Waqas, M., Khan, S., Qing, H., Reid, B.J., Chao, C., 2014. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. *Chemosphere*. 105, 53-61.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L., 2011. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residues case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91, 1-33.
- Winsley, P., 2007. Biochar and bioenergy production for climate change. *New Zealand Science Review*. 64, 1-10.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehman, J., Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*. 1, 1-9.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*. 47, 268-276.
- Xu, L.C., Dai, J.D., Pan, J.M., Li, X.X., Huo, P.W., Yan, Y.S., Zou, X.B., Zhang, R.X., 2011b. Performance of rattle-type magnetic mesoporous silica spheres in the adsorption of single and binary antibiotics. *Chemical Engineering Journal*. 174, 221-230.

- Xu, R.-K., Xiao, S.-C., Yuan, J.-H., Zhao, A.-Z., 2011a. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*. 102, 10293-10298.
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *Science of the Total Environment*. 414, 727-731.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., 2013. Comparison of rice husk- and dairy manure- derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere*, 92, 955-961.
- Xu, Y., Chen, B., 2013. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*. 146, 485-493.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A.R., Ro, K.S., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals. Batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*. 200-202, 673-680.
- Yanagisawa, Y., Matsumoto, Y., Machida, M., 2010. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. *Applied Surface Science*. 256, 1619-1623.
- Yang, J.E., Skogley, E.O., Ok, Y.S., 2011. Carbonaceous resin capsule for vapor-phase monitoring of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil. *Soil and Sediment Contamination*. 20, 205-220.
- Yang, S.-H., Xiong, S., Wang, B., Li, Q., Yang, W.-C., 2013. Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar. *Journal of Central South University*. 20, 1319-1325.
- Yao, F.X., Arbestain, M.C., Virgel, S., Blanco, F., Arostequi, J., Maciá-Aquilló, J.A., Macías, F., 2010. Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere*. 80, 724-732.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, J., Zhang, M., Inyang, M., Li, Y., Alva, A., Yang, L., 2013. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*. 138, 8-13.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Ynag, L., 2011a. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*. 102, 6273-6278.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Ynag, L., 2011b. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*. 190, 501-507.

- Yu, X.-Y., Ying, G.-G., Kookana, R.S., 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*. 76, 665-671.
- Zhang, L., Lu, W., Yan, L., Feng, Y., Bao, X., Ni, J., Shang, X., Lv, Y., 2009. Hydrothermal synthesis and characterization of core/shell ALOOH microspheres. *Microporous and Mesoporous Materials*. 119, 208-216.
- Zhang, M., Gao, B., 2013. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*. 226, 286-292.
- Zhang, M., Gao, B., Varnosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M., 2013b. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*. 130, 457-462.
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., 2013c. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*. 92, 1042-1047.
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Inyang, M., 2012a. Synthesis, characterization and environmental implications of graphene-coated biochar. *Science of the Total Environment*. 435-436, 567-572.
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Inyang, M., 2012b. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 210, 26-32.
- Zhang, P., Sun, H., Yu, L., Sun, T., 2013a. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure - derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*. 244-245, 217-224.
- Zhang, Y., Dou, X., Zhao, B., Yang, M., Takayama, T., Kato, S., 2010. Removal of arsenic by a granular Fe-Ce oxide adsorbent: Fabrication conditions and performance. *Chemical Engineering Journal*. 162, 164-170.
- Zhao, X., Ouyang, W., Hao, F., Lin, C., Wang, F., Han, S., Geng, X., 2013. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption of atrazine. *Bioresource Technology*, 147, 338-344.
- Zhou, H., Jiang, Z., Wei, S., 2013b. A novel adsorbent of nano-Fe loaded biomass char and its enhanced adsorption capacity for phosphate in water. *Journal of Chemistry*. 2013, article number 649868.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M., Cao, X., 2014. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 152, 538-542.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Fang, J., Sun, Y., Cao, X., 2013a. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*. 231, 512-518.

- Zhu, H.Y., Jiang, R., Fu, Y.Q., Jiang, J.H., Xiao, L., Zeng, G.M., 2011. Preparation, characterization and dye adsorption properties of gamma-Fe(2)O(3)/SiO(2)/chitosan composite. *Applied Surface Science*. 258, 1337-1344.
- Zimmerman, A.R., 2010. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*. 44, 1295-1301.
- Zulkifli, N.S.C., Rahman, I.A., Mohamad, D., Husein, A., 2012. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. *Ceramics International*. 39, 4559-4567.

### Ελληνική βιβλιογραφία

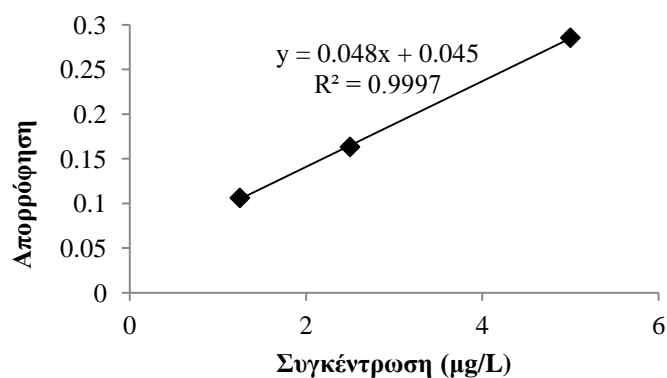
- Βάμβουκα, Δ., 2009. Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Παπαδάκης, Μ., 2014. Μελέτη κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε εδάφη με προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων (biochars) με πειράματα στηλών. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Ζαμπανιώτου, Α., 2006. Διερεύνηση της θερμοχημικής μετατροπής βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων. 8ο Συνέδριο για τις Ήπιες Μορφές Ενέργειας. Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2006.

# Παράρτημα

## α) Καμπύλες βαθμονόμησης

Κάδμιο (Cd)

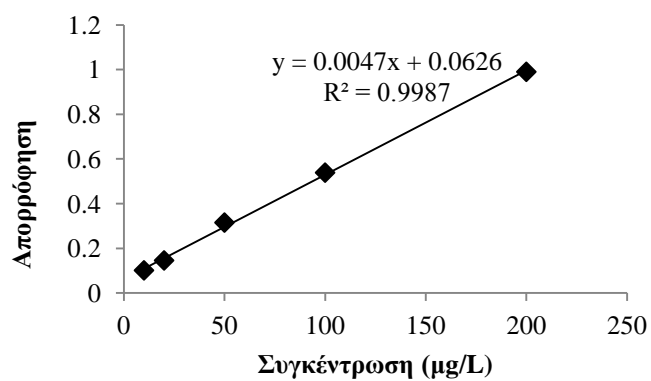
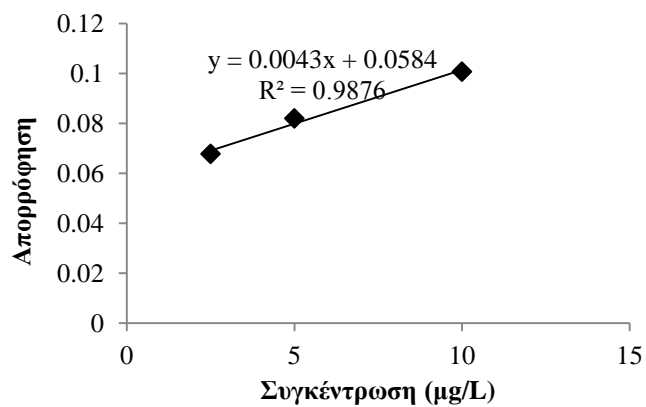
Συγκέντρωση (μg/L)	Απορρόφηση
1,25	0,1061
2,5	0,1632
5	0,2854



Χαλκός (Cu)

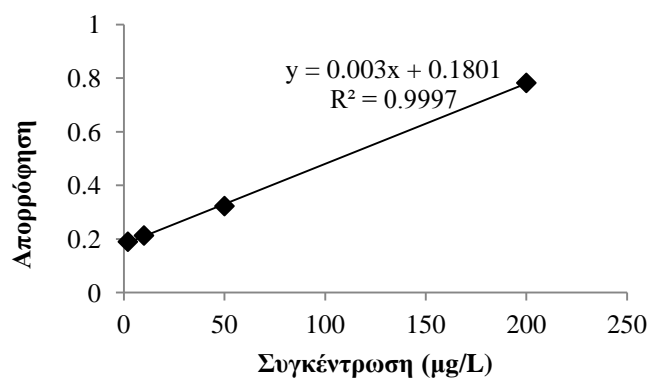
Συγκέντρωση (μg/L)	Απορρόφηση
2,5	0,06778
5	0,08199
10	0,1007
20	0,1451
50	0,3146
100	0,5381
200	0,9894





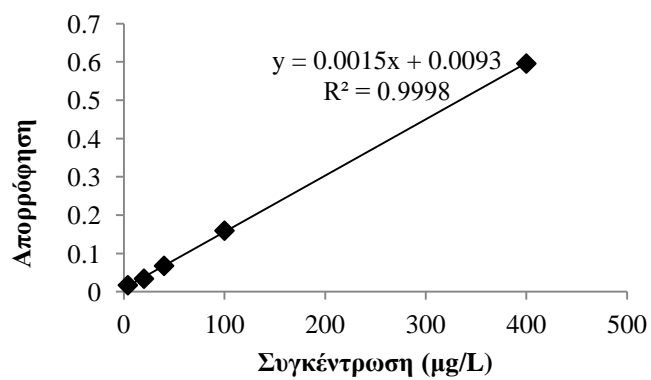
*Νικέλιο (Ni)*

Συγκέντρωση (μg/L)	Απορρόφηση
2	0,1895
10	0,2127
50	0,3225
200	0,7820



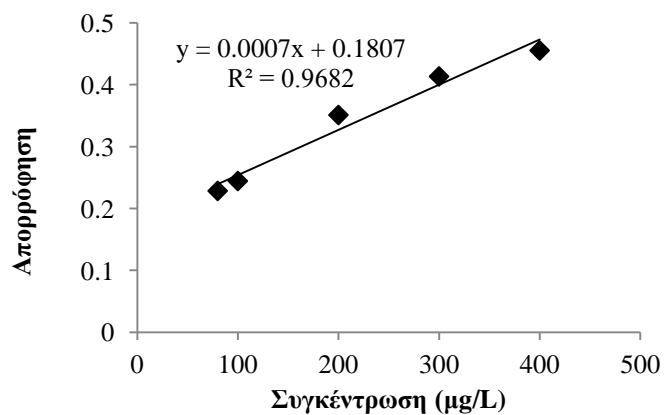
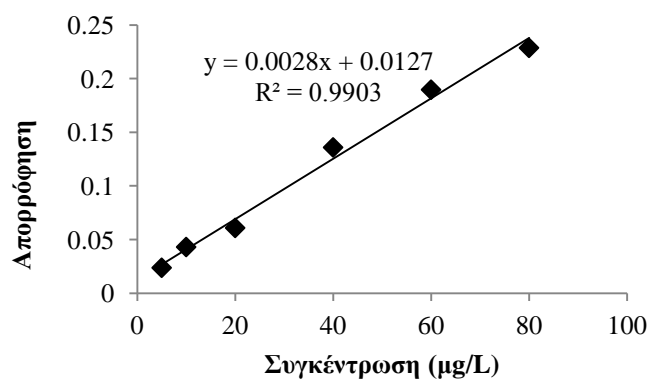
*Μόλυβδος (Pb)*

Συγκέντρωση ( $\mu\text{g/L}$ )	Απορρόφηση
4	0,01712
20	0,03416
40	0,0677
100	0,1595
400	0,5959



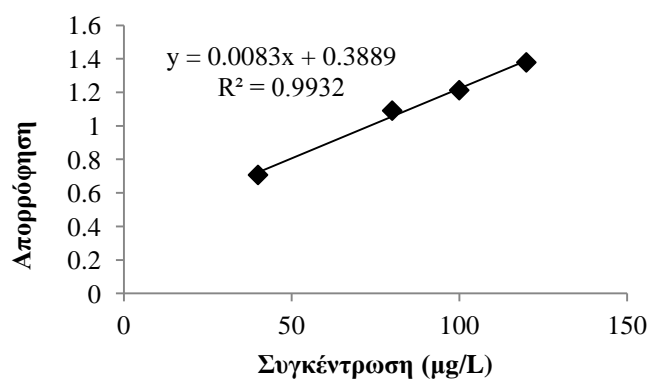
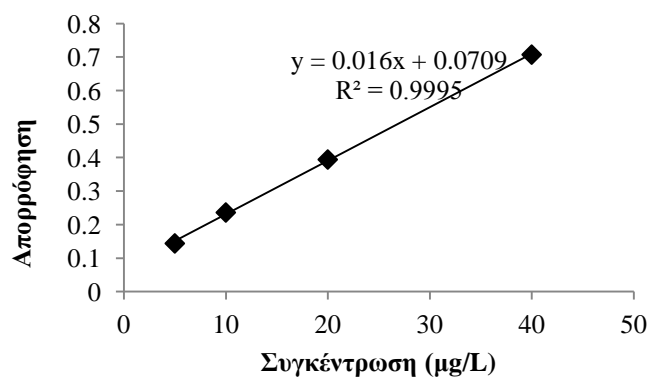
Αρσενικό (As)

Συγκέντρωση (μg/L)	Απορρόφηση
5	0,02363
10	0,04298
20	0,06076
40	0,1358
60	0,1896
80	0,2286
100	0,2446
200	0,3513
300	0,4137
400	0,4556



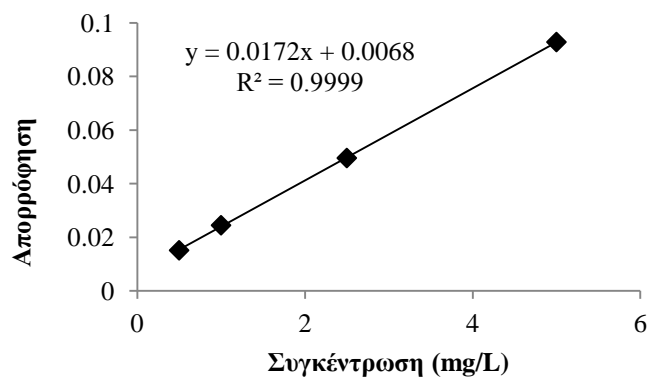
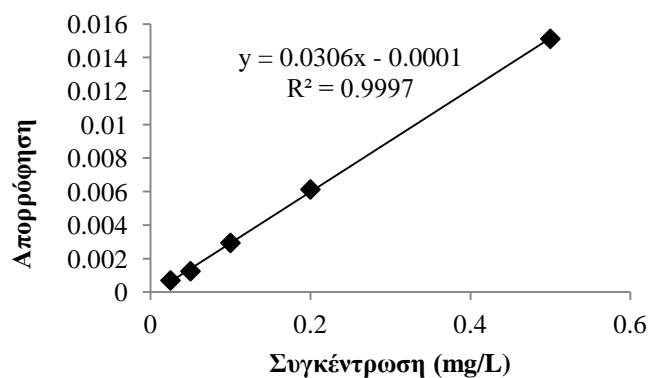
Χρώμιο (Cr)

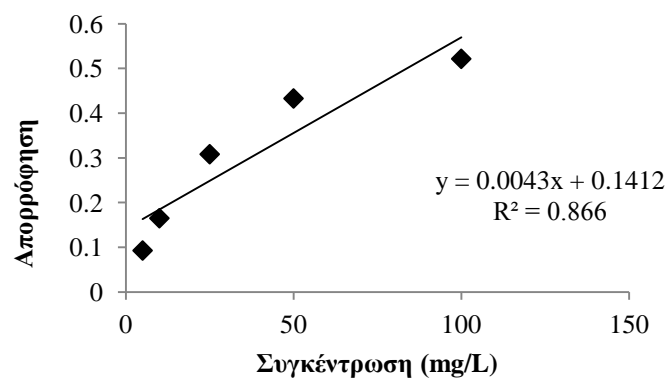
Συγκέντρωση (μg/L)	Απορρόφηση
5	0,1438
10	0,2361
20	0,3941
40	0,7072
80	1,091
100	1,213
120	1,379



Σίδηρος (Fe)

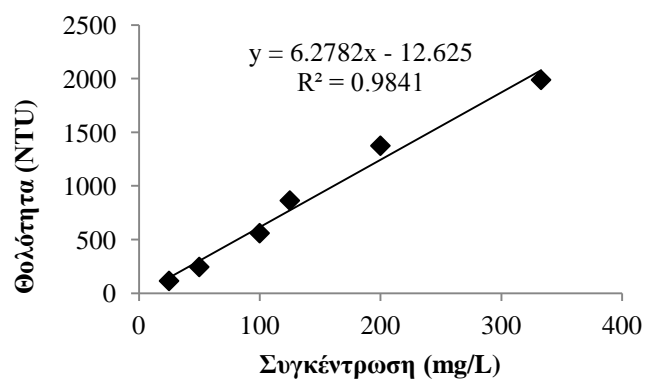
Συγκέντρωση (mg/L)	Απορρόφηση
0,025	0,00069
0,05	0,00124
0,1	0,00293
0,2	0,00612
0,5	0,01511
1	0,02446
2,5	0,04954
5	0,0928
10	0,165
25	0,3082
50	0,4329
100	0,5216





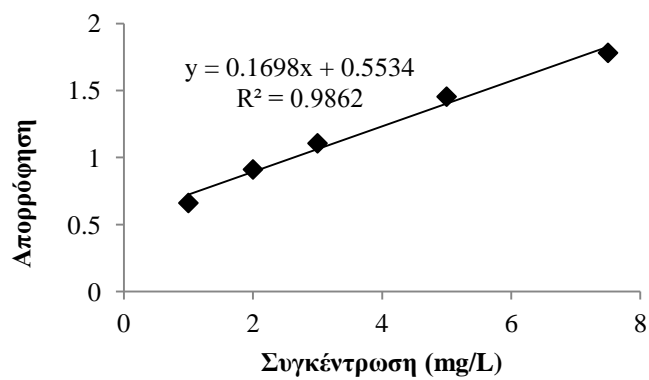
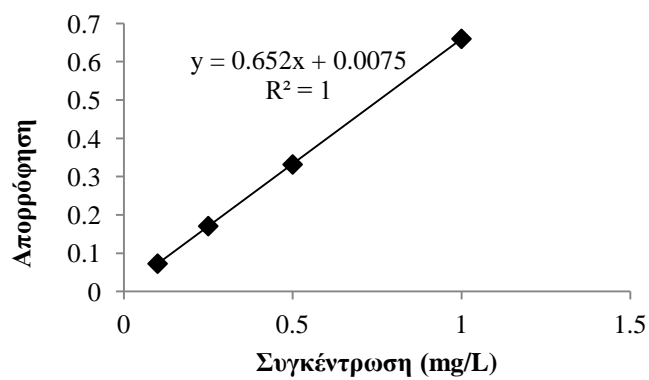
Κάλιο (K)

Συγκέντρωση (mg/L)	Θολότητα (NTU)
25	116
50	246
100	561
125	865
200	1376
333	1990



Φωσφορικά ιόντα ( $PO_4^{3-}$ )

Συγκέντρωση (mg/L)	Απορρόφηση
0,1	0,073
0,25	0,171
0,5	0,332
1	0,66
2	0,91
3	1,105
5	1,453
7,5	1,78



**β) Τιμές απορρόφησης για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων της λυματολάσπης**

<b>Μέταλλο</b>	<b>Απορρόφηση</b>
Cd	0,2053
Cu	3,786
Ni	0,473
Pb	0,5941
Cr	1,6635

**γ) Τιμές απορρόφησης για τα πειράματα έκπλυσης μετάλλων της λυματολάσπης**

<b>Δείγμα</b>	<b>Μέταλλο</b>	<b>Απορρόφηση</b>
Λυματολάσπη	Cd	0,09471
	Cu	1,4148
	Ni	0,5143
	Pb	0,0876
	Cr	0,3262
BC-SS	Cd	0,01613
	Cu	0,08823
	Ni	0,1966
	Pb	0,05357
	Cr	0,1021
BC-SS-K(0,5)	Cd	0,2643
	Cu	2,6766
	Ni	0,7190
	Pb	1,3746
	Cr	3,6855
BC-SS-P(1)	Cd	0,00629
	Cu	0,1250
	Ni	0,5191
	Pb	0,01712
	Cr	9,938



**δ) Τιμές απορρόφησης για τα πειράματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε βιοεξανθρακώματα και έδαφος**

*Αρσενικό (As)*

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 90 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS
1	0,1975	0,1668	0,181
2	0,20655	0,15945	0,1755
4	0,17335	0,13855	0,1604
8	0,1527	0,1179	0,1259
12	0,1442	0,1078	0,1137
16	0,1467	0,09275	0,09644
22	0,1084		
30	0,09617		

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 300 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1				0,2895
2				0,301
4				0,2681
8	0,3143	0,07117	0,2228	0,2206
12	0,3019	0,04895	0,1928	0,2142
16	0,2736	0,01416	0,1826	0,170

*Εξασθενές Χρώμιο ( $Cr^{6+}$ )*

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 190 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1	0,8715 <sup>a</sup>	0,8894 <sup>a</sup>	0,7154 <sup>a</sup>	0,9746 <sup>a</sup>
2	0,8883 <sup>a</sup>	0,887 <sup>a</sup>	0,7743 <sup>a</sup>	0,8589 <sup>a</sup>
4	0,8945 <sup>a</sup>	0,8066 <sup>a</sup>	0,3687 <sup>a</sup>	0,8393 <sup>a</sup>
8	0,8792 <sup>a</sup>	0,6859 <sup>a</sup>	0,4705	0,703 <sup>a</sup>
12	0,78 <sup>a</sup>	0,6617 <sup>a</sup>	0,4276	0,668 <sup>a</sup>
16	0,7659 <sup>a</sup>	0,5651 <sup>a</sup>	0,3878	0,6192 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> δείγματα αραιωμένα 1:3Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 850 µg/L <sup>a</sup>

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
8	1,219	1,170	1,198	1,256
12	1,218	1,142	1,2	1,237
16	1,158	1,123	1,172	1,227

<sup>a</sup> όλα τα δείγματα είχαν αραιωθεί με αναλογία 1:7*Τρισθενές Χρώμιο ( $Cr^{3+}$ )*

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 190 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1	0,8447	0,1035	0,5851	0,1546
2	0,6994	0,04266	0,4740	0,1495
4	0,6179	0,03985	0,3836	0,1339
8	0,6794	0,04948	0,2973	0,1311
12	0,7088	0,04856	0,05601	0,1223
16	0,739	0,04492	0,040	0,08688

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 600 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1	1,178 <sup>a</sup>	0,1289	0,3477	0,6067
2	1,166 <sup>a</sup>	0,165	0,2564	0,61125
4	1,109 <sup>a</sup>	0,2845	0,2394	0,63655

<sup>a</sup> δείγματα αραιωμένα 1:2

**ε) Τιμές απορρόφησης για τα πειράματα εκρόφησης βαρέων μετάλλων από βιοεξανθρακώματα και έδαφος**

*Αρσενικό (As)*

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 90 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS
1	0	0,007	0,00227
2	0,0094	0,00788	0,00533
4	0,01791	0,01505	0,00729
8	0,03112	0,023	0,00532
12	0,00795	0,02127	0,00566
16	0,009	0,0239	0,00617
22	0,021085		
30	0,01095		

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 300 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1				0,05846
2				0,08384
4				0,09987
8	0,02105	0,06571	0,068	0,1284
12	0,0335	0,04563	0,0719	0,1306
16	0,0267	0,04739	0,08074	0,1618

*Εξασθενές Χρώμιο ( $Cr^{6+}$ )*

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 190 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1	0,1019	0,03634	0,055	0,1273
2	0,04954	0,03407	0,05594	0,1115
4	0,06722	0,03766	0,07754	0,1383
8	0,07487	0,03228	0,08704	0,2108
12	0,05161	0,05367	0,09178	0,2081
16	0,111	0,03908	0,08888	0,279

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 850 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
8	0,07	0,053	0,06	0,3637
12	0,1518	0,076	0,05	0,5255
16	0,1835	0,0976	0,046	0,5316

*Τρισθενές Χρώμιο ( $Cr^{3+}$ )*

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 190 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1	0,04243	0,02535	0,01327	0,03193
2	0,03092	0,0241	0,01166	0,03243
4	0,02991	0,01762	0,01146	0,04012
8	0,03487	0,01712	0,01412	0,02903
12	0,04474	0,01716	0,03623	0,03542
16	0,04682	0,01874	0,02442	0,03732

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 600 µg/L

Δόση (g/L)	BC-RH	BC-SW	BC-SS	Έδαφος
1	0,2	0,03996	0,1029	0,1175
2	0,2797	0,066	0,09695	0,1437
4	0,3898	0,065	0,1019	0,1890

**ε) Τιμές απορρόφησης για τα πειράματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε βιοεξανθρακώματα και έδαφος**

1<sup>ο</sup> σετ πειραμάτων (11,4% κ.β.)

Αρσενικό (As)

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 800 µg/L

Δόση (g/L)	Απορρόφηση				
	BC-RH-Ca <sup>2+</sup>	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>
1	0,334	0,435	0,02159	0,3959	0,1312
2	0,2331	0,4214	0,02499	0,3418	0,05228
4	0,157	0,4095	0,02056	0,2774	0,03919
8	0,07541	0,3956	0,04832	0,1796	0,0562
12	0,1126	0,383	0,04989	0,0969	0,0476
16	0,05631	0,3512	0,06547	0,06323	0,03309

Εξασθενές Χρώμιο (Cr<sup>6+</sup>)

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 850 µg/L

Δόση (g/L)	Απορρόφηση				
	BC-RH-Ca <sup>2+</sup>	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>
1	1,124 <sup>α</sup>	1,194 <sup>α</sup>	0,9255 <sup>α</sup>	1,18 <sup>α</sup>	0,3752 <sup>β</sup>
2	1,103 <sup>α</sup>	1,164 <sup>α</sup>	0,9871 <sup>α</sup>	1,172 <sup>α</sup>	0,3061 <sup>β</sup>
4	1,09 <sup>α</sup>	1,144 <sup>α</sup>	1,032 <sup>α</sup>	1,158 <sup>α</sup>	0,6342 <sup>β</sup>
8	1,085 <sup>α</sup>	1,086 <sup>α</sup>	1,107 <sup>α</sup>	1,129 <sup>α</sup>	0,9251 <sup>β</sup>
12	1,08 <sup>α</sup>	1,07 <sup>α</sup>	1,112 <sup>α</sup>	1,093 <sup>α</sup>	0,9449 <sup>β</sup>
16	1,066 <sup>α</sup>	1,032 <sup>α</sup>	1,144 <sup>α</sup>	1,08 <sup>α</sup>	0,6697 <sup>α</sup>

<sup>α</sup> δείγματα αραιωμένα 1:10

<sup>β</sup> δείγματα αραιωμένα 1:5

2<sup>ο</sup> σετ πειραμάτων (2,3 % κ.β.)

Αρσενικό (As)

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 800 µg/L

Δόση (g/L)	Απορρόφηση			
	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>
1	0,4148	0,4161	0,3927	0,3905
2	0,4075	0,3946	0,3695	0,3471
4	0,399	0,3771	0,2978	0,2957
8	0,3842	0,3404	0,1561	0,07833 <sup>a</sup>
12	0,3836	0,3268	0,09425	0,0479 <sup>a</sup>
16	0,3733	0,3199	0,03872 <sup>a</sup>	0,0179 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> δείγματα αραιωμένα 1:2

<sup>b</sup> δείγμα αραιωμένο 1:5

Εξασθενές Χρώμιο (Cr<sup>6+</sup>)

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου ~ 850 µg/L

Δόση (g/L)	Απορρόφηση			
	BC-RH-Fe <sup>0</sup>	BC-RH-Fe <sup>3+</sup>	BC-SW-Fe <sup>0</sup>	BC-SW-Fe <sup>3+</sup>
1	1,118 <sup>a</sup>	1,077 <sup>a</sup>	1,14 <sup>a</sup>	1,134 <sup>a</sup>
2	1,115 <sup>a</sup>	1,024 <sup>a</sup>	1,127 <sup>a</sup>	1,101 <sup>a</sup>
4	1,113 <sup>a</sup>	0,9338 <sup>a</sup>	1,118 <sup>a</sup>	1,074 <sup>a</sup>
8	1,11 <sup>a</sup>	0,7067 <sup>a</sup>	1,104 <sup>a</sup>	1,031 <sup>a</sup>
12	1,108 <sup>a</sup>	0,298 <sup>b</sup>	1,097 <sup>a</sup>	0,9911 <sup>a</sup>
16	1,103 <sup>a</sup>	0,3102	1,09 <sup>a</sup>	0,9705 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> δείγματα αραιωμένα 1:10

<sup>b</sup> δείγματα αραιωμένα 1:5

**ε) Τιμές απορρόφησης για τον προσδιορισμό της ποσότητας Fe που εκπλύεται από τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα**

1<sup>ο</sup> σετ πειραμάτων (11,4% κ.β.)

$Fe^0$

Δόση (g/L)	Απορρόφηση			
	RH-As <sup>5+</sup>	RH-Cr <sup>6+</sup>	SW-As <sup>5+</sup>	SW-Cr <sup>6+</sup>
1	0,00959	0,00139	0,00306	0,00029
2	0,0019	0,00335	0,00157	0,00122
4	0,00473	0,00789	0,00562	0,00104
8	0,00531	0,0115	0,00308	0,00114
12	0,00804	0,01434	0,00365	0,00277
16	0,01155	0,01452	0,00424	0,00072

$Fe^{3+}$

Δόση (g/L)	Απορρόφηση			
	RH-As <sup>5+</sup>	RH-Cr <sup>6+</sup>	SW-As <sup>5+</sup>	SW-Cr <sup>6+</sup>
1	0,246 <sup>α</sup>	0,1878	0,02162 <sup>α</sup>	0,00461
2	0,3525 <sup>α,β</sup>	0,3389	0,07836 <sup>α</sup>	0,0034
4	0,4168 <sup>α,β</sup>	0,3702 <sup>β</sup>	0,184 <sup>α</sup>	0,01273
8	-	0,315 <sup>δ</sup>	0,3863 <sup>α</sup>	0,09823
12	0,3285 <sup>α,γ</sup>	0,3692 <sup>δ</sup>	0,3315 <sup>α</sup>	0,1567
16	0,3925 <sup>α,γ</sup>	0,438 <sup>δ</sup>	0,3124 <sup>α</sup>	0,2093

<sup>α</sup> τα δείγματα έχουν χωνευτεί. Η τιμή της συγκέντρωσης που προέκυψε διαιρέθηκε με 1,5

<sup>β</sup> δείγματα αραιωμένα 1:2

<sup>γ</sup> δείγματα αραιωμένα 1:10

<sup>δ</sup> δείγματα αραιωμένα 1:5

2<sup>ο</sup> σετ πειραμάτων (2,3 % κ.β.)

$Fe^0$

Δόση (g/L)	Απορρόφηση			
	RH-As <sup>5+</sup>	RH-Cr <sup>6+</sup>	SW-As <sup>5+</sup>	SW-Cr <sup>6+</sup>
1	0,0052	0,00003	0,00964	0,00078
2	0,01284	0,00072	0,00323	0,00073
4	0,00578	0,00095	0,00466	0,0011
8	0,00704	0,001	0,01436	0,00109
12	0,00768	0,00229	0,02959	0,00098
16	0,00844	0,00339	0,0467	0,00121

$Fe^{3+}$

Δόση (g/L)	Απορρόφηση			
	RH-As <sup>5+</sup>	RH-Cr <sup>6+</sup>	SW-As <sup>5+</sup>	SW-Cr <sup>6+</sup>
1	0,00319	0,00094	0,00107	0,00031
2	0,00404	0,00069	0,00068	0,0
4	0,00858	0,00006	0,00106	0,00034
8	0,01014	0,00641	0,00211	0,00068
12	0,0138	0,01091	0,00109	0,00062
16	0,02018	0,02126	0,00276	0,00061