



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (BIOCHAR)

ΜΑΓΓΟΛΗΣ ΑΡΓΥΡΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ.Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Επ.Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

ΧΑΝΙΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|--|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 4 |
| 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 5 |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 7 |
| 2.ΥΛΙΚΑ..... | 7 |
| 2.1 Αγροβιομηχανικά Παραπροϊόντα..... | 7 |
| 2.1.1. Προέλευση Υλικών..... | 8 |
| 2.1.2 Μέθοδοι Αξιοποίησης Αγροβιομηχανικών Παραπροϊόντων | 13 |
| 2.2 Πυρόλυση..... | 14 |
| 2.2.1. Προϊόντα πυρόλυσης..... | 16 |
| 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ | 18 |
| 3.1 Γενικά στοιχεία Προσρόφησης | 18 |
| 3.1.1 Ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης..... | 20 |
| 3.1.2 Κινητική της προσρόφησης..... | 25 |
| 3.2 Εφαρμογές προσρόφησης | 25 |
| 3.2.1 Είδη προσροφητών | 26 |
| 3.2.2 Εναλλακτικοί προσροφητές | 28 |
| 3.3 ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ | 30 |
| 3.3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ..... | 30 |
| 3.3.2 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ..... | 31 |
| 3.3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ | 37 |
| 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 39 |
| 4.1 Σύντομη περιγραφή | 39 |
| 4.2 Δείγματα και υλικά | 40 |
| 4.3 Πυρόλυση | 41 |
| 4.3.1 Απόδοση πυρόλυσης (yield) | 42 |
| 4.4 Στοιχειακή ανάλυση υλικών | 43 |
| 4.5 Εκτέλεση Πειραμάτων | 43 |
| 4.5.1 Εκρόφηση Φωσφορικών(PO_4^{-3}) από Φυτικά υλικά και από Βιοεξανθράκωμα | 43 |
| 4.5.2 Εκπλύσεις Φυτικών υλικών και Βιοεξανθρακωμάτων. | 45 |
| 4.5.3 Προσρόφηση φωσφορικών(PO_4^{-3}) σε βιοεξανθράκωμα δύο υλικών(απαλλαγμένων από φωσφορικά με έκπλυση μέχρι τέλους)..... | 46 |
| 4.6 Αναλυτικές Μέθοδοι..... | 47 |
| 4.6.1 Μέτρηση Φωσφορικών (Standard Methods) | 47 |
| 4.6.2 Προσδιορισμός αφομοιώσιμου Φωσφόρου με τη μέθοδο Olsen | 48 |
| 4.6.3 Μέτρηση pH..... | 49 |
| 5.ΑΠΟΤΕΛΕΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ | 50 |

| | |
|--|----|
| 5.1 Χαρακτηρισμός - Στοιχειομετρία των Υλικών | 50 |
| 5.2 Υγρασία Δειγμάτων..... | 51 |
| 5.3 Απόδοση Πυρόλυσης | 52 |
| 5.4 Προσδιορισμός pH βιοεξανθρακωμάτων και φυτικών υλικών..... | 53 |
| 5.5 Εκρόφηση φωσφορικών | 55 |
| 5.6 Προσρόφηση φωσφορικών | 63 |
| 6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 65 |
| 7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 67 |
| Ελληνική | 67 |
| Διαδίκτυο | 70 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ | 71 |

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την ανάθεση ενός τέτοιου ενδιαφέροντος θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ξεκουκουλωτάκη και την κ. Βενιέρη για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη εργαστηρίου Ελισσάβετ Κουκουράκη για την σημαντική βοήθεια της, στην διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια, Ιωάννα Μανωλικάκη για την βοήθειά της τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στη συγγραφή. Ακόμα ευχαριστίες αρμόζουν σε όλους τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου “Τεχνολογίας και Περιβάλλοντος” για την άψογη συνεργασία και κατανόηση.

Ευχαριστίες πρέπει να δωθούν και στον καθηγητή Νικόλαο Μπαρμπαγιάννη του εργαστηρίου Εδαφολογίας του Α.Π.Θ για ένα μέρος των αναλύσεων των υλικών που χρησιμοποιήσαμε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Αλέξανδρο, Γιάννη, Ζώη, Ελένη, Ζωή, για τα 6 υπέροχα χρόνια στα Χανιά, καθώς και για τη στήριξη, κατανόηση και βοήθεια που μου έδωσαν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η εκρόφηση ή έκπλυση, καθώς και η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) από αγροτικά στερεά απόβλητα-παραπροϊόντα, τα οποία ήταν φλοιοί ρυζιού, στέμφυλα (παραπροϊόντα των οиноποιείων) και τέλος κλαδέματα ελαιόδεντρων. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν τόσο στην ανεπεξέργαστη μορφή τους, όσο και μετά την πυρόλυσή τους και τη μετατροπή τους σε βιοεξανθράκωμα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (300°C και 500°C) για χρονικό διάστημα 60 λεπτών.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς το pH τους και την στοιχειακή τους σύνθεση, ενώ τα ανεπεξέργαστα ως προς την υγρασία. Αρχικά υπολογίστηκε η απόδοση της πυρόλυσης στην παραγωγή βιοεξανθρακώματων και έγινε σύγκρισή τους ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης επιδρά σημαντικά στη μείωση της απόδοσης των υλικών σε ό,τι αφορά την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων. Το πιο αποδοτικό από αυτά ήταν το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη από φλοιούς ρυζιού στους 300°C .

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης φωσφορικών, όπως επίσης και εκπλύσεις σε όλα τα υλικά ενώ στο τέλος στα πιο εκπλυμένα υλικά, έλαβε χώρα προσρόφηση φωσφορικών υπό συνθήκες ισορροπίας και κινητικής.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρήθηκε μεγάλη εκρόφηση PO_4^{3-} από τα διαθέσιμα παραπροϊόντα, όπως επίσης και σημαντικές ποσότητες έκπλυσης PO_4^{3-} από το βιοεξανθράκωμα. Αυτό μας δείχνει πως το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό στο χώμα απελευθερώνοντας σημαντικές ποσότητες θρεπτικών. Τέλος, στα απαλλαγμένα από φώσφορο βιοεξανθρακώματα (βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού στους 300°C και το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων στους 300°C) δεν παρατηρήθηκε σημαντική προσρόφηση.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φώσφορος είναι ένα στοιχείο απαραίτητο για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και δεν μπορεί να αντικατασταθεί από κανένα άλλο, καθώς συμμετέχει σε καθοριστικές βιολογικές λειτουργίες, ενώ βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα νεοαναπτυσσόμενα μέρη των φυτών. Ο φώσφορος στο έδαφος βρίσκεται με την ανόργανη και την οργανική μορφή. Τα κύρια χαρακτηριστικά του φωσφόρου στο έδαφος είναι η μικρή διαλυτότητα των φωσφορικών ορυκτών και η δέσμευσή του στις επιφάνειες των ορυκτών του εδάφους. Το αποτέλεσμα όλων αυτών είναι οι χαμηλές συγκεντρώσεις του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα.

Κατά συνέπεια η αγροτοβιομηχανία χρειάζεται τεράστιες ποσότητες φωσφόρου για την καλλιέργεια τροφίμων και όχι μόνο. Υπολογίζεται πως 7000 εκατομμύρια τόνοι φωσφορικών P_2O_5 υπάρχουν ως αποθεματικά και ότι θα μπορούσαν να εξορυχθούν προκειμένου να παραχθούν λιπάσματα. Παρόλ'αυτά ο φώσφορος είναι πεπερασμένος και μη ανανεώσιμος, ενώ οι πηγές φωσφόρου είναι περιορισμένες και αναμένεται να εξαντληθούν τα επόμενα 70 με 175 χρόνια.[21],[22]

Η κύρια πηγή του φωσφόρου προέρχεται από ένα ορυκτό, τον απατίτη, το οποίο είναι το φωσφορικό ορυκτό του ασβεστίου και το οποίο είναι το βασικό υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων. Κύρια πηγή φωσφόρου θεωρείται ο φωσφορίτης, ο οποίος είναι στην ουσία το προϊόν αποσάθρωσης του απατίτη. Όπως αναφέραμε ο φώσφορος είναι μη ανανεώσιμος, ωστόσο μπορεί να ανακυκλωθεί από κάθε πλούσιο σε φωσφορικά υπόλειμμα, όπως για παράδειγμα λυματολάσπη ή αγροβιομηχανικά παραπροϊόντα.

Υπολογίζεται πως ο πληθυσμός του κόσμου θα αυξηθεί κατά 2,9 δισεκατομμύρια στα χρόνια που ακολουθούν και θα φτάσουν τα 9 δις το έτος 2050. Μπροστά σε αυτή τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, οι διατροφικές ανάγκες πρέπει να εξασφαλιστούν μόνο με επέκταση της παραγωγής τροφής στις ήδη καλλιεργήσιμες περιοχές της γης, αφού οι καλλιεργήσιμες περιοχές του κόσμου δεν υπάρχει περίπτωση να αυξηθούν

σημαντικά. Ωστόσο αυτό μπορεί να συμβεί μόνο υιοθετώντας υψηλής απόδοσης καλλιέργειες οι οποίες πρόκειται να δώσουν ώθηση στις σοδειές. Αναπόφευκτα οι εφαρμογές λιπασμάτων ειδικότερα μιας επαρκούς ποσότητας φωσφόρου, θα πρέπει να αυξηθούν στις μοντέρνες, υψηλής απόδοσης καλλιέργειες. Δεδομένου του γεγονότος ότι ο φώσφορος, σε αντίθεση με το άζωτο, δεν είναι πτητικός και δεν σχηματίζει καμία σταθερή ένωση προκύπτει ότι δεν μπορεί να ανακυκλωθεί μέσω της ατμόσφαιρας. Η ροή του φωσφόρου στη βιόσφαιρα κυριαρχείται από ένα τρόπο ροής των ενώσεων του ανόργανου φωσφόρου που κινείται από το χώμα στα υπόγεια ύδατα ή στα επιφανειακά ύδατα. Ακόμη και η ανακύκλωση όλης της διαθέσιμης οργανικής μάζας, δεν θα μπορέσει να προμηθεύσει όλον τον φώσφορο που χρειάζεται για αυτές τις μοντέρνες καλλιέργειες. Το Γεωλογικό Ινστιτούτο των Ηνωμένων Πολιτειών εκτιμά πως τα αποθέματα φωσφόρου με τη μορφή μεταλλευμάτων είναι 18 δισεκατομμύρια τόνοι. Η παγκόσμια ζήτηση φωσφόρου στις μέρες μας είναι 144 εκατομμύρια τόνοι τον χρόνο, άρα τα αποθέματα υπολογίζεται πως θα κρατήσουν για ακόμα 125 χρόνια. Αν ωστόσο η κατανάλωση φωσφόρου αυξηθεί κατά 2% το χρόνο, όπως προβλέπει η διεθνής Ένωση Λιπασμάτων, τα υπάρχοντα αποθέματα θα εξαφανιστούν στα επόμενα 60 χρόνια. Επιπλέον τα εύκολα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα θα εξαντληθούν με πιο γρήγορο ρυθμό με αποτέλεσμα να μείνουν τα εναπομείναντα αποθέματα που θεωρούνται χαμηλής ποιότητας, δύσκολα για εξόρυξη και έχουν ρυπανθεί από κάδμιο ή ουράνιο. Για το λόγο αυτό οι βιώσιμες μέθοδοι ανακύκλωσης φωσφόρου από γεωργικά και όχι μόνο απόβλητα με την μέθοδο της θερμικής επεξεργασίας είναι σημαντικές και ωφέλιμες για την κοινωνία . [13],[20],[12],[19]

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.ΥΛΙΚΑ

2.1 Αγροβιομηχανικά Παραπροϊόντα

Ως αγροβιομηχανικά παραπροϊόντα χαρακτηρίζονται τα υλικά που προκύπτουν από τις βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα. Αυτά μπορεί να είναι στερεά, υγρά και μερικές φορές αέρια.

Τα στερεά αγροβιομηχανικά παραπροϊόντα ή υπολείμματα με τα οποία και ασχολούμαστε αποτελούνται από 3 κύρια δομικά συστατικά: την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη. Έτσι λοιπόν θεωρείται ότι μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία των λιγνοκυτταρικών υλικών τα οποία περιέχουν και κάποια εκχυλίσματα. Γενικότερα τα λιγνοκυτταρικά υλικά έχουν ενταχθεί στον όρο βιομάζα σε μερικές περιπτώσεις όμως χρησιμοποιείται και όρος φωτομάζα, καθώς αποτελούν αποτέλεσμα φωτοσύνθεσης.[14],[15]

- Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένα οργανικό πολυμερές που αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες ανυδρογλυκόζης, ενωμένες σε γραμμικές αλυσίδες μεγάλου μήκους. Αυτές οι μονάδες ανυδρογλυκόζης ενώνονται με γλυκοζιδικούς δεσμούς. Εξαιτίας αυτών των δεσμών, η κελοβιόζη καθιερώνεται ως η επαναλαμβανόμενη μονάδα στην αλυσίδα της κυτταρίνης. Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στους περισσότερους διαλύτες και έχει χαμηλή δεκτικότητα στην ενζυματική υδρόλυση

- Ημικυτταρίνες

Οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από διαφορετικούς μονοσακχαρίτες. Οι αλυσίδες των ημικυτταρινών έχουν μικρές διακλαδώσεις και είναι άμορφες. Εξ αιτίας της άμορφης δομής τους, οι ημικυτταρίνες είναι μερικώς διαλυτές ;h αυξάνεται ο όγκος τους στο νερό. Παράγονται κυρίως από αλυσίδες σακχάρων και λειτουργούν ως συγκολλητικό υλικό που κρατά ενωμένες τις ίνες της

κυτταρίνης. Η κύρια αλυσίδα των ημικυτταρινών μπορεί να είναι ένα ομοπολυμερές (αποτελείται από ίδιες μονάδες σακχάρων σε επανάληψη) ή ένα ετεροπολυμερές (μίγμα διαφορετικών σακχάρων). Μεταξύ των σημαντικότερων σακχάρων της ημικυτταρίνης είναι η ξυλόζη. Οι ημικυτταρίνες είναι εξαιρετικά διαλυτές σε αλκάλια και ως εκ τούτου, υδρολύονται πολύ εύκολα.

- Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές αρωματικών ενώσεων. Είναι ένα φυσικό πολυμερές που μαζί με τις ημικυτταρίνες δρα ως συγκολλητικό υλικό των ινών κυτταρίνης στην δομή των φυτών. Ο λειτουργικός της σκοπός είναι να παρέχει δομική δύναμη να σφραγίζει τα συστήματα μεταφοράς νερού που συνδέουν τις ρίζες με τα φύλλα, καθώς και να προστατεύει τα φυτά από την αποσύνθεση.

- Εκχυλίσματα

Τα εκχυλίσματα είναι οργανικές ουσίες που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος και είναι διαλυτές σε ουδέτερους διαλύτες. Οι ρητίνες τα λίπη, οι κηροί τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, οι ταννίνες και τα φλαβοειδή χαρακτηρίζονται ως εκχυλίσματα.

2.1.1. Προέλευση Υλικών

Πολλές φορές όταν γίνεται αναφορά στα αγρό-βιομηχανικά υπολείμματα χρησιμοποιείται ο όρος υποπροϊόντα αγροτικών βιομηχανιών, αφού αποτελούν υλικά τα οποία είτε ως έχουν είτε μετά από κατάλληλη επεξεργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές περιπτώσεις. Οι παραγόμενες ποσότητες αγρό-βιομηχανικών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο είναι αρκετά υψηλές, γεγονός που δικαιολογεί την όλο και αυξανόμενη μελέτη και έρευνα σχετικά με αυτά τα υλικά και τους πιθανούς και ωφέλιμους τρόπους αξιοποίησής τους.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε συγκεκριμένα είδη αγροβιομηχανικών παραπροϊόντων τα οποία είναι: φλοιοί ρυζιού, στέμφυλα (φυτικά υπολείμματα παραγωγής τσικουδιάς), καθώς και κλαδέματα ελιάς.

Παρακάτω αναφέρονται εκτεταμένα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και εικόνες των υλικών αυτών.

Φλοιοί ρυζιού

- Οι φλοιοί ρυζιού αποτελούν στερεό απόβλητο της βιομηχανίας επεξεργασίας ρυζιού, το οποίο παράγεται ως υποπροϊόν κατά το στάδιο της αποφλοΐωσης των αναποφλοΐωτων κόκκων ρυζιού. Για κάθε τόνο ρυζιού που επεξεργάζεται εκτιμάται ότι παράγονται περίπου 0,23 tn φλοιοί ρυζιού. Γενικά οι φλοιοί ρυζιού περιέχουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου, ενώ όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις, αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Είναι αδιάλυτες στο νερό, έχουν καλή χημική σταθερότητα και υψηλή μηχανική αντοχή. Επίσης είναι ένα υλικό που έχει κοκκώδη δομή, γεγονός το οποίο βοηθά στην προσροφητική - εκροφητική του ικανότητα για δέσμευση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου. Οι φλοιοί ρυζιού χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού με αποτέλεσμα την έκλυση μεγάλων ποσοτήτων CO₂ και άλλων ρύπων επιβαρύνοντας την ατμόσφαιρα. Ακόμα χρησιμοποιούνται συχνά ως ζωοτροφή και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού. Παρά τις διαφορετικές χρήσεις τους όμως παραμένει μια ποσότητα υπολειμμάτων των οποίων η διάθεση αποτελεί πρόβλημα.[31]



Εικόνα 1: Φλοιοί ρυζιού (rice husks)

Κλαδέματα ελιάς

- Κάθε χρόνο κλαδεύονται τα δέντρα της ελιάς και τα ελαιοκλαδέματα παραμένουν στο χωράφι όπου συνήθως καίγονται επιτόπου προσεκτικά, για την αποφυγή πυρκαγιών. Οι ποσότητες των ελαιοκλαδεμάτων είναι μεγάλες . Τα υπολείμματα του κλαδέματος, μετατρέπονται σε μικρά τεμαχίδια (chips) και στη συνέχεια με συμπίεση σε πέλετς (pellets) . Η χρησιμοποίηση των πελέτς για την παραγωγή θερμότητας σε σόμπες ή τζάκια είναι αρκετά διαδεδομένη στην Ευρώπη και καθώς αποτελούν μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (βιομάζα) θεωρείται ότι έχουν ουδέτερες επιπτώσεις στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για τη μετατροπή των ελαιοκλαδεμάτων σε πέλετς θα πρέπει είτε να μεταφερθούν από το χωράφι σε κάποια κοντινή απόσταση για να θρυμματιστούν είτε να θρυμματισθούν στον αγρό με τη χρήση κινούμενων μηχανημάτων, και τα θρυμματισμένα ελαιοκλαδέματα να μεταφερθούν σε εγκατάσταση συμπίεσης και πελετοποίησής τους. Σήμερα συνεχώς αυξανόμενος αριθμός ελαιοκαλλιεργητών διαχωρίζει τα ευμεγέθη τμήματα των ελαιοκλαδεμάτων στον αγρό, τα οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμη ύλη στο τζάκι ή τη σόμπα στις κατοικίες, ενώ τα υπολείμματα αλέθονται επί τόπου και παραμένουν στο αγρό, ενσωματωμένα στο έδαφος προσφέροντας θρεπτικά συστατικά με τη μορφή εδαφοβελτιωτικού.



Εικόνα 2: Κλαδέματα ελαιόδεντρων

Παραπροϊόντα οινοποιείων

- Η παραγωγή σταφυλιών προς οινοποίηση στην Ελλάδα σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας για τη πενταετία 1996 – 2000 ήταν κατά μέσο όρο 524.780 τόνοι. Η παραγωγή οίνου στην ίδια περίοδο ήταν σε μέση τιμή 383.000 τόνοι ($\approx 73\%$ του βάρους των σταφυλιών). Από τη παραπάνω ποσότητα οίνου οι 133.000 τόνοι προέρχονται από τη χωρική οινοποίηση, ενώ οι 250.000 τόνοι από οργανωμένα οινοποιεία. Τα στέμφυλα (νωπή πούλπα, γίγαρτα, βόστρυχοι) αποτελούν υποπροϊόντα των οινοποιείων και παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους. Αν λάβουμε υπόψη ότι από 100 kg σταφύλια προς οινοποίηση τα νωπά στέμφυλα είναι περίπου το 27%, αυτό σημαίνει ότι η αξιοποίησή τους αποτελεί μια σημαντική διεργασία. Στην Ελλάδα, στην πενταετία 1996-2000 παρήχθησαν περίπου 142.000 τόνοι στέμφυλα 65% των οποίων (92.000 τόνοι) από τα οργανωμένα οινοποιεία και 35% (50.000) από τη χωρική οινοποίηση. Αν ληφθεί υπόψη πως υπάρχει και μία μεγάλη ποσότητα υπολειμμάτων από τα επιτραπέζια σταφύλια (απόρογα) που πετάγεται η συνολική ποσότητα των παραπροϊόντων οινοποιείων είναι ακόμα μεγαλύτερη. Υπολογίζεται πως από 100kg νωπά στέμφυλα παραλαμβάνονται 30 kg νωπή πούλπα, 25 kg νωπά γίγαρτα και 20 kg βόστρυχοι. Το υπόλοιπο αντιπροσωπεύει απώλειες κυρίως από υγρή μορφή. Συνεπώς από τους 142.000 τόνους νωπά στέμφυλα έχουμε για αξιοποίηση περίπου 42.500 τόνους νωπή πούλπα, 35.500

τόννους γίγαρτα και 28.000 τόννους βόστρυχους. Αυτά τα υποπροϊόντα δεν αξιοποιούνται βιομηχανικά, παρά μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό για ζωοτροφές, και την παραγωγή τσίπουρου. Για καλύτερη αξιοποίηση η πούλπα θα μπορούσε να κομποστοποιηθεί, ύστερα από ανάμειξη με άλλα ανόργανα συστατικά και να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα ή ως αναβαθμισμένη ζωοτροφή κάτι που γίνεται στην Γαλλία. Ο γιγαρτοπλακούντας μετά την παραλαβή του γιγαρτελαίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή. Επίσης υδατικά εκχυλίσματα των στέμφυλων οινοποιίας μπορεί να ζυμωθούν με ειδικές καλλιέργειες και να παραχθούν ουσίες υψηλής προστιθέμενης αξίας και καθαρότητας όπως ο πολυσακχαρίτης Pullulan, ή και να γίνει αλκοολική ζύμωση για παραλαβή της αλκοόλης [12]



Εικόνα 3: Στέμφυλα και υποπροϊόντα οινοποιών

Στην Εικόνα 4 φαίνονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πυρόλυση .



Εικόνα 4: (Από αριστερά προς τα δεξιά) **στέμφυλα** ξηραμένα και αλεσμένα, **φλοιοί ρυζιού** ξηραμένοι και αλεσμένοι, **κλαδέματα ελαιόδεντρων** ξηραμένα και αλεσμένα

2.1.2 Μέθοδοι Αξιοποίησης Αγροβιομηχανικών Παραπροϊόντων

Τα τελευταία χρόνια έχει ενταθεί η έρευνα σχετικά με τις δυνατότητες των αγροβιομηχανικών παραπροϊόντων ως προς την χρήση τους σε διαφορετικούς τομείς.

Στις μέρες μας τα υποπροϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για εφαρμογή στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικά είτε ανεπεξέργαστα είτε έπειτα από επεξεργασία ως βιολιπάσματα. Ακόμα είναι πολύ διαδεδομένα για την παραγωγή ζωοτροφών, καθώς είναι πλούσια σε πρωτεΐνες.

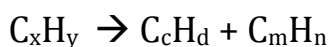
Μια αρκετά διαδεδομένη χρήση αυτών των υλικών είναι για την παραγωγή ενέργειας είτε απευθείας είτε μέσω της παραγωγής υγρών ή αέριων καυσίμων. Τα υγρά καύσιμα που παράγονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τέτοιου είδους υλικά είναι η βιοαιθανόλη και το βίο-diesel, ενώ η κύρια χρησιμοποιούμενη μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η ενζυματική υδρόλυση. Όσον αφορά στα αέρια καύσιμα, παράγονται κυρίως βιοαέριο, υδρογόνο, μίγμα αερίων syngas και μεθάνιο, με χρήση μεθόδων, όπως η αναερόβια χώνευση, η αεριοποίηση και η ταχεία πυρόλυση.

Από τις πιο διαδεδομένες χρήσεις των στερεών αγροβιομηχανικών αποβλήτων είναι η αξιοποίησή τους για προσρόφηση ή εκρόφηση θρεπτικών ουσιών ή ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα, βαφές κτλ. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ακατέργαστη μορφή τους, δηλαδή χωρίς να υποστούν κάποια επεξεργασία, είτε μετά από επεξεργασία τους, που θα οδηγήσει στην παραγωγή προσροφητικών υλικών με ή χωρίς τα χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα. Μερικές από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την επεξεργασία των αγροβιομηχανικών υπολειμμάτων είναι: η φυσική και χημική ενεργοποίησή τους, η θερμική επεξεργασία, κυρίως πυρόλυση, η υδροθερμική επεξεργασία και διαφόρων ειδών χημικής επεξεργασίας.[26],[27]

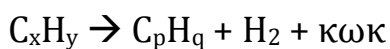
2.2 Πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μια διεργασία αποτέφρωσης η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (300°C-900°C), σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης πραγματοποιείται χημική διάσπαση των οργανικών υλικών σε αέρια, μικρή ποσότητα υγρού και στο στερεό υπόλειμμα, το οποίο περιέχει άνθρακα και τέφρα. Επειδή η πλήρης απουσία οξυγόνου είναι αδύνατη, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης πραγματοποιείται οξείδωση σε μικρό βαθμό [32].

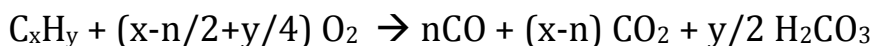
Η πυρολυτική διεργασία είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης οι υπάρχουσες οργανικές ενώσεις υφίστανται πολλές αλλαγές και περιγράφονται από πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις. Στις αρχικές αντιδράσεις περιλαμβάνονται οι διασπάσεις κατά τις οποίες τα χαμηλής πτητικότητας οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε άλλα περισσότερα πτητικά [32]:



Επίσης, στις αρχικές αντιδράσεις πυρόλυσης περιλαμβάνονται συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες προκαλούν τη μετατροπή της χαμηλής πτητικότητας οργανικών ενώσεων σε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα [32]:



Στην περίπτωση που υπάρχει οξυγόνο, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [30]:



Επίσης, στα παράγωγα της διεργασίας περιλαμβάνονται νερό, οξείδια του άνθρακα, άλλα αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες και πολυμερή [30].

Αξίζει να σημειωθεί πως οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται από όλων των ειδών τις οργανικές ενώσεις, που δύναται να περιέχονται στο προς επεξεργασία υλικό. Ανάλογα με τη σύστασή του παράγονται διαφορετικά προϊόντα, τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν, οξείδια του αζώτου, υδρόθειο, υδροχλώριο, υδροκυάνιο, καθώς και άλλες επικίνδυνες ουσίες που χρήζουν ειδικής επεξεργασίας προτού ελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα.

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους:

Συμβατική Πυρόλυση

Η συμβατική πυρόλυση αποτελεί την αργή θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή εξανθρακώματος, το οποίο αποτελεί και το πιο ελκυστικό προϊόν της συμβατικής πυρόλυσης [30].

Ταχεία Πυρόλυση

Η ταχεία πυρόλυση βιομάζας είναι μια διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται ταχύτατα σε θερμοκρασίες 450-500°C. Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. Πραγματοποιείται με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της βιομάζας σε υγρό, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή εξανθρακώματος. Η συγκεκριμένη διεργασία απαιτεί ταχεία ψύξη των υγρών προϊόντων για να τερματισθεί η δευτεροβάθμια μετατροπή τους. Επίσης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τη μεγάλη απόδοση αερίου μεσαίας ενέργειας πλούσιο σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα [30],[4].

Ακαριαία (Flash) Πυρόλυση

Μετατρέπει τη βιομάζα σε προϊόντα σε λίγα δευτερόλεπτα με ρυθμούς θέρμανσης μεγαλύτερους από 200°C/s [4]. Εφαρμόζεται κυρίως για την παραγωγή βιοελαίου. Για τη μέγιστη παρακράτηση βιοελαίου απαιτείται μικρός χρόνος παραμονής των αερίων και ταχεία ψύξη τους [32].

2.2.1. Προϊόντα πυρόλυσης

Η πυρόλυση θεωρείται μια σημαντική, πολύ υποσχόμενη μέθοδος παραγωγής εναλλακτικής μορφής καθαρής ενέργειας και τα προϊόντα της διαχωρίζονται σε :

- **Βιοαέριο:**

Αποτελείται από αέρια μικρού μοριακού βάρους κυρίως H₂, CO, CO₂, CO και CH₄. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500°C στα παράγωγα αέρια περιέχονται αρωματικές ενώσεις και φαινόλες. [11]

- **Βιοέλαιο:**

Αποτελείται από συμπυκνωμένα πτητικά, είναι ένα ελαιώδες κλάσμα με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες. Είναι ένα περίπλοκο μίγμα νερού και οργανικών χημικών ουσιών περιλαμβάνοντας πολλά είδη οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων και πίσσα (tar). Το βιοέλαιο έχει υψηλή τιμή ιξώδους, έχει σκούρο χρώμα και έντονη μυρωδιά πίσσας. Χαρακτηριστικό του είναι η χημική αστάθεια, καθώς έχει την τάση με την πάροδο του χρόνου να σχηματίζει πολυμερή. Για τη χρήση του ως καύσιμο απαιτεί αναβάθμισή του με συγκεκριμένες τεχνικές: **α)** με φυσική αναβάθμιση **β)** με χημική ή

καταλυτική αναβάθμιση [30]. Επίσης, το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για πετροχημική παραγωγή. [11]

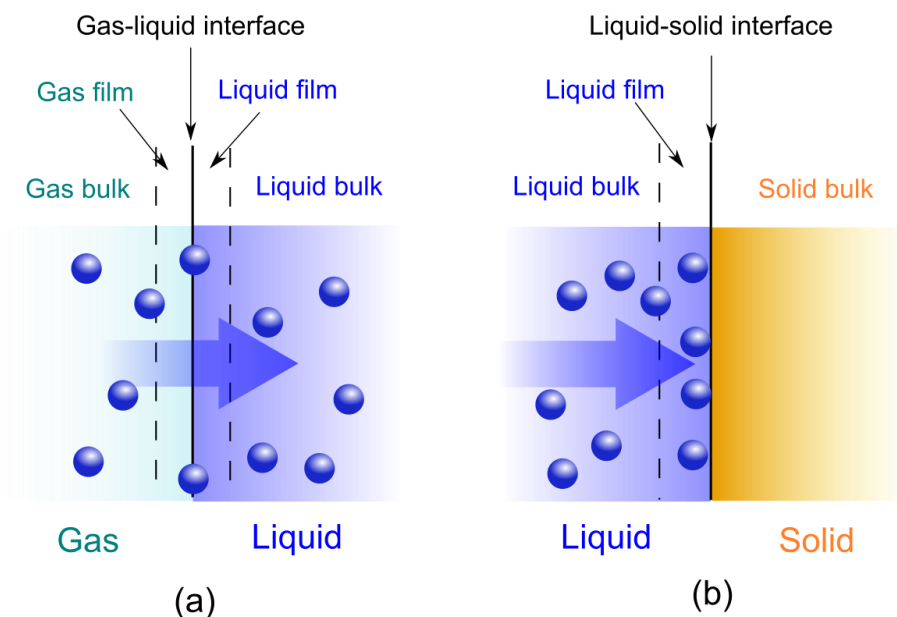
- **Βιοεξανθράκωμα:**

Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρολυτικής διεργασίας. Είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά. Πιο συχνή εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι στο έδαφος, ώστε να το εμπλουτίσει με άζωτο, είτε ως προσροφητικό υλικό [11].

3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

3.1 Γενικά στοιχεία Προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, θρεπτικών συστατικών και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων. Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στη διεργασία της συσσώρευσης μορίων ή σωματιδίων μιας ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, όπως π.χ. στερεή και υγρή ή στερεή και αέρια. Με άλλα λόγια, η προσρόφηση είναι μία διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό μεταφέρεται από μία ρευστή φάση (αέρια ή υγρή) σε μία επιφάνεια στερεού, όπου το συστατικό συγκρατείται πλέον με την ανάπτυξη δυνάμεων έλξεως μεταξύ των μορίων του συστατικού και των μορίων της στερεής επιφάνειας. Η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η απομάκρυνση των μορίων ή των θρεπτικών συστατικών ή μετάλλων από τη στερεή επιφάνεια προς ένα διάλυμα υγρό ή αέριο, ονομάζεται εκρόφηση και είναι μια εξ ίσου σημαντική διεργασία. [2] , [12], [10]



Εικόνα 5: Διαδικασία προσρόφησης από αέρια φάση(αριστερά) και από υγρή φάση(δεξιά)

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα στάδια:

1. **Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού.** Αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιλαμβάνει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες ενεργού άνθρακα.
2. **Διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας.** Αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.
3. **Μεταφορά μέσα στους πόρους.** Αφορά στη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκους της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.
4. **Προσρόφηση (ή ρόφηση).** Αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μάκρο και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων. Έτσι, το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο. Οι δυνάμεις προσρόφησης περιλαμβάνουν: [10]

- ❖ Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- ❖ Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- ❖ Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- ❖ Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- ❖ Δυνάμεις London ή van der Waals
- ❖ Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- ❖ Δεσμούς υδρογόνου

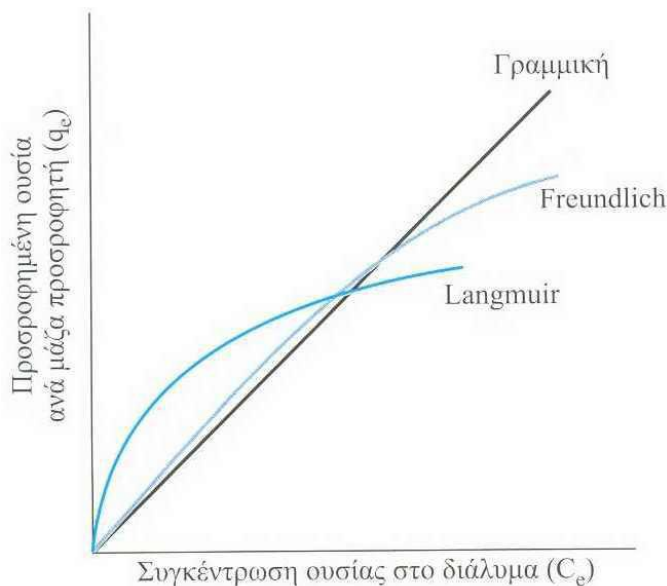
3.1.1 Ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας, καθώς και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας συμπεριλαμβάνουν τη διαλυτότητα, τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, την πολικότητα και τον βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προσδιορίζεται

ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεή φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μια μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος. Οι πιο σημαντικές ισόθερμες προσρόφησης που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς είναι. [1],[4]

- Η γραμμική ισόθερμη
- Η ισόθερμη Freundlich
- Η ισόθερμη Langmuir

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται οι ισόθερμες που αναφέρθηκαν σε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα :



Σχήμα 1: Διάγραμμα καμπυλών ισόθερμων προσρόφησης.

Ισόθερμος γραμμική

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής :

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Όπου :

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/M

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/L³

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Έτσι, μια γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα.

Ισόθερμος Langmuir

Η ισόθερμη **Langmuir** βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις [2][12]:

- Οι ουσίες προσροφώνται σε έναν σταθερό αριθμό σαφώς καθορισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε ένα μόνο επίπεδο ή στοιβάδα (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας)

- Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του.
- Όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε όλες τις θέσεις είναι ίδια και ανεξάρτητη από την παρουσία προσροφημένων ουσιών σε γειτονικές θέσεις (επιφανειακή κάλυψη)
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων
- Η ενθαλπία προσρόφησης ΔH είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο **Langmuir** είναι η ακόλουθη :

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας M/M

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας M/L³

Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ουσίας M/M

b = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή L³/M

Ισόθερμος Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος. Είναι μια εκθετική εξίσωση και ως εκ τούτου βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση, μπορεί να λάβει χώρα άπειρη προσρόφηση. Η εξίσωση εφαρμόζεται ευρέως σε ετερογενή συστήματα, καθώς επίσης και σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκέντρωσης.

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο **Freundlich** είναι η εξής :

$$q = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/M

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/L³

K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί (προσροφητική ικανότητα), [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

3.1.2 Κινητική της προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητικού μέσου. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητή. Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή και στη συνέχεια στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστομηχανικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων, το μέγεθος των πόρων του προσροφητή καθώς και των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωρά αργά.[1]

3.2 Εφαρμογές προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο που κατέχει σημαντικό ρόλο στον τομέα της επιστήμης επιφανειών, της κατάλυσης καθώς και τεχνικών ανάλυσης π.χ. χρωματογραφία. Ως διεργασία διαχωρισμού χρησιμοποιείται συνήθως στις περιπτώσεις που θέλουμε να καθαρίσουμε αέρια ή υγρά από κάποια ανεπιθύμητα συστατικά που βρίσκονται σε μικρές συνήθως συγκεντρώσεις, καθώς και να ανακτήσουμε κάποια χρήσιμα συστατικά από διαλύματα, τα οποία βρίσκονται σε αραιές ποσότητες.[10]

Πιο συγκεκριμένα οι κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι:

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.

- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Αποχρωματισμός ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

3.2.1 Είδη προσροφητών

Μερικοί από τους πιο σημαντικούς προσροφητές του εμπορίου είναι : silica gel, η ενεργοποιημένη αλούμινα, οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας. Έχουν μελετηθεί και άλλα λιγότερο συνηθισμένα υλικά, όπως διάφορα οξείδια μετάλλων και ρητίνες ιοντοανταλλαγής και τα οποία έχουν βρεθεί αποτελεσματικά. [33],[34]

▪ Silica gel

Το **silica gel** ταξινομείται σε τρεις κατηγορίες: κανονικής μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας. Το silica gel κανονικής πυκνότητας παρασκευάζεται σε όξινο μέσο και εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ. $750\text{m}^2/\text{g}$). Τα μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας έχουν μικρή επιφάνεια ($300\text{-}350\text{m}^2/\text{g}$ και $100\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$). Το συγκεκριμένο υλικό θεωρείται ένας καλός προσροφητής και χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες. Τροποποιημένες μορφές του υλικού αυτού έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση ποικιλίας ρύπων.[34]

▪ Ενεργοποιημένη αλούμινα

Η **ενεργοποιημένη αλούμινα** περιλαμβάνει μια σειρά μερικώς υδροξυλιομένων και όχι σε ισορροπία οξειδίων αργιλίου . Γενικά καθώς ένας ένυδρος πρόδρομος αλούμινα θερμαίνεται οι υδροξυλιομάδες απομακρύνονται, αφήνοντας μια πορώδη δομή ενεργοποιημένης αλούμινας. Χρησιμοποιείται επίσης για την αφαίρεση νερού από οργανικά υγρά, συμπεριλαμβανομένων της βενζίνης, της κηροζίνης των ελαίων των αρωματικών υδρογονανθράκων και πολλών χλωριωμένων υδρογονανθράκων, έχοντας μια ειδική επιφάνεια από 200 m²/g μέχρι 300 m²/g . [34]

▪ Ζεόλιθοι

Οι **ζεόλιθοι** είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά με λόγο Si/Al μεταξύ 1 και απείρου. Υπάρχουν 40 φυσικοί και πάνω από 100 συνθετικοί ζεόλιθοι. Θεωρούνται επίσης εκλεκτοί προσροφητές. Τα υλικά που έχουν ως βάση τους ζεόλιθους είναι εξαιρετικά ευπροσάρμοστα και οι κύριες χρήσεις τους περιλαμβάνουν: παραγωγή απορρυπαντικών και ρητινών ιοντοανταλλαγής, καταλυτικές εφαρμογές στην βιομηχανία πετρελαίου, διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. μοριακά κόσκινα) και χρήση ως προσροφητές για νερό, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο. Διάφοροι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί και για την απομάκρυνση ρύπων.[34]

▪ Ενεργός άνθρακας

Ο **ενεργός άνθρακας** παράγεται μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών . Η φυσική ενεργοποίηση συνήθως λαμβάνει χώρα με ανθρακοποίηση και στη συνέχεια ενεργοποίηση του υλικού με την χρήση ατμού ή CO₂ . Κατά την ανθρακοποίηση το υλικό πυρολύεται για την αφαίρεση των μη ανθρακούχων. Έπειτα λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες με εύρος από 700° C μέχρι 1100° C, με τη χρήση αερίων που αναπτύσσουν το πορώδες του ανθρακοποιημένου υλικού. Η χημική ενεργοποίηση, είναι μια μέθοδος ενός σταδίου για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές χημικές ουσίες ενεργοποίησης, οι οποίες βοηθούν στην ανάπτυξη του πορώδους του ενεργού άνθρακα, μέσω αφυδάτωσης και υποβάθμισης.

Το μίγμα των χημικών και του άνθρακα θερμαίνεται σε μια μέγιστη θερμοκρασία, κοντά στους 750° C. Το προϊόν που προκύπτει από τις παραπάνω διεργασίες είναι γνωστό ως ενεργός άνθρακας και γενικά έχει μια αρκετά πορώδη δομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 600 m²/g έως 2000 m²/g. Ο ενεργός άνθρακας έχει αποδειχθεί ως ένας ευέλικτος και εξαιρετικά αποτελεσματικός προσροφητής. [34]

3.2.2 Εναλλακτικοί προσροφητές

Οι εναλλακτικοί προσροφητές, οι οποίοι είναι χαμηλού κόστους μπορούν να παραχθούν από ποικιλία ακατέργαστων υλικών, τα οποία είναι άφθονα, φθηνά με υψηλό οργανικό περιεχόμενο σε άνθρακα και χαμηλό ανόργανο περιεχόμενο και μπορούν εύκολα να ενεργοποιηθούν, απαιτώντας μικρή επεξεργασία. Τα υλικά μπορούν να ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες όπως αστικά και αγροτικά ή αγροβιομηχανικά απόβλητα ή παραπροϊόντα, απόβλητα ζυμώσεων, καθώς και διάφορα είδη βιολογικών υλικών, όπως φύκη, βακτήρια, μύκητες. Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει αποδειχθεί ότι η παραγωγή προσροφητών χαμηλού κόστους από απόβλητα και υποπροϊόντα αποβλήτων και η χρήση μεγάλων ποσοτήτων από αυτούς για την επεξεργασία και εξυγίανση ρυπασμένου νερού είναι μια υποσχόμενη επιλογή με διπλό όφελος τόσο οικονομικό όσο και περιβαλλοντικό. [34]

Αγροτικά Παραπροϊόντα

Αυτά τα υλικά, χαμηλού κόστους, αποτελούνται κατά βάση από βιομάζα και συχνά χρησιμοποιείται ο όρος βιοπροσρόφηση, ο οποίος ως περιβαλλοντική επεξεργασία είναι μια πολύ σημαντική διεργασία στον τομέα της έρευνας. Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου όπως αναφέρθηκε είναι το χαμηλό κόστος, η υψηλή αποδοτικότητα και η μηδενική απαίτηση θρεπτικών .

Βασικά συστατικά των αγροτικών παραπροϊόντων περιλαμβάνουν κυτταρίνη ημικυτταρίνες, λιγνίνες, λιπίδια πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, καθώς και νερό και υδρογονάνθρακες και ποικιλία άλλων λειτουργικών ομάδων.[15]

Τα αγροτικά και αγροβιομηχανικά υποπροϊόντα έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα : είναι οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον έχουν μοναδική χημική σύνθεση και υψηλό βαθμό σκληρότητας, είναι άφθονα διαθέσιμα στη φύση, είναι ανανεώσιμα και έχουν χαμηλή επικινδυνότητα. Εξαιτίας των παραπάνω πλεονεκτημάτων τα υλικά αυτά αποτελούν μια πλούσια πηγή για την παραγωγή προσροφητικών υλικών, καθώς και μια βιώσιμη και υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή τόσο για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η αποκατάσταση υδάτων και υγρών αποβλήτων, όσο και για τη μείωση του κόστους παραγωγής.

Κάποια από τα στερεά αγροτικά και αγρό-βιομηχανικά απόβλητα και υποπροϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για την παραγωγή προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους είναι: απόβλητα καφέ και τσαγιού, κελύφη φουντουκιών, αμυγδάλων, καρυδιών και φιστικιών, πριονίδι και ξύλο, ακατέργαστος και τροποποιημένος φλοιός διάφορων δέντρων, πευκοβελόνες, βαμβάκι, φλοιοί βαμβακόσπορου και σόγιας, απόβλητα επεξεργασίας δημητριακών (π.χ. φλοιοί ρυζιού, πίτουρο ρυζιού και σιταριού, φύλλα καλαμποκιού), απόβλητα μαλλιού, απόβλητα ελιάς, διάφορα φύλλα, διάφορα κουκούτσια από φρούτα κτλ.

Οι περισσότερες περιπτώσεις επιβεβαίωσαν ότι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων αγροτικών και αγροβιομηχανικών παραπροϊόντων είναι μια ελκυστική λύση με διπλό όφελος για το περιβάλλον και αυτό γιατί προκαλείται :

- Μείωση των αποβλήτων, των οποίων η διάθεση είναι ένα σημαντικό και υψηλού κόστους πρόβλημα
- Μετατροπή των υποπροϊόντων αυτών σε χρήσιμα και φθηνά υλικά για περαιτέρω χρήση σε διάφορους τομείς

3.3 ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ

Το βιο-εξανθράκωμα, όπως αναφέραμε, αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης της βιομάζας με πλήρη ή μερική απουσία οξυγόνου. Η σύνθεσή του είναι ανομοιογενής και αποτελείται από σταθερές, αλλά και ασταθείς ενώσεις. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις. Παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον και ακόμα, το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από ξύλο, διαθέτει μεγάλη χωρητικότητα στο να απορροφά ανιόντα και κατιόντα από διαλύματα, καθώς και μια ποικιλία από οργανικές πολικές και μη πολικές ενώσεις όπως (Radlein et al., 1996)[35]. Ακόμα η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος μπορεί να βοηθήσει στην καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής, αφού μπορεί να δεσμεύσει τον άνθρακα καθώς και να βελτιώσει ιδιότητες του εδάφους, όπως θρεπτικά στοιχεία και βιοδιαθέσιμο φώσφορο, ενώ ταυτόχρονα δύναται να αυξήσει την ανάπτυξη του φυτού (Lehman et al. 2003) [32]. Επιπλέον έχει αποδειχθεί πως το βιοεξανθράκωμα βοηθά στη θωράκιση των καλλιεργειών από τις αρρώστιες κάνοντας τις καλλιέργειες πιο ανθεκτικές. [35],[10],[11],[36]

3.3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ

Όταν η βιομάζα υφίσταται πυρόλυση, παράγονται τρία είδη προϊόντων, το στερεό με την μορφή char, το υγρό (έλαιο) και το αέριο.

Η κατανομή των προϊόντων αυτών είναι σε συνάρτηση ορισμένων λειτουργικών παραμέτρων. Αυτές μπορούν να μεγιστοποιηθούν για την αύξηση της παραγωγής εξανθρακώματος, ελαίου ή αερίου αναλόγως το σκοπό, ενώ για το βιοεξανθράκωμα οι

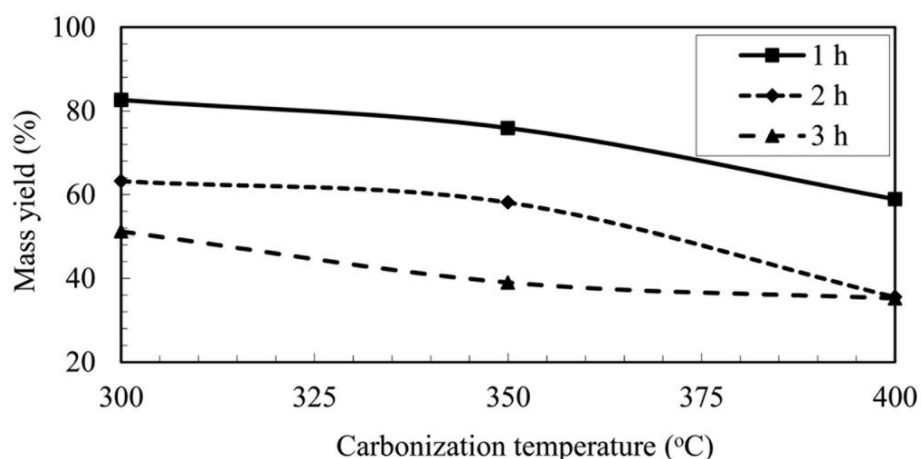
Lua et. al, 2004 [20], συμπεραίνουν ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι αυτή που έχει τη μεγαλύτερη σημασία για την απόδοσή του, ενώ ο ρυθμός πυρόλυσης έχει την αμέσως μεγαλύτερη σημασία. Η παροχή του αερίου και ο χρόνος παραμονής είναι παράγοντες μικρότερης σημασίας σύμφωνα με τα πειραματικά τους αποτελέσματα .[36]

Για την παραγωγή υψηλής απόδοσης βιοεξανθρακώματος, απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης. Ως απόδοση (yield) (%) της πυρόλυσης σε βιο-εξανθράκωμα ορίζεται ο λόγος της παραγόμενης μάζας βιοεξανθρακώματος προς την αρχική μάζα, εκφρασμένη επί τοις εκατό.

3.3.2 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Θερμοκρασία πυρόλυσης

Την πιο σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας σε εξανθράκωμα κατέχει η θερμοκρασία πυρόλυσης. Όταν αυξάνει η θερμοκρασία αυτή μειώνεται το στερεό υπόλειμμα, ελαττώνεται το υγρό κλάσμα και αυξάνονται τα αέρια προϊόντα. Για την υψηλή απόδοση εξανθρακώματος απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης. Σύμφωνα με τους Masek et al., 2011 [19], σε πειράματα που πραγματοποίησαν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της απόδοσης, από τους 350°C στους 550°C για διάρκεια πυρόλυσης 60min. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η απόδοση βιοεξανθρακώματος ενός είδους γρασιδιού (switchgrass) σε σχέση με τη θερμοκρασία. [37]



Σχήμα 2: Απόδοση βιοεξανθρακώματος σε σχέση με την θερμοκρασία για τρεις διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 2 φαίνεται πως η θερμοκρασία επηρεάζει την απόδοση της πυρολυόμενης βιομάζας μειώνοντάς την κάποιες φορές έως μέχρι 50% . Ακόμα η απόδοση δείχνει να μειώνεται όσο αυξάνεται η διάρκεια της πυρόλυσης με υψηλότερη απόδοση βιοεξανθρακώματος στα 60 min.

Ρυθμός πυρόλυσης

Κάθε είδος πυρόλυσης διαφοροποιείται κυρίως στο βαθμό πυρόλυσης, για το λόγο αυτό είναι μία από τις παραμέτρους που παίζουν σημαντικό ρόλο στα τελικά προϊόντα που παράγονται. Ο χαμηλός ρυθμός πυρόλυσης ευνοεί την παραγωγή βιοεξανθρακώματος ενώ από την άλλη τα έλαια και τα αέρια ελαχιστοποιούνται.

Ρυθμός παροχής αερίου

Οι John M.Beeckmans et al. 1971 [21], κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παροχή αερίου είναι αυτή που επηρεάζει την περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα,

επομένως αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για την παραγωγή. Πιο συγκεκριμένα σε πειράματά τους εφαρμόστηκαν 4 διαφορετικές παροχές αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης λυματολάσπης, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε οργανικό άνθρακα. [37]

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα άνθρακα για 4 διαφορετικούς ρυθμούς παροχής αερίου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C με χρόνο παραμονής 90min.

| Παροχή Αερίου (L/min) | Περιεκτικότητα biochar σε άνθρακα (%) |
|-----------------------|--|
| 15 | 8,5 |
| 25 | 10,2 |
| 30 | 8,4 |
| 60 | 4,1 |

Η βέλτιστη παροχή αερίου ήταν 25 L/min η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη μέγιστη περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα. Η περαιτέρω αύξηση της παροχής προκαλεί αισθητή μείωση στην περιεκτικότητα άνθρακα. [38]

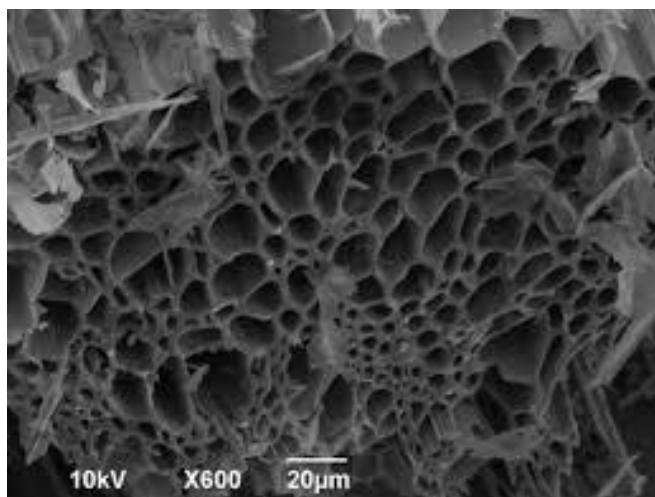
Επιφάνεια - Πορώδες βιοεξανθρακώματος

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης στη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων, αφήνει κενά που δημιουργούν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων και ρωγμών. Έτσι λοιπόν καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, παράγεται εξανθράκωμα με μεγαλύτερο πορώδες και επιφάνεια. Συνεπώς γίνεται κατανοητό πως οι συνθήκες πυρόλυσης επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το πορώδες του εξανθρακώματος. Εκτός από τις συνθήκες πυρόλυσης, σημαντικό ρόλο στο πορώδες και στην επιφάνεια παίζει η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται. Για το λόγο αυτό και

σύμφωνα με τον Esbaw W. Brown et al. 2011 [15], τα βιο-εξανθρακώματα χωρίζονται σε:

- Μικροπορώδη (<2nm)
- Μεσοπορώδη (2-50 nm)
- Μακροπορώδη (>50nm)

Ακόμα το μέγεθος των πόρων του βιο-εξανθρακώματος επηρεάζει σημαντικά και τις εδαφικές παραμέτρους (κατακράτηση νερού – θρεπτικών), ενώ συνδέονται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού. Για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του εξανθρακώματος η κύρια μέθοδος είναι η αέρια απορρόφηση καθώς και η απορρόφηση με N_2 .[5].

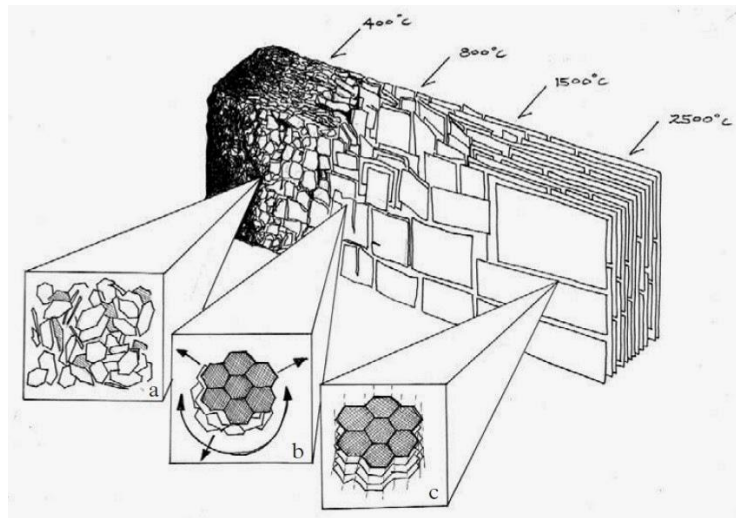


Εικόνα 6: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που δείχνει την πορώδη δομή του βιοεξανθρακώματος

Δομή βιοεξανθρακώματος

Η δομή του βιοεξανθρακώματος είναι γενικά άμορφη στις χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης <400°C. Στις υψηλές θερμοκρασίες >700°C δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευγμένες ενώσεις. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η δομή γίνεται γραφιτική με τις συζευγμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα να είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες .

Στην Εικόνα 8 φαίνεται αναλυτικά η δομή των βιοεξανθρακωμάτων για θερμοκρασίες από 300°C μέχρι 2500°C.



Εικόνα 8 : Ιδανική δομή του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης
 a-αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, b-στοίβες φύλλων συζευγμένου
 αρωματικού άνθρακα, c-δομή γραφίτη

Μέγεθος βιοεξανθρακώματος

Ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης και το είδος της βιομάζας, επηρεάζεται ανάλογα και το μέγεθος των σωματιδίων του βιο-εξανθρακώματος. Όταν εφαρμόζεται ακαριαία πυρόλυση, το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από λεπτόκοκκη σκόνη, ενώ στη συμβατική πυρόλυση παράγεται χονδρόκοκκο και μεγάλο σε μέγεθος βιοεξανθράκωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περίπτωση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί εφαρμογή στο έδαφος, καθώς επηρεάζει την επίδρασή του στο έδαφος [39].

Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται η μορφή που έχει το βιοεξανθράκωμα από συμβατική και ακαριαία πυρόλυση [39]:



Εικόνα 9: Βιοεξανθρακώματα από 2 είδη πυρόλυσης [39].

Γενικά θεωρείται ότι όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει, η διαφορά θερμοκρασίας του «πυρήνα» του σωματιδίου και της επιφάνειας μεγαλώνει, με την επιφάνεια προφανώς να έχει υψηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό πιθανώς να εξηγεί την αύξηση της απόδοσης της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα, όταν αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων και τη μείωση της απόδοσης σε υγρά και αέρια [13]. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται φωτογραφίες με τα βιοεξανθράκωματα των υλικών που παρασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια της πυρολυτικής διαδικασίας.



Εικόνα 10: (Από αριστερά προς τα δεξιά) βιοεξανθράκωμα 300°C στέμφυλα, βιοεξανθράκωματα 300°C φλοιών ρυζιού, βιοεξανθράκωματα 300°C βαθμών κλαδεμάτων ελιάς



Εικόνα 11: (Από αριστερά προς τα δεξιά) βιοεξανθράκωμα 500°C στέμφυλα, βιοεξανθράκωματα 500°C φλοιών ρυζιού, βιοεξανθράκωμα 500°C κλαδέματα ελιάς

3.3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ

Στερεό βιοκαύσιμο

Μετά από ταχεία πυρόλυση προκύπτει βιοεξανθράκωμα με μικρό μέγεθος σωματιδίων. Αυτό σε συνδυασμό με την υψηλή πτητικότητα του είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο. Η θερμοκρασία της αυτό-ανάφλεξης του βιοεξανθρακώματος κυμαίνεται στους 200-250°C. Η πυρόλυση κάτω από υψηλή πίεση οδηγεί στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος με υψηλή απόδοση, το οποίο έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά και λίγο μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη γεγονός που βοηθά στο να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο.[13]

Προσροφητικό υλικό

Στις μέρες μας το πλέον διαδεδομένο και χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας. Ωστόσο όμως το εξανθράκωμα είναι δυνατόν να έχει την κατάλληλη δομή προκειμένου να είναι ικανό να προσροφήσει ουσίες. Ακόμα και ορισμένα στάδια της πυρόλυσης μπορούν να τροποποιηθούν έτσι ώστε να παραχθεί βιοεξανθράκωμα με προσροφητικές ικανότητες.

Εφαρμογή στο έδαφος

Όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος αλληλεπιδρά με τις φυσικές και τις βιολογικές συνθήκες του χώματος και μπορεί να έχει ευεργετικά αποτελέσματα για ένα οικοσύστημα. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος αντιστέκεται στην αποσύνθεση, ενώ λειτουργεί ως υλικό το οποίο απομονώνει τον άνθρακα και μειώνει τις ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂. Άλλα πλεονεκτήματα του βιοεξανθρακώματος όταν εφαρμόζεται στο έδαφος περιλαμβάνουν την αυξημένη

φυτο-ανάπτυξη, μείωση της έκπλυσης των θρεπτικών στοιχείων από το φυτό που μεταφράζεται σε μειωμένες ανάγκες σε φυτοφάρμακα, μείωση των φαινομένων αρρώστιας στις σοδειές, ενώ συμβάλει και στην ελάττωση τις βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και τη μείωση των εκπομπών N_2 . Επειδή το βιο-εξανθράκωμα είναι υποπροϊόν της παραγωγής βιοενέργειας μπορεί να συμμετέχει στην απομόνωση/δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα να αυξάνει το μέγεθος της σοδειάς με μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων. Ως εκ τούτου, θεωρείται ως λύση στις περιβαλλοντικές προκλήσεις.

Έχει παρατηρηθεί πως παρά τη μεταβλητότητα που υπάρχει στα εδάφη και στα κλίματα, η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξε μία μέση αύξηση στην υπέργεια παραγωγή, στην απόδοση της σοδειάς, στην εδαφική μικροβιακή βιομάζα, στη συγκέντρωση καλίου στον ιστό του φυτού, του φωσφόρου και καλίου στο χώμα, καθώς και στη συνολική ποσότητα N και C στο έδαφος συγκρινόμενα με τις κανονικές συνθήκες. [39],[42]

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Σύντομη περιγραφή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από τρία διαφορετικά υλικά (φλοιοί ρυζιού, κλαδέματα από ελαιόδεντρα, στέμφυλα ή στράφυλα) μετά από πυρόλυση, καθώς και η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης-εκρόφησης φωσφόρου τόσο για τα βιοεξανθρακώματα, όσο και για τα ανεπεξέργαστα υλικά. Η προέλευση των ανεπεξέργαστων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία ήταν:

- Φλοιοί ρυζιού από ρυζόμυλο στην περιοχή της Χαλάστρας Θεσσαλονίκης
- Κλαδέματα ελιάς από το Πάρκο Διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας του Πολυτεχνείου Κρήτης στο Ακρωτήρι Χανίων
- Στέμφυλα από διάφορα οινοποιεία στην ευρύτερη περιοχή των Χανίων

Μετά την ξήρανση και το άλεσμα των υλικών, έλαβε χώρα η στοιχειακή ανάλυση και στην συνέχεια η πυρόλυση των υλικών για την παραγωγή διαφορετικών ειδών βιοεξανθρακώματος. Η πυρόλυση έλαβε χώρα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 300°C και στους 500°C με αποτέλεσμα να προκύψουν δύο είδη βιοεξανθρακώματος για το κάθε υλικό. Τέλος, και μετά τον χαρακτηρισμό και την σύνθεση των υλικών που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης φωσφόρου για τα βιοεξανθρακώματα κάθε υλικού καθώς και για τα ανεπεξέργαστα υλικά, όπως επίσης και πειράματα έκπλυσης για όλα τα διαθέσιμα υλικά.

4.2 Δείγματα και υλικά

Τα φυτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος ήταν τα ακόλουθα: Στέμφυλα ή στράφυλα (φυτικά υπολείμματα από την παραγωγή κρασιού και τσικουδιάς, κυρίως στελέχη από σταφύλια και πυρήνες σταφυλιών) , κλαδέματα ελιάς, καθώς και φλούδες (φλοιοί) ρυζιού. Για την πραγματοποίηση της πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε ένα αδρανές αέριο (στην πειραματική μας διαδικασία το αέριο αυτό ήταν το άζωτο) και το οποίο διοχετεύονταν στον φούρνο προκειμένου να επιτύχουμε τις ιδανικότερες συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Ακόμα για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω: Ένας αναλυτικός ζυγός ακριβείας (Shimadzu Libror AEG-220), ένας φούρνος ξήρανσης (Termarks), καθώς και φούρνος πυρόλυσης (Linn High Therm)

4.2.1 Υπολογισμός υγρασίας

Αρχικά τα υλικά τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 103°C για μία με δύο ημέρες ανάλογα με την υγρασία που περιείχε το καθένα, με σκοπό την ξήρανσή τους. Στον φούρνο τοποθετήθηκαν ζυγισμένες οι ποσότητες των υλικών και μετά την ξήρανσή τους και την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας τους ξαναζυγίστηκαν. Το ποσό της υγρασίας τους υπολογίζεται μέσω της απώλειας μάζας των υλικών.

Πιο συγκεκριμένα η υγρασία σε κάθε δείγμα ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας νερού που περιέχεται σε αυτό, προς το ολικό βάρος του στερεού, εκφρασμένο σε ποσοστό (%). Με τη χρήση της παρακάτω σχέσης προσδιορίζεται η υγρασία:

$$\text{Υγρασία(\%)} = (W-B) / W * 100 \quad (1)$$

Όπου, W= το αρχικό βάρος του δείγματος

B= το τελικό βάρος του δείγματος

4.3 Πυρόλυση

Η διαδικασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες απόδοσης, τους 300°C και 500°C σε φούρνο (πυρολυτικό κλίβανο) της εταιρίας Linn High Therm, ενώ η διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε υλικό είναι η εξής: Το υλικό τοποθετείται σε χωνευτήριο από πορσελάνη (κάψα), το οποίο είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και διατάσσεται στο φούρνο όσο το δυνατόν καλύτερα προκειμένου να επιτευχθούν οι ιδανικές συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, κάτι που επιτυγχάνεται με τη συνεχή και σταθερή παροχή αζώτου στον φούρνο. Η παροχή του αζώτου γίνεται από φιάλη αζώτου μέσω ενός πλαστικού σωλήνα που συνδέεται με το εσωτερικό του φούρνου. Τα αέρια που παράγονται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης απομακρύνονται από το στόμιο απομάκρυνσης καυσαερίων που βρίσκεται στο πίσω μέρος του φούρνου. Σε κάθε πορσελάνινο χωνευτήριο τοποθετούνταν 20-30 g ξηραμένου και αλεσμένου υλικού, το οποίο πυρολύεται με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 17°C/min. Ο χρόνος πυρόλυσης αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που παραμένει το δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Δηλαδή, όταν πραγματοποιείται πείραμα πυρόλυσης στους 300°C για 60 min, το χρονικό διάστημα των 60 min ξεκινά από τη στιγμή που η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου είναι στους 300°C. Όταν περάσει το χρονικό διάστημα των 60 min, τα δείγματα απομακρύνονται από το φούρνο εξισορροπείται η θερμοκρασία τους τοποθετώντας τα σε ξηραντήρα, κατόπιν ζυγίζονται και αποθηκεύονται σε πλαστικά δοχεία για μετέπειτα χρήση τους.

4.3.1 Απόδοση πυρόλυσης (yield)

Τα πειράματα της πυρόλυσης αποσκοπούν στον προσδιορισμό της απόδοσης της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα.

Ως απόδοση ορίζεται το πηλίκον της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή εκφρασμένο επί τοις εκατό (%). Έτσι λοιπόν η απόδοση του βιοεξανθρακώματος υπολογίζεται :

$$\text{Yield (\%)} = (M_{\text{biochar}} / M_{\text{αρχική υλικού}}) * 100 \quad (2)$$

Όπου :

M_{biochar} = η μάζα του βιο-εξανθρακώματος

$M_{\text{αρχική υλικού}}$ = η μάζα του ανεπεξέργαστου υλικού στην κάψα

Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία.



Εικόνα 11 : Φούρνος πυρόλυσης Linn High Therm

4.4 Στοιχειακή ανάλυση υλικών

Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των υλικών που παρασκευάστηκαν από την πυρόλυση. Η ανάλυση έγινε με στοιχειακό αναλυτή τύπου CHNS-O EA3000 (Eurovecto) και περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των ποσοστών άνθρακα C και αζώτου N των υλικών μας καθώς και το πηλίκιο C/N. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2:

4.5 Εκτέλεση Πειραμάτων

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα έκπλυσης των υλικών προκειμένου να απαλλαγούν από τα φωσφορικά PO_4^{3-} , ενώ τα δείγματα αποθηκεύτηκαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα εκρόφησης-προσρόφησης φωσφόρου για τα πιο απαλλαγμένα υλικά.

4.5.1 Εκρόφηση Φωσφορικών(PO_4^{3-}) από Φυτικά υλικά και από Βιοεξανθράκωμα

Μόλις παρασκευάστηκαν τα υλικά από την πυρόλυση, ξεκινήσαν οι εκροφήσεις φωσφορικών. Οι εκροφήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν. Σε κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 150 ml εμφιαλωμένου νερού (μάρκας Χαλκιαδάκης με $\text{pH}=7,5$) μαζί με 1,5 g υλικού (ανεπεξέργαστα φυτικά υλικά ή βιοεξανθράκωμα). Αφού προετοιμάστηκαν, στη συνέχεια οι κωνικές τοποθετήθηκαν σε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης. Μετά το πέρας συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων, τα οποία ήταν 0,25h, 0,5h, 1h, 2h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, το περιεχόμενο των κωνικών διηθούνταν σε συσκευή αντλίας κενού (VACUUBRAND) με χρήση φίλτρου Whatman (glass microfiber GF/C Diameter 47mm). Στη συνέχεια το

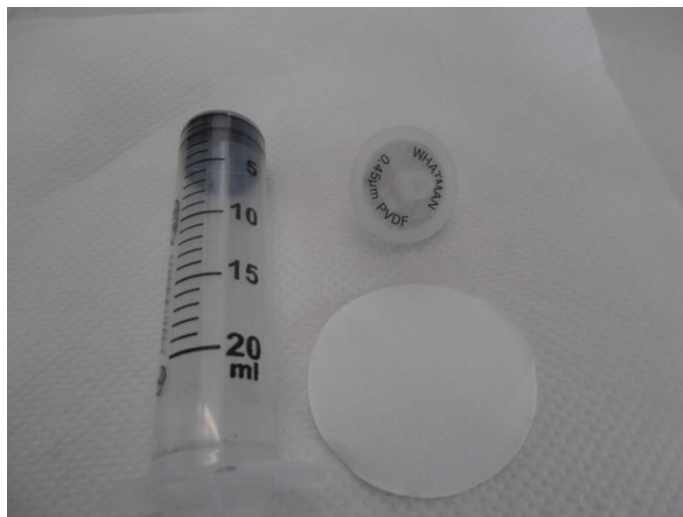
διήθημα ξαναδιηθούνταν με τη βοήθεια σύριγγας και φίλτρου (WHATMAN) 0,45 μ m, ενώ τα δείγματα από κάθε χρονικό διάστημα αποθηκεύονταν για να μετρηθεί η απορρόφησή τους σε φασματοφωτόμετρο.



Εικόνα 12: Οριζόντια τράπεζα ανακίνησης



Εικόνα 13 : Αντλία κενού VACUUBRAND



Εικόνα 14: Φίλτρο Whatman 0,45μm και σύριγγα

4.5.2 Εκπλύσεις Φυτικών υλικών και Βιοεξανθρακωμάτων.

Οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε 9 υλικά τα οποία ήταν : Στέμφυλα ξηραμένα και αλεσμένα, βιοεξανθράκωμα στεμφύλων στους 300°C και βιοεξανθράκωμα στεμφύλων στους 500°C, κλαδέματα ελιάς ξηραμένα και αλεσμένα, βιοεξανθράκωμα κλαδεμάτων στους 300°C και βιοεξανθράκωμα κλαδεμάτων ελιάς στους 500°C, και τέλος φλοιοί ρυζιού ξηραμένοι και αλεσμένοι, καθώς και βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού στους 300°C και στους 500°C. Σε κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 150 ml εμφιαλωμένου νερού μαζί με 1,5 g υλικού. Μετά από συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα μετρήθηκε το pH των δειγμάτων και διηθήθηκε το περιεχόμενο των κωνικών φιαλών σε συσκευή διήθησης με αντλία κενού κρατώντας το διήθημα για περεταίρω διήθηση και μέτρηση. Το εναπομείναν υλικό τοποθετήθηκε ξανά σε κωνική και προστέθηκαν εκ νέου 150ml νερού με σκοπό να συνεχιστεί η έκπλυση. Πραγματοποιήθηκαν 4 εκπλύσεις για κάθε υλικό κάθε 24 ώρες.

Καθώς 4 εκπλύσεις δεν ήταν αρκετές, μετά το τέλος των εκπλύσεων, τα βιοεξανθρακώματα στέμφυλων και φλοιών ρυζιού στους 300°C επιλέχθηκαν για ολοκληρωτική έκπλυση. Σε κωνική ενός λίτρου τοποθετήθηκε 1,5 g υλικού βιοεξανθρακώματος μαζί με 450 ml εμφιαλωμένου νερού και επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία με σκοπό την πλήρη έκπλυση των υλικών. Πραγματοποιούνταν

μία έκπλυση κάθε 24 ώρες. Μετά από 12 των στέμφυλων και 5 εκπλύσεις των φλοιών ρυζιού, τα υλικά απαλλαγμένα πλέον από τα φωσφορικά θα χρησιμοποιηθούν για τη συνέχεια του πειράματος στα πειράματα προσρόφησης .

4.5.3 Προσρόφηση φωσφορικών(PO_4^{3-}) σε βιοεξανθράκωμα δύο υλικών (απαλλαγμένων από φωσφορικά με έκπλυση μέχρι τέλους)

Απαλλαγμένα από τα φωσφορικά (PO_4^{3-}) μετά τις εκπλύσεις, επιλέχθηκαν τα δύο πιο αποδοτικά υλικά για το πείραμα της προσρόφησης. Αυτά ήταν: το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων στους 300°C και το βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού στους 300°C . Κατασκευάστηκε το αρχικό διάλυμα με συγκεκριμένη συγκέντρωση φωσφορικών ($\approx 16,5 \text{ ppm}$), αναμείχθηκε με 200 ml νερό, ενώ κρατήθηκαν 20 ml σε ποτήρι ζέσεως για τη μέτρηση του αρχικού δείγματος. Τα υπόλοιπα 180 ml τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη μαζί με το βιοεξανθράκωμα, το οποίο εκπλύθηκε με την παραπάνω διαδικασία και αφέθηκε να προσροφήσει σε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα: 1h, 6h, 24h, 48h. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα δείγματα διηθήθηκαν σε φίλτρα Whatman με τη χρήση αντλίας κενού, και στη συνέχεια με σύριγγα και φίλτρο Whatman 0,45μm. Το διήθημα που προέκυψε αποθηκεύτηκε σε πλαστικούς αποστειρωμένους συλλέκτες για μέτρηση.

4.6 Αναλυτικές Μέθοδοι

4.6.1 Μέτρηση Φωσφορικών (Standard Methods)

Στα διαλύματα που έγινε εκρόφηση-έκπλυση-προσρόφηση προέκυψαν δείγματα τα οποία τοποθετούνται σε κυψελίδες 1cm και μετρώνται σε φασματοφωτόμετρο για να γίνει ακριβής προσδιορισμός της απορρόφησής τους και έπειτα των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) στα δείγματα.

Η μέτρηση των φωσφορικών πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1202. Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά την απορρόφηση της ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αρχικά έγινε βαθμονόμηση στη συσκευή και έπειτα μετρήθηκαν τα διαλύματα που είχαμε παρασκευάσει. Τα διαλύματα που προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία τοποθετούνται σε κυψελίδες 1cm και μετά εισέρχονται στο όργανο. Η συσκευή μετρά την απορρόφηση κάθε δείγματος και μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης που έχει κατασκευαστεί πρωτύτερα εκφράζει την απορρόφηση σε συγκέντρωση φωσφορικών.

Αυτό γίνεται με την μέθοδο "Molybdenium - blue" σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού σε μήκος κύματος 880 nm. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στο ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται έχουν χρώμα ιώδες το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών, δηλαδή όσο πιο σκούρο τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των φωσφορικών.

Συγκεκριμένα στα 50 ml δείγματος τοποθετούνταν 8 ml αντιδραστηρίου A. Το αντιδραστήριο A αποτελούνταν από 50 ml H_2SO_4 (το οποίο παρασκευάζεται με 70 ml διαλύματος H_2SO_4 5N στα 500 ml απιονισμένου νερού), 5ml διάλυμα potassium antimonyl (1,3715 g potassium antimonyl στα 500 ml απιονισμένου νερού), 15 ml διαλύματος ammonium molybdate (20g ammonium molybdate στα 500ml απιονισμένου νερού) και τέλος 30 ml διάλυμα ascorbic acid (1,76 g ascorbic acid στα

100 ml απιονισμένου νερού). Το αντιδραστήριο Α κατασκευαζόταν κάθε φορά πριν γίνουν οι μετρήσεις, διότι το διάλυμα ασκορβικού οξέος κρατούσε μια βδομάδα.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φωσφορικών ιόντων χρησιμοποιήθηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης που παρουσιάζονται στο Παράρτημα, οι οποίες κατασκευάστηκαν με βάση τις απορροφήσεις πρότυπων διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων.



Εικόνα 15 : Φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1202

4.6.2 Προσδιορισμός αφομοιώσιμου Φωσφόρου με τη μέθοδο Olsen

Για τον προσδιορισμό του αφομοιώσιμου φωσφόρου χρησιμοποιήσαμε όλα τα υλικά που είχαμε παρασκευάσει: φλοιοί ρυζιού (ανεπεξέργαστοι), βιοεξανθράκωμα 300°C φλοιών ρυζιού, βιοεξανθράκωμα 500°C φλοιών ρυζιού, στέμφυλα (ανεπεξέργαστα), βιοεξανθράκωμα 300°C στέμφυλα, βιοεξανθράκωμα 500°C στέμφυλα, κλαδέματα ελαιόδεντρων (ανεπεξέργαστα), βιοεξανθράκωμα 500°C κλαδεμάτων ελιάς. Η διαδικασία είχε ως εξής: Σε κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 2,5 g υλικού μαζί με 50ml διαλύματος NaHCO_3 0,5 M, pH 8,5 και αφέθηκαν για 30 min σε οριζόντια τράπεζα ανακίνησης, στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν να καθιζάνουν και διηθήθηκαν με αντλία διήθησης κενού και με σύριγγα με φίλτρο 0,45μm. Για την προετοιμασία του φωσφόρου, σε ογκομετρικές φιάλες των 50ml μεταφέρουμε 10ml από το διαυγές

διήθημα και προσθέτουμε 5ml H_2SO_4 1N σιγά-σιγά και το μείγμα ανακινείται μέχρι να σταματήσει η έκπλυση CO_2 . Εν συνεχεία, προσθέτουμε λίγο H_2O και 8 ml του αντιδραστηρίου Α όπως περιγράφηκε παραπάνω στις αναλυτικές μεθόδους. Στη συνέχεια συμπληρώνουμε με H_2O μέχρι την χαραγή ανακινούμε με το χέρι και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον 10 με 15 λεπτά για την ανάπτυξη κυανού χρώματος, ενώ στη συνέχεια γίνεται φασματομετρικός προσδιορισμός στα 880 nm.

4.6.3 Μέτρηση pH

Για την μέτρηση του pH των υλικών, καθώς και τις μετρήσεις κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης, εκρόφησης και έκπλυσης, χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή της CRISON INSTRUMENTS S.A (microH 2202) που λειτουργεί με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Πριν από κάθε ανάλυση γινόταν βαθμονόμηση της συσκευής μέτρησης με την χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων το ένα για pH 4 και το άλλο για pH 7.



Εικόνα 16: Πεχάμετρο micro pH 2202 της CRISON INSTRUMENTS S.A

5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

5.1 Χαρακτηρισμός - Στοιχειομετρία των Υλικών

Για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή ανάλυσή τους, προκειμένου να προσδιορίσουμε τη στοιχειακή τους σύνθεση τόσο για τα ακατέργαστα υλικά όσο και για βιοεξανθράκωμα αυτών. Τα δεδομένα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 2:

Πίνακας 2 : Ποσοστά άνθρακα (C) και αζώτου (N) των διαθέσιμων υλικών

| a/a | Είδος Βιομάζας | C% | N% | C/N |
|-----|--------------------------------------|------|------|----------|
| 1 | Ρύζι ανεπεξέργαστο | 37 | 0,43 | 86,04651 |
| 2 | Ρύζι βιοεξανθράκωμα 300°C | 44 | 2 | 22 |
| 3 | Ρύζι βιοεξανθράκωμα 500°C | 35,7 | 0,88 | 40,56818 |
| 4 | Στέμφυλα ανεπεξέργαστα | 49,6 | 2 | 24,8 |
| 5 | Στέμφυλα βιοεξανθράκωμα 300°C | 46,6 | 1,6 | 29,125 |
| 6 | Στέμφυλα βιοεξανθράκωμα 500°C | 19,9 | 0,74 | 26,89189 |
| 7 | Κλαδέματα ανεπεξέργαστα | 55,5 | 0,65 | 336,8421 |
| 8 | Κλαδέματα ελιάς βιοεξανθράκωμα 300°C | 31,6 | 1,45 | 85,38462 |
| 9 | Κλαδέματα ελιάς βιοεξανθράκωμα 500°C | 50,2 | 0,95 | 21,7931 |

Σχετικά με την στοιχειακή ανάλυση των υλικών, μετά το πέρας της πυρόλυσης παρατηρείται, πως τα βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και κλαδεμάτων ελιάς παρουσιάζουν μείωση στα ποσοστά άνθρακα (C), σε αντίθεση με το βιοεξανθράκωμα 300°C φλοιών ρυζιού το οποίο παρουσίασε αύξηση. Οσ'αναφορά τις ποσότητες αζώτου (N), μετά την πυρολυτική διαδικασία παρατηρείται αύξηση των ποσοστών σε

όλα τα διαθέσιμα υλικά αν και οι ποσότητες αζώτου ήταν πολύ χαμηλές. Το πηλίκο C/N μετά το τέλος της πυρόλυσης μειώνεται αισθητά, ενώ η υψηλότερη τιμή του παρουσιάζεται από τα ανεπεξέργαστα κλαδέματα ελιάς. Αξίζει να αναφερθεί πως όταν το πηλίκο C/N είναι υψηλό απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την αποσύνθεση ενώ όταν είναι χαμηλό, τότε μέρος του αζώτου χάνεται στη ατμόσφαιρα με την μορφή αμμωνίας. Η ιδανική τιμή της σχέσης C/N πρέπει να κυμαίνεται από το 25-35/1.

5.2 Υγρασία Δειγμάτων

Η υγρασία των δειγμάτων υπολογίστηκε για το κάθε υλικό με την εφαρμογή της σχέσης 1. Τα αποτελέσματα των υλικών για το ποσοστό υγρασίας του καθενός παρουσιάζονται παρακάτω στο Πίνακα 3 :

Πίνακας 3: Ποσοστά υγρασίας των διαθέσιμων παραπροϊόντων

| Είδος βιομάζας | Ποσοστό Υγρασίας (%) |
|-----------------|----------------------|
| Φλοιοί ρυζιού | 9,03 |
| Στέμφυλα | 59,43 |
| Κλαδέματα ελιάς | 35,44 |

5.3 Απόδοση Πυρόλυσης

Μετά το πέρας της διαδικασίας της πυρόλυσης τόσο για τους 300°C, όσο και για τους 500°C παρήχθησαν τα βιοεξανθρακώματα και παρατηρήθηκε απώλεια μάζας. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα δεδομένα της απόδοσης της πυρόλυσης (yield) για όλα τα υλικά που χρησιμοποιήσαμε, πρώτα για διάρκεια πυρόλυσης 60min στους 300°C και έπειτα για 60min στους 500°C .

Πίνακας 4: Ποσοστά απόδοσης πυρόλυσης για βιοεξανθράκωμα 300°C

| Θερμοκρασία | 300°C |
|------------------------|---------------------------------|
| Υλικό – Βιομάζα | Απόδοση Πυρόλυσης (μέση τιμή) % |
| Φλοιοί ρυζιού | 26,05 |
| Στέμφυλα | 17,2 |
| Κλαδέματα Ελιάς | 5,51 |

Από τα δεδομένα που προέκυψαν από την πυρόλυση παρατηρούμε πως τη μεγαλύτερη απόδοση έχουν οι φλοιοί ρυζιού με μέσο όρο απόδοσης 26,05%, ενώ τη μικρότερη κατέχουν τα κλαδέματα ελιάς που έχουν μέσο όρο 5,51%, το οποίο είναι λογικό σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σχετικά με την πυρόλυση ξυλομάζας.

Για την πυρόλυση για 60min στους 500°C τα δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Ποσοστά απόδοσης πυρόλυσης για βιοεξανθράκωμα 500°C

| Θερμοκρασία | 500°C |
|------------------------|---------------------------------|
| Υλικό – Βιομάζα | Απόδοση Πυρόλυσης (μέση τιμή) % |
| Φλοιοί ρυζιού | 20,88 |
| Στέμφυλα | 9,51 |
| Κλαδέματα Ελιάς | 4,46 |

Από τις αποδόσεις στους 500°C παρατηρήθηκε μια μεγάλη πτώση στην απόδοση των υλικών, κάτι το οποίο περιμέναμε να προκύψει, όπως αναφέρεται και στη διεθνή βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήσαμε μια πτώση στην απόδοση των υλικών εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας από τους 300°C στους 500°C της τάξης του 20% για τα κλαδέματα ελιάς και στους φλοιούς ρυζιού, ενώ στα στέμφυλα είχαμε πτώση της απόδοσης περίπου 45%, γεγονός που δικαιολογείται εν μέρει εξαιτίας των πολλών πτητικών που διαθέτουν, τα οποία διαφεύγουν μετά το πέρας της πυρόλυσης.

5.4 Προσδιορισμός pH βιοεξανθρακωμάτων και φυτικών υλικών

Συγκρίνοντας τα δεδομένα που προκύπτουν από τη διεργασία της πυρόλυσης και τα ανεπεξέργαστα υλικά, παρατηρούνται κάποιες διαφορές στις τιμές του pH, μετά την πυρόλυση τόσο στους 300°C, όσο και στους 500°C.

Μετά την πυρόλυση των υλικών στους 300°C παρατηρείται πως οι τιμές του pH από όξινες στην ανεπεξέργαστη φάση γίνονται βασικές με μόνη εξαίρεση τους φλοιούς ρυζιού που παραμένουν σχεδόν ουδέτεροι (με pH 7) και μετά την πυρόλυση στους 300°C.

Μετά την πυρόλυση στους 500°C το pH που προκύπτει στα υλικά μας βρίσκεται στη βασική περιοχή, με μόνη εξαίρεση και πάλι τις φλοιούς ρυζιού, οι οποίοι κυμαίνονται σε σχεδόν ουδέτερο pH. Στους Πίνακες 6 έως 8 παρουσιάζονται οι τιμές του pH τόσο για τα βιοεξανθρακώματα, όσο και για τα ανεπεξέργαστα υλικά, δηλαδή τα υλικά από τα οποία προήλθαν.

Πίνακας 6: Τιμές pH για τα ανεπεξέργαστα προϊόντα

| Υλικά-βιομάζα (ανεπεξέργαστα) | Τιμές pH |
|-------------------------------|----------|
| Φλοιοί ρυζιού | 6,1 |
| Στέμφυλα | 5 |
| Κλαδέματα Ελαιόδεντρων | 5,8 |

Πίνακας 7: Τιμές pH για βιοεξανθράκωμα 300°C

| Υλικά-βιομάζα (βιοεξανθράκωμα 300°C) | Τιμές pH |
|--------------------------------------|----------|
| Φλοιοί ρυζιού | 7,5 |
| Στέμφυλα | 10,8 |
| Κλαδέματα Ελαιόδεντρων | 10 |

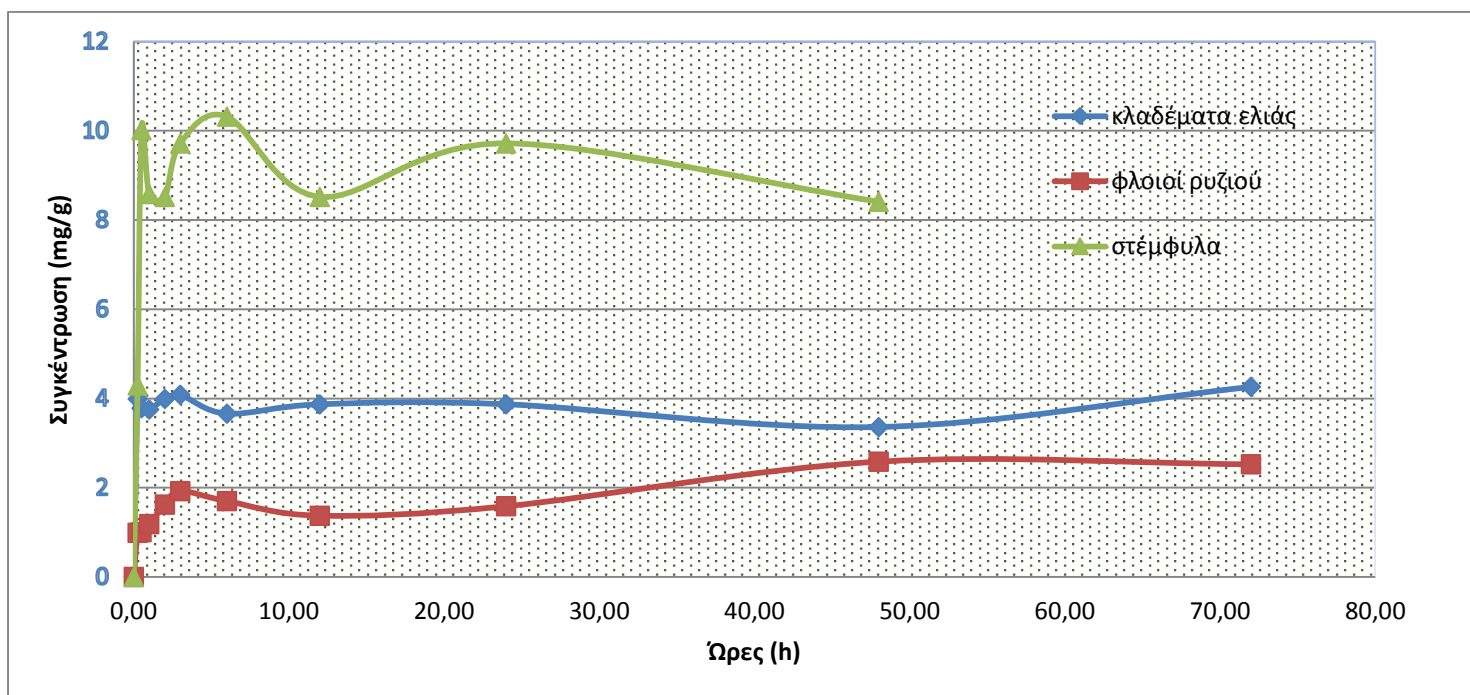
Πίνακας 8: Τιμές pH για βιοεξανθράκωμα 500°C

| Υλικά-βιομάζα (βιοεξανθράκωμα 500°C) | Τιμές pH |
|--------------------------------------|----------|
| Φλοιοί ρυζιού | 7,6 |
| Στέμφυλα | 11 |
| Κλαδέματα Ελαιόδεντρων | 11 |

5.5 Εκρόφηση φωσφορικών

Για τη μελέτη εκρόφησης-έκπλυσης των φωσφορικών χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με όλα τα διαθέσιμα γεωργικά παραπροϊόντα καθώς και τα βιοεξανθρακώματα αυτών.

Ξεκινήσαμε με την εκρόφηση των διαθέσιμων υλικών. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι εκροφήσεις σε σχέση με το χρόνο για τα φυτικά υλικά μόνο, τα οποία δεν έχουν υποστεί πυρόλυση ώστε να γίνουν βιοεξανθράκωμα :



Σχήμα 3: Τιμές εκρόφησης ($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{g}$ ξηρής μάζας) διαφόρων παραπροϊόντων (στέμφυλα, φλοιοί ρυζιού, κλαδέματα ελιάς) σε σχέση με το χρόνο (h)

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3, η μεγαλύτερη εκρόφηση PO_4^{3-} παρατηρήθηκε από τα στέμφυλα (ανεπεξέργαστα) σε χρόνο 30 min με συγκέντρωση PO_4^{3-} 10,01 mg/l, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία εκρόφησαν, οι

φλοιοί ρυζιού 1 mg/l και τα κλαδέματα ελιάς 3,78 mg/l στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα .

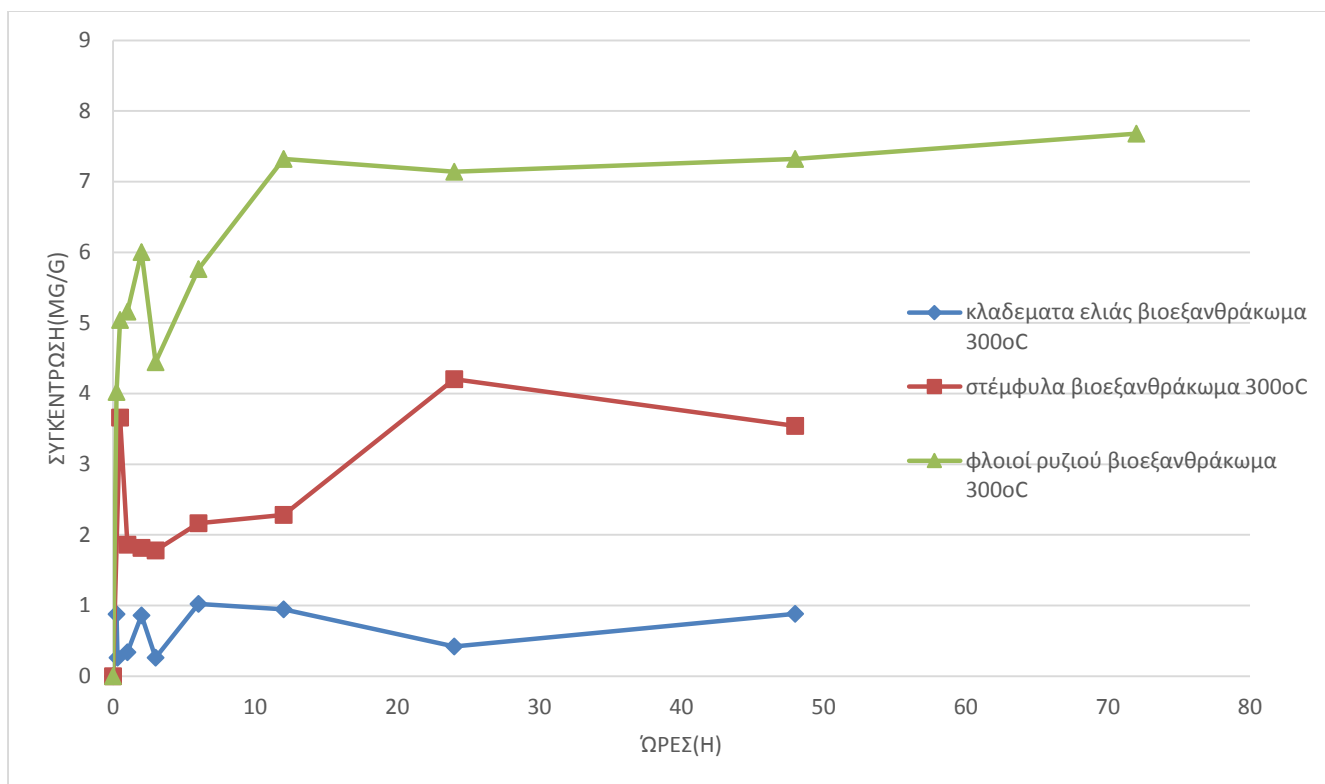
Στη συνέχεια σημειώθηκε αύξηση της εκρόφησης PO_4^{3-} μέχρι τις 2 ώρες στους φλοιούς ρυζιού με συγκέντρωση 1,92 mg/l και στα κλαδέματα ελιάς 4,08 mg/l, ενώ στα στέμφυλα παρατηρήθηκε σημαντική μείωση, περίπου 14,5% στην εκροφούμενη ποσότητα .

Μετά το πέρας 3 ωρών τα στέμφυλα παρουσίασαν αύξηση των εκροφούμενων ποσοτήτων PO_4^{3-} στα 10,38 mg/l, ενώ οι φλοιοί ρυζιού και τα κλαδέματα ελιάς μείωση στα 3,6 mg/l και 1,7 mg/l αντίστοιχα.

Συνεχίζοντας, μετά τις 12 ώρες, τα κλαδέματα ελιάς παρουσίασαν μείωση των εκροφούμενων ποσοτήτων PO_4^{3-} με συγκέντρωση 3,8 mg/l, ενώ από την άλλη τα στέμφυλα και οι φλοιοί ρυζιού παρουσίασαν αύξηση με συγκεντρώσεις 9,8 mg/l και 1,58 mg/l αντίστοιχα.

Στα τελικά στάδια της εκρόφησης όλα τα διαθέσιμα παραπροϊόντα, εκτός από τους φλοιούς ρυζιού που αύξησαν την συγκέντρωση φωσφορικών τους σε 2,58 mg/l, παρουσίασαν μείωση στις εκροφούμενες ποσότητες PO_4^{3-} με τα στέμφυλα να έχουν συγκέντρωση στα 8,41 mg/l και τα κλαδέματα ελιάς στα 3,36 mg/l. Τέλος τα κλαδέματα ελιάς συνεχίζουν να αυξάνουν τις τιμές εκρόφησης στα 4,25 mg/l, ενώ οι φλοιοί ρυζιού μειώνουν τις εκροφούμενες ποσότητες PO_4^{3-} στα 2,52 mg/l .

Συνεχίσαμε με τις συγκεντρώσεις των PO_4^{3-} στα βιοεξανθρακώματα των 300°C και στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται το διάγραμμα εκρόφησης για τα διαθέσιμα υλικά.



Σχήμα 4: Τιμές εκρόφησης ($\text{mg PO}_4^{3-} / \text{g}$ ξηρής μάζας) διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων (στέμφυλα, φλοιοί ρυζιού, κλαδέματα ελιάς) σε σχέση με το χρόνο (h)

Παρατηρώντας το διάγραμμα, βλέπουμε ότι στα πρώτα 30 min το βιοεξανθράκωμα των φλοιών ρυζιού 300°C έδειξε τη μεγαλύτερη εκρόφηση (5,041 mg/l) σε σχέση με τα στέμφυλα (3,66 mg/l) και τα κλαδέματα ελιάς (0,26 mg/l)

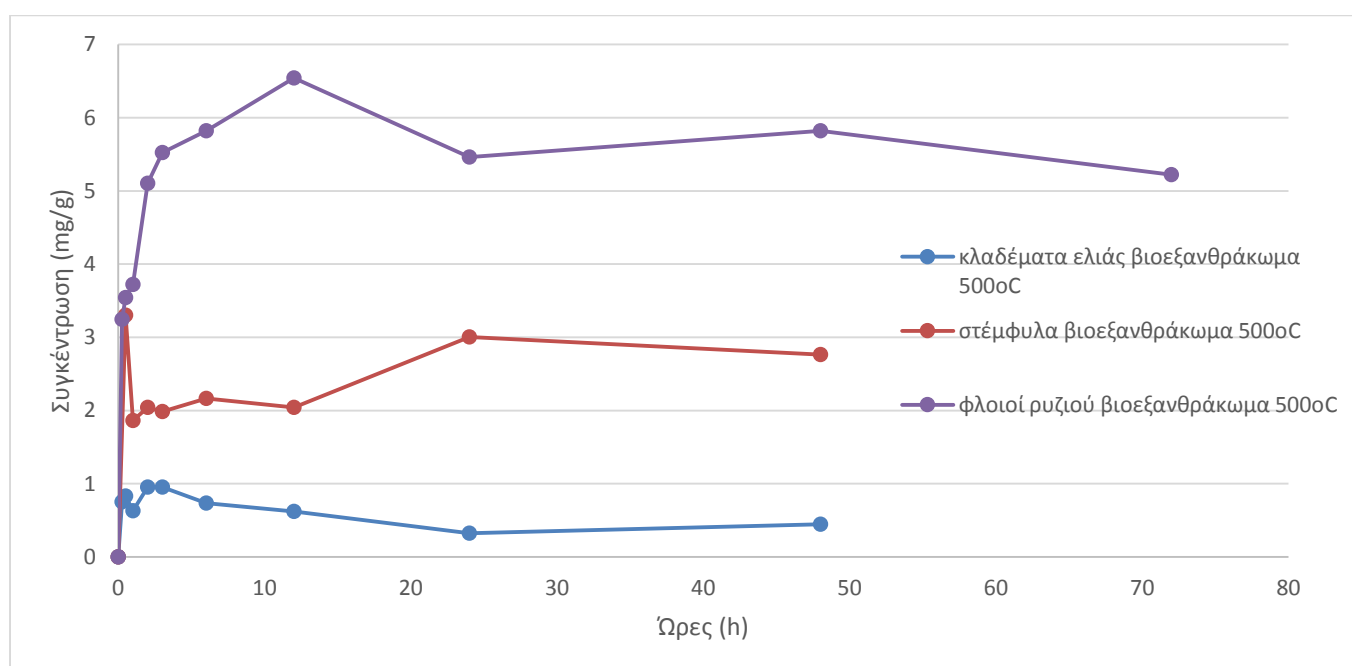
Στην 1^η ώρα μόνο τα στέμφυλα παρουσιάζουν μείωση (1,86 mg/l), ενώ τα υπόλοιπα υλικά παρουσιάζουν ελαφριά αύξηση. Συνεχίζοντας από τις 2 μέχρι τις 3 ώρες οι φλοιοί ρυζιού και και τα κλαδέματα ελιάς μειώνουν αισθητά τις τιμές εκρόφησης, ενώ τα στέμφυλα τις μειώνουν ελαφρώς.

Από τις 3 μέχρι τις 12 ώρες τα στέμφυλα και οι φλοιοί ρυζιού παρουσιάζουν αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών μέχρι τα 2,284 mg/l και τα 7,32 mg/l αντίστοιχα, ενώ στα κλαδέματα ελιάς αυξάνονται οι τιμές συγκέντρωσης μέχρι τις 6 ώρες και μετά πέφτουν, βλέπε Σχήμα 4.

Στις 24-48 ώρες το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων 300°C μειώνει τις τιμές εκρόφησης, ενώ όλα τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα τις αυξάνουν.

Μετά το πέρας και των 48 ωρών, έως τις 72 ώρες οι φλοιοί ρυζιού συνεχίζουν να εκροφούν φωσφορικά και να αυξάνουν τις τιμές συγκέντρωσης και αυτός είναι ο λόγος που τα επιλέξαμε για ολοκληρωτική έκπλυση.

Τα βιοεξανθρακώματα των υλικών μας, που προέκυψαν μετά από πυρόλυση 500°C παρουσιάζονται παρακάτω στο Σχήμα 5 μαζί με τις εκροφούμενες τιμές που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 5: Τιμές εκρόφησης ($\text{mg PO}_4^{3-} / \text{g}$ ξηρής μάζας) διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων (στέμφυλα, φλοιοί ρυζιού, κλαδέματα ελιάς) σε σχέση με το χρόνο (h).

Στα πρώτα στάδια της εκρόφησης οι φλοιοί ρυζιού και τα στέμφυλα αυξάνουν τις εκροφούμενες ποσότητες φωσφορικών, ενώ τα κλαδέματα ελιάς έφτασαν στη μέγιστη εκροφούμενη συγκέντρωση με 0,95 mg/l και ξεκίνησαν τη μείωση των εκροφούμενων ποσοτήτων. Μέχρι τις 12 ώρες οι φλοιοί ρυζιού συνεχώς αυξάνουν τις τιμές

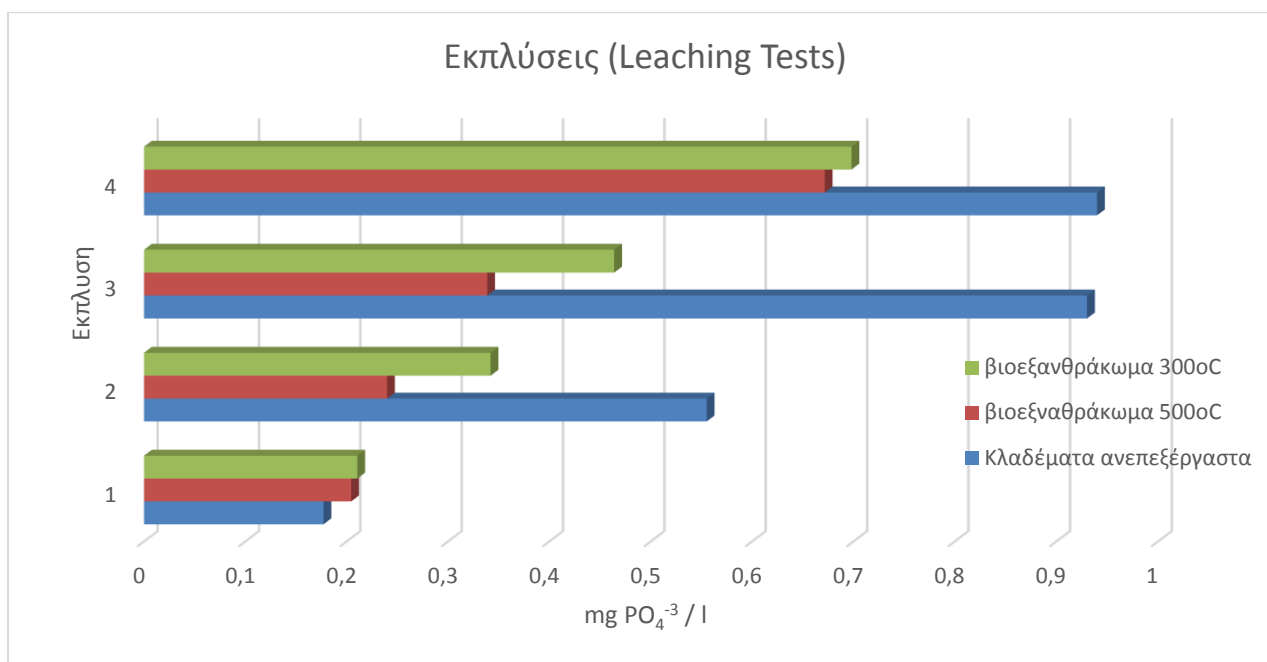
συγκέντρωσης φτάνοντας στη μέγιστη τιμή τους, βλέπε Σχήμα 5, (6,54 mg/l), ενώ τα στέμφυλα μειώνουν τις τιμές εκρόφησης με συγκέντρωση στα 2,044 mg/l.

Στη συνέχεια κλαδέματα ελιάς και φλοιοί ρυζιού μειώνουν τις τιμές εκρόφησης στις ώρες 12 με 24, στα 5,62 mg/l και 0,326 mg/l αντίστοιχα, ενώ τα στέμφυλα παρουσιάζουν αύξηση της συγκέντρωσης στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα.

Τέλος στη διάρκεια 24 με 48 ώρες της εκρόφησης, τα στέμφυλα μειώνουν τις τιμές εκρόφησης στα 2,76 mg/l, ενώ τα κλαδέματα ελιάς με τους φλοιούς ρυζιού παρουσιάζουν αύξηση των εκροφούμενων ποσοτήτων στα 0,44 mg/l και 5,82 mg/l αντίστοιχα.

Ακολούθησαν εκπλύσεις όλων των υλικών με 150 ml πόσιμου νερού και ανάδευση στην οριζόντια τράπεζα ανακίνησης. Παρακάτω στα Σχήματα 6 έως 8 παρουσιάζονται σε διαγράμματα τα mg PO_4^{3-} /ml που εκπλύθηκαν από τα υλικά μας μετά το πέρας της 1^{ης}, της 2^{ης}, της 3^{ης} και της 4^{ης} έκπλυσης.

Κλαδέματα ελιάς



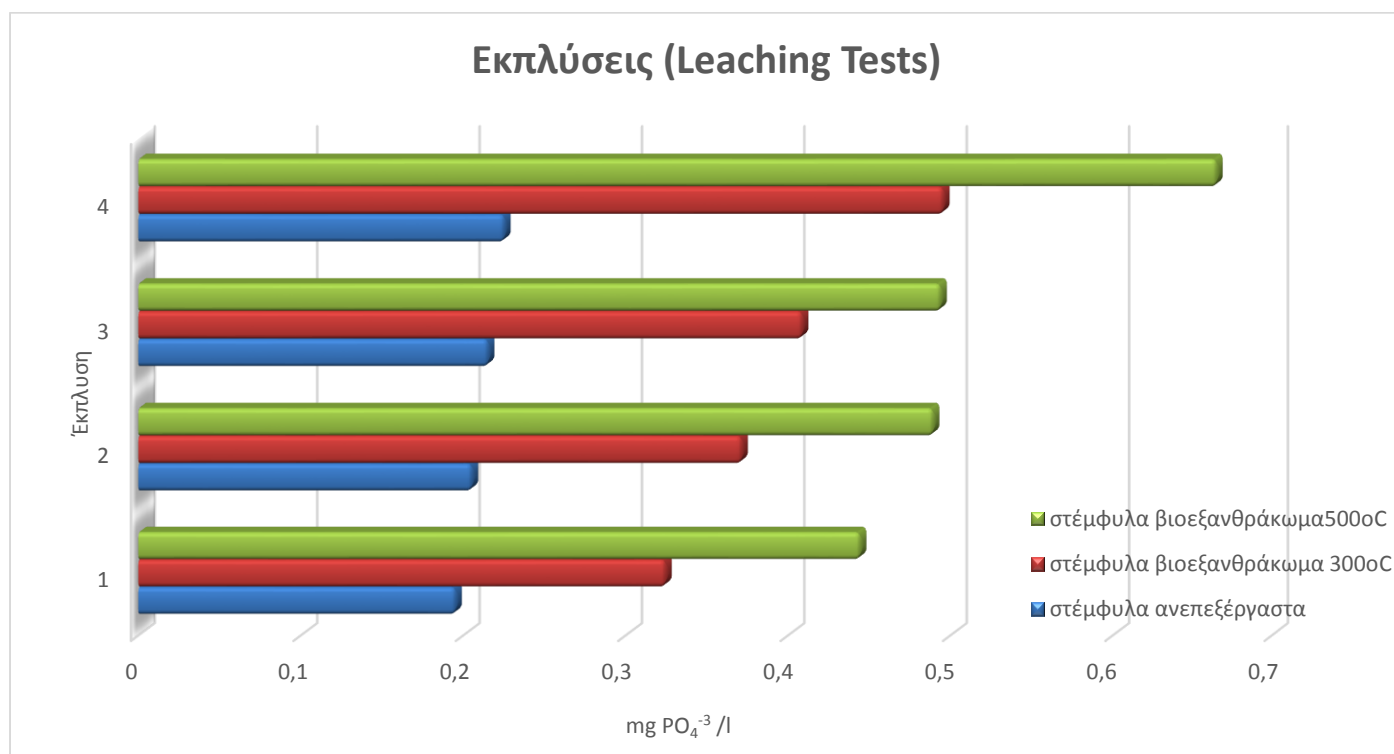
Σχήμα 6: Τιμές έκπλυσης ($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{l}$), κλαδέματα ελιάς ανεπεξέργαστα και βιοεξανθράκωμα κλαδεμάτων)

Κατά τη διάρκεια της πρώτης έκπλυσης το βιοεξανθράκωμα κλαδεμάτων στους 300°C είναι αυτό που δίνει τη μεγαλύτερη ποσότητα φωσφορικών με συγκέντρωση 0,21 mg/l.

Στη δεύτερη έκπλυση τα ανεπεξέργαστα κλαδέματα ελιάς είναι αυτά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αύξηση συγκέντρωσης από όλα τα υλικά, όπως επίσης το ίδιο συμβαίνει και στην 3^η έκπλυση, όπου τα κλαδέματα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη εκροφούμενη τιμή με συνολική έκπλυση που φτάνει τα 0,99 mg/l.

Στην τελευταία έκπλυση και τα δύο βιοεξανθράκωμα (300° C και 500° C) συνεχίζουν να αυξάνουν τη συγκέντρωσή τους με 0,698 mg/l και 0,67 mg/l, ενώ τα ανεπεξέργαστα κλαδέματα σταθεροποιούνται με συνολική έκπλυση στα 0,94 mg/l.

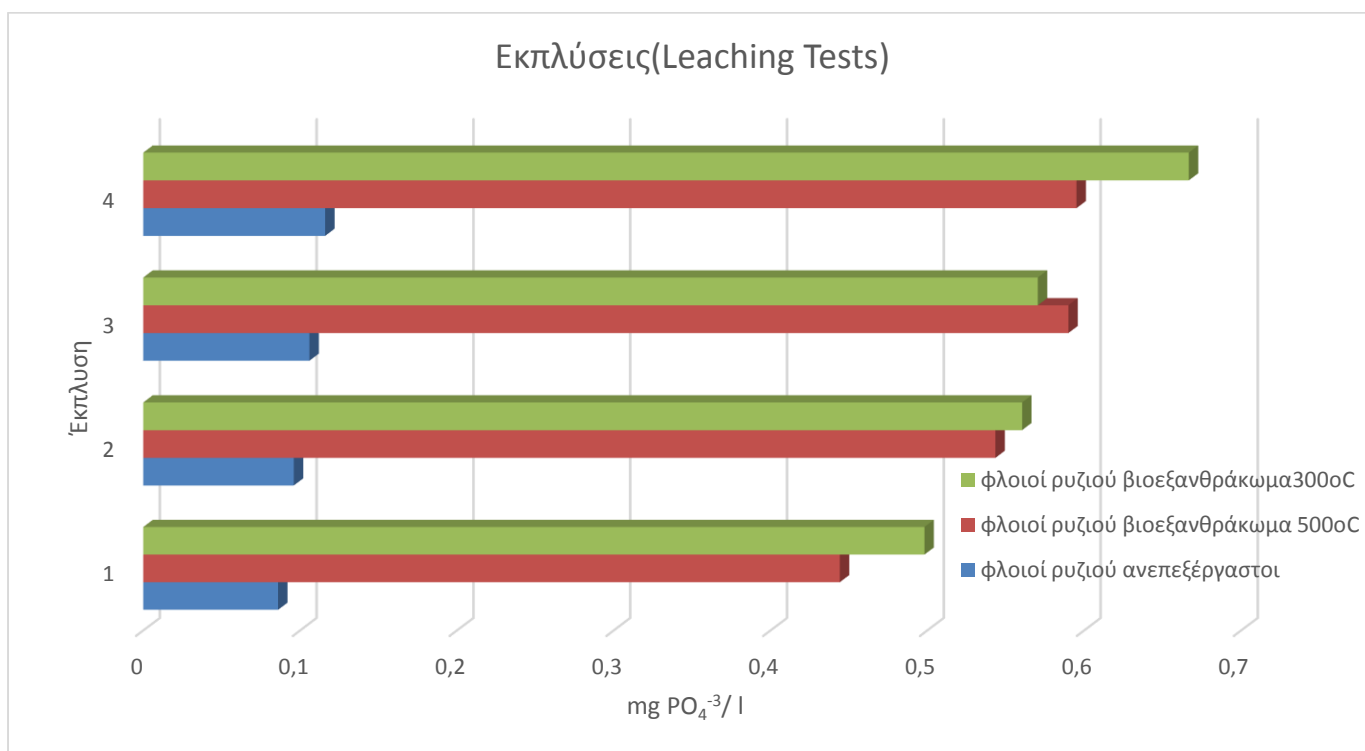
Στέμφυλα



Σχήμα 7: Τιμές έκπλυσης ($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{l}$), κλαδέματα ελιάς ανεπεξέργαστα και βιοεξανθρακώματα κλαδεμάτων)

Στην πρώτη έκπλυση το βιοεξανθράκωμα 500° C των στέμφυλων έχει τη μεγαλύτερη έκπλυση με 0,44 mg/l, ενώ στην δεύτερη το βιοεξανθράκωμα 300° C παρουσιάζει την μεγαλύτερη αύξηση στην έκπλυση με συνολική ποσότητα φωσφορικών τα 0,37 mg/l. Στην 3^η έκπλυση το βιοεξανθράκωμα 300° C συνεχίζει να αυξάνει τη συγκέντρωσή του στα 0,40 mg/l, ενώ στη τέταρτη έκπλυση και πάλι το βιοεξανθράκωμα 500° C έχει εκπλύσει μεγαλύτερη ποσότητα συνολικά με 0,66 mg/l. Τα ανεπεξέργαστα στέμφυλα παρουσίασαν μια σταθερή ποσότητα έκπλυσης με συνολική τελική συγκέντρωση τα 0,221 mg/l βλέπε Σχήμα 7.

Φλοιοί ρυζιού



Σχήμα 8: Τιμές έκπλυσης (mg PO₄⁻³/l), κλαδέματα ελιάς ανεπεξέργαστα και βιοεξανθράκωματα κλαδεμάτων)

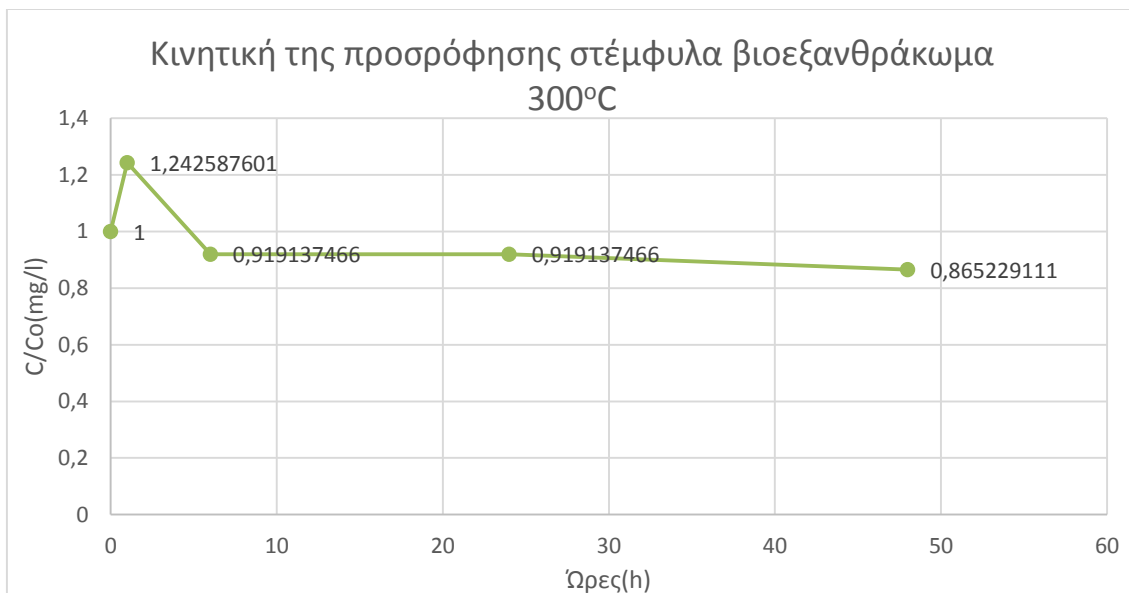
Όπως φαίνεται και από το σχήμα 8, στην πρώτη έκπλυση το βιοεξανθράκωμα 300°C φλοιών ρυζιού ήταν αυτό με την μεγαλύτερη έκπλυση φωσφορικών με συγκέντρωση 0,498 mg/l. Στη συνέχεια, στη 2^η έκπλυση μεγαλύτερη εκπλυόμενη ποσότητα έχει το βιοεξανθράκωμα 500°C, όπως επίσης και στην 3^η έκπλυση με συνολική ποσότητα φωσφορικών τα 0,59 mg/l. Τέλος, στην τέταρτη το βιοεξανθράκωμα 300°C έχει τη μεγαλύτερη αύξηση και τελική συγκέντρωση 0,667 mg/l. Οι ανεπεξέργαστοι φλοιοί ρυζιού όπως και πριν έχουν μια ελαφρά αύξηση σε όλες τις εκπλύσεις που κυμαίνεται από 0,9-0,112 mg/l.

Μετά το πέρας όλων των εκπλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με όλα τα διαθέσιμα υλικά, επιλέχθηκαν δύο από αυτά (βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού 300°C,

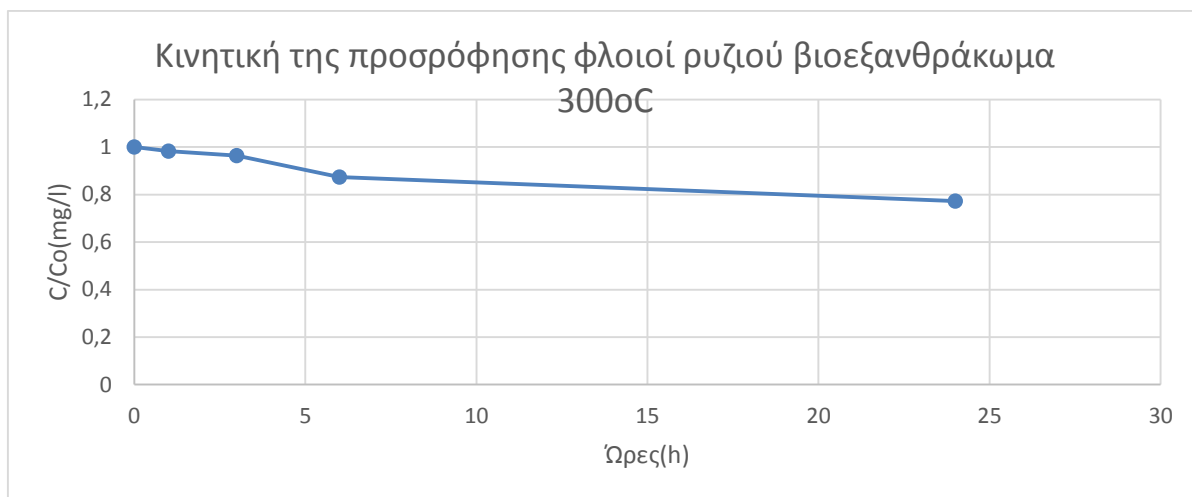
βιοεξανθράκωμα στέμφυλων 300°C) για ολοκληρωτική έκπλυση των φωσφορικών ιόντων PO_4^{3-} . Αυτό έγινε επειδή μετά το πέρας των αρχικών εκπλύσεων τα συγκεκριμένα υλικά συνέχιζαν να εκπλύνουν ποσότητες φωσφορικών ιόντων PO_4^{3-} . Έτσι έγινε πλήρη έκπλυση στο βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού 300°C με συνολικά 3,15 λίτρα νερό και τελική συγκέντρωση φωσφορικών 0,24 mg/l και πλήρη έκπλυση στο βιοεξανθράκωμα στέμφυλων 300°C με συνολικά 6,83 λίτρα νερού και τελική συγκέντρωση φωσφορικών 0,1mg/l.

5.6 Προσρόφηση φωσφορικών

Ακολούθησε η διαδικασία προσρόφησης των δύο υλικών, τα οποία εκπλυμένα πλέον τοποθετήθηκαν σε διάλυμα φωσφορικών ορισμένης γνωστής συγκέντρωσης για να μελετηθεί η προσροφητική τους ικανότητα. Για τον προσδιορισμό των φωσφορικών που προέκυψαν από την διαδικασία της προσρόφησης, μετρήθηκαν οι απορροφήσεις με φασματοφωτόμετρο και προσδιορίστηκαν όπως και στην εκρόφηση, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης οι προσροφούμενες συγκεντρώσεις φωσφορικών (PO_4^{3-}). Παρακάτω στο Σχήμα 9 και στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η κινητική της προσρόφησης για τα διαθέσιμα υλικά μας. Στον άξονα X είναι η συνολικές ώρες προσρόφησης και στον Y το πηλίκο της συγκέντρωσης με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ($\approx 16,5\text{mg/g}$) που είχαμε παρασκευάσει (C/C_0).



Σχήμα 9: Κινητική της προσρόφησης για βιοεξανθράκωμα στέμφυλων 300°C



Σχήμα 10: Κινητική της προσρόφησης για βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού 300°C

Αν και τα υλικά μας ήταν πλήρως εκπλυμένα παρατηρούμε πως η προσρόφηση έχει την υψηλότερη τιμή στην πρώτη ώρα της διαδικασίας με 1,24 mg/l και 0,64 mg/l αντίστοιχα, ενώ μετά την μία ώρα οι τιμές προσρόφησης ξεκινούν να μειώνονται φτάνοντας μέχρι τα 0,86 και 0,50 mg/l αντίστοιχα.

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα των μετρήσεων και βλέποντας την υγρασία κάθε υλικού, υπολογίστηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας κατείχαν τα στέμφυλα με 59,78%, ενώ το μικρότερο τα οι φλοιοί ρυζιού με 9,03%.

Κατά τη διαδικασία πυρόλυσης υπολογίστηκε η απόδοση των υλικών μας. Τη μεγαλύτερη απόδοση (yield) για θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C είχαν οι φλοιοί ρυζιού με 26,05%, ενώ για θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C την υψηλότερη απόδοση είχαν και πάλι οι φλοιοί ρυζιού με 20,88%. Αξίζει να αναφερθεί πως την μικρότερη απόδοση είχαν τα κλαδέματα ελαιόδεντρων και στις δύο θερμοκρασίες απόδοσης με ποσοστό από 4,46-5,51 %.

Με την στοιχειακή ανάλυση, παρατηρείται πως μετά την πυρόλυση έχουμε μείωση στα ποσοστά άνθρακα σε όλα τα διαθέσιμα βιοεξανθρακώματα εκτός από το βιοεξανθράκωμα 300°C φλοιών ρυζιού με αύξηση 7%. Τα ποσοστά αζώτου αυξάνονται για όλα τα υλικά μετά την πυρόλυση αν και οι ποσότητες αζώτου είναι εξαιρετικά μικρές, ενώ ο λόγος C/N μειώνεται για όλα τα υλικά μετά την μετατροπή τους σε βιοεξανθράκωμα.

Στη συνέχεια και στα πειράματα εκρόφησης, οι υψηλότερες τιμές εκρόφησης φωσφορικών ιόντων PO_4^{3-} παρατηρήθηκαν από τα ανεπεξέργαστα στέμφυλα με 10,31 mg/l από την 0,5 h μέχρι τις 6h. Από τα βιοεξανθρακώματα που προέκυψαν από την πυρόλυση στους 300 °C, οι φλοιοί ρυζιού είχαν τις μεγαλύτερες εκροφούμενες ποσότητες μέχρι και 7,32 mg/l από τις 2 μέχρι τις 12 h, ενώ από τα βιοεξανθρακώματα των 500°C, οι φλοιοί ρυζιού ήταν και πάλι αυτοί με τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης φωσφορικών με 6,54 mg/l μετά τις 12 h εκρόφησης.

Ακολούθησαν τα πειράματα έκπλυσης των διαθέσιμων υλικών μας. Οσον αφορά στα κλαδέματα ελιάς, τα ανεπεξέργαστα ήταν αυτά με την μεγαλύτερη έκπλυση με 0,94 mg/l, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν τα βιοεξανθρακώματα 500°C στεμφύλων με 0,665 mg/l και 300°C φλοιών ρυζιού με συνολική εκπλυόμενη ποσότητα 0,666 mg/l.

Τέλος στα πειράματα προσρόφησης και στην κινητική της προσρόφησης, αν και δε παρατηρήθηκε κάποια προσρόφηση από τα υλικά μας (βιοεξανθράκωμα 300°C φλοιών ρυζιού και βιοεξανθράκωμα 300°C στεμφύλων), οι υψηλότερες τιμές προήλθαν από το βιοεξανθράκωμα 300°C στεμφύλων και μάλιστα στην πρώτη ώρα προσρόφησης (1,24 mg/l).

7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

1. Διαμαντόπουλος Ε. «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Απόβλητων», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
2. Γιδαράκος Ε. «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006
3. Ματζαβίνος Δ. «Βιολογικές διεργασίες στην επεξεργασία υγρών απόβλητων», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
4. Πελλέρα Φ. «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010
5. Αγραφιώτη Ε. «Πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εξανθρακώματος», Χανιά 2010
6. Βάμβουκα Δ. «Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2009
7. Οικονομόπουλος Α. «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005
8. Ισραηλίδης Κ.«Αξιοποίηση Στερεών Οργανικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων» Ινστιτούτο Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων 1999
9. Γεντεκάκης Ι.«Φυσικές Διεργασίες, Ανάλυση και Σχεδιασμός» Εκδόσεις Κλειδάριθμος 2010
10. Ιωάννης Κ. Μητσιός. «Γονιμότητα Εδαφών», Εκδόσεις Zymel 2004

11. Μπούρας Γ. Διπλωματική εργασία με θέμα «Πυρόλυση Λυματολάσπης και Παραγωγή βιοεξανθρακώματος (2012) »

Διεθνής

12. M. K. Hossain, V. Strezov, K. Y. Chan, A. Ziolkowski, P. F. Nelson, 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* 92, p: 223-228.
13. M. K. Hossain, V. Strezov, P. F. Nelson, 2009. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, p: 442-446
14. Metcalf and Eddy, *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. 4th edition, revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. Daviv Stensel, McGraw-Hill Companies Inc., 2003
15. Esben W. Bruun, 2011. Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil - Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. *Biomass Bioenergy* 35 p: 1182-1189
16. Us Geological Survey January 2005. Mineral Commodity Summaries
17. A. Demirbas, 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, p:1-9
18. A. Demirbas, 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157, p: 220-229
19. J. Yanik, C. Kornmayer, M. Saglam, M. Yüksel, 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology* 88, p: 942-947.
20. B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, K. L. Dorris, 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of Hazardous Materials* 80, p: 33-42.
21. A. Bhatnagar, M. Sillanpää, 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal* 157, p: 277-296»
22. R. Cabeza et al., 2011. Effectiveness of recycled P products as P fertilizer, as evaluated in pot experiments

23. M.Franz 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash. Waste management 28 p: 1809-1818
24. Petzet S. et al. 2012. Recovery of phosphorus from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching. Water Research 46 p: 3761-3780
25. H. Xu et al., 2012 Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge Ash. Journal of Enviromental Sciences 24 p: 1533-1538
26. H. Llaneza Coalla, J.M. Blanco Fernández, M.A. Morís Morán, M.R. López Bobo, 2009. Biogas generation apple pulp. Bioresource Technology 100, p: 3843-3847
27. D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology 99, p: 6809-6816.
28. U. Kumar, M. Bandyopadhyay, 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresource Technology 97, p: 104-109.
29. A. Bhatnagar, M. Sillanpää, 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. Chemical Engineering Journal 157, p: 277-296
30. O. Mašek, P. Brownsort, A. Cross, S. Sohi, 2013. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. Fuel 103, p: 151-156
31. A.C. Lua, T.Yang, J. Guo, 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 72, p: 279-287.
32. J. M. Beeckmans and P. C. Ng, 1971. Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility Faculty of Engineering Science. University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, Volume 5, Number 1
33. L. A. Biederman and W. S. Harpole 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling a meta analysis. GCB Bioenergy 5, p: 202-214
34. Seyhan D, 2009. Country-scale phosphorus balancing as a base for resources conservation. Resources, Conservation and Recycling, 52(12):698-709

35. Radlein D. J. K. Piskorrz and P.Majerski 1996. Method of producing slow release nitrogenous organic fertilizer from biomass. Journal of Environmental Quality

Διαδίκτυο

36. <http://terrapreta.bioenergylists.org/charcoal-properties>
37. <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/handle/10889/6326>
38. <http://www.mdpi.com/1996-1073/7/2/548/htm>
39. <http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=subiaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bgRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJsR0sEtKyNwcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true>
40. <http://www.fipr.state.fl.us/index.html>
41. <http://faostat.fao.org/>
42. <http://www.eedsa.gr/>
43. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/pyrolysis.pdf>
44. <http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=subiaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bgRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJsR0sEtKyNwcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true>
Biochar for environmental management, Science and Technology, edited by Johannes Lehmann and Stephen Joseph, Google Books.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1. Υγρασίες δειγμάτων πυρόλυσης

| Είδος βιομάζας | Υγρασία (%) |
|-----------------|-------------|
| Φλοιοί ρυζιού | 9,03 |
| Στέμφυλα | 59,43 |
| Κλαδέματα ελιάς | 35,44 |

Π.2. Χημική σύσταση Νερού που χρησιμοποιήθηκε

| Μέσος όρος αναλύσεων 2013 (Γενικό Χημείο του Κράτους) | |
|--|----------------------------|
| Σκληρότητα | 107 mg/l CaCO ₃ |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 251 μS/cm (20°C) pH: 8 |
| Στερεό υπόλειμμα | 131 mg/l(180°C) |

| Κατιόντα | mg/l |
|--|------|
| Ασβέστιο(Ca ⁺⁺) | 35,6 |
| Μαγνήσιο(Mg ⁺⁺) | 12,9 |
| Νάτριο (Na ⁺) | 7,3 |
| Κάλιο (K ⁺) | 0,8 |
| Αμμωνία(NH ₃) | 0 |
| Ανιόντα | |
| Ανθρακικά (CO ₃ ⁻²) | 0 |
| Οξιανθρακικά (HCO ₃) | 113 |
| Χλωριόντα (Cl ⁻) | 12 |
| Θειικά (SO ₄ ⁻²) | 8,7 |
| Νιτρικά (NO ₃ ⁻) | 8,4 |
| Νιτρώδη (NO ₂ ⁻) | 0 |

Π.3. Απορροφήσεις Φωσφορικών(PO_4^{-3}) κατά τη διάρκεια της εκρόφησης.

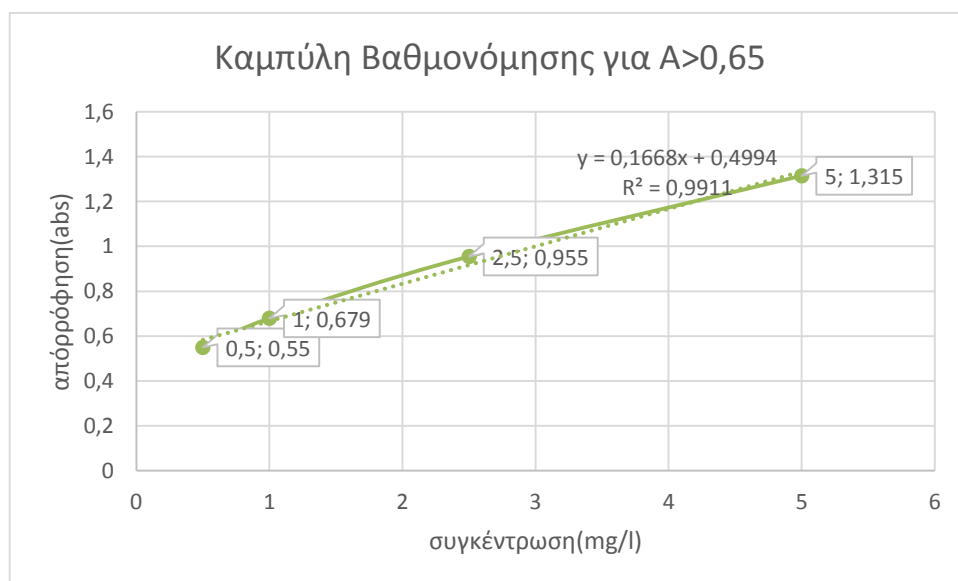
| ΩΡΕΣ | Στέμφυλα (ανεπεξέργαστα) | Στέμφυλα (βιοεξανθράκωμα 300°C) | Στέμφυλα (βιοεξανθράκωμα 500 °C) |
|-------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0 | Απορρόφηση(880nm) | Απορρόφηση(880nm) | Απορρόφηση(880nm) |
| 0,25 | 1,21 | 0,73 | 0,85 |
| 0,50 | 1,33 | 0,77 | 0,87 |
| 1,00 | 1,21 | 0,61 | 0,67 |
| 2,00 | 1,21 | 0,62 | 0,72 |
| 3,00 | 1,31 | 0,60 | 0,73 |
| 6,00 | 1,36 | 0,61 | 0,73 |
| 12,00 | 1,21 | 0,61 | 0,84 |
| 24,00 | 1,31 | 0,63 | 0,86 |
| 48,00 | 1,20 | -- | -- |

| ΩΡΕΣ | Κλαδέματα (ανεπεξέργαστα) | Κλαδέματα Ελιάς (βιοεξανθράκωμα 300 °C) | Κλαδέματα Ελιάς (βιοεξανθράκωμα 500 °C) |
|-------|------------------------------|---|--|
| 0 | Απορρόφηση(880nm) | Απορρόφηση(880nm) | Απορρόφηση(880nm) |
| 0,25 | 1,16 | 0,62 | 0,56 |
| 0,50 | 1,13 | 0,30 | 0,6 |
| 1,00 | 1,12 | 0,34 | 0,5 |
| 2,00 | 1,16 | 0,61 | 0,66 |
| 3,00 | 1,18 | 0,30 | 0,66 |
| 6,00 | 1,11 | 0,71 | 0,55 |
| 12,00 | 1,14 | 0,66 | 0,49 |
| 24,00 | 1,14 | 0,28 | 0,25 |
| 48,00 | 1,06 | 0,63 | 0,41 |

| ΩΡΕΣ | Φλοιοί ανεπεξεργαστα Ρυζιού | Φλοιοί Ρυζιού (βιοεξανθράκωμα 300 °C) | Φλοιοί Ρυζιού (βιοεξανθράκωμα 500 °C) |
|-------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | Απορρόφηση(880nm) | Απορρόφηση(880nm) | Απορρόφηση(880nm) |
| 0,25 | 0,42 | 0,83 | 0,77 |
| 0,50 | 0,43 | 0,92 | 0,79 |
| 1,00 | 0,47 | 0,93 | 0,81 |
| 2,00 | 0,59 | 1 | 0,92 |
| 3,00 | 0,66 | 0,87 | 0,96 |
| 6,00 | 0,61 | 0,98 | 0,98 |
| 12,00 | 0,52 | 1,11 | 1,04 |
| 24,00 | 0,58 | 1,09 | 0,95 |
| 48,00 | 0,715 | 1,11 | 0,98 |
| 72,00 | 0,71 | 1,14 | 0,935 |

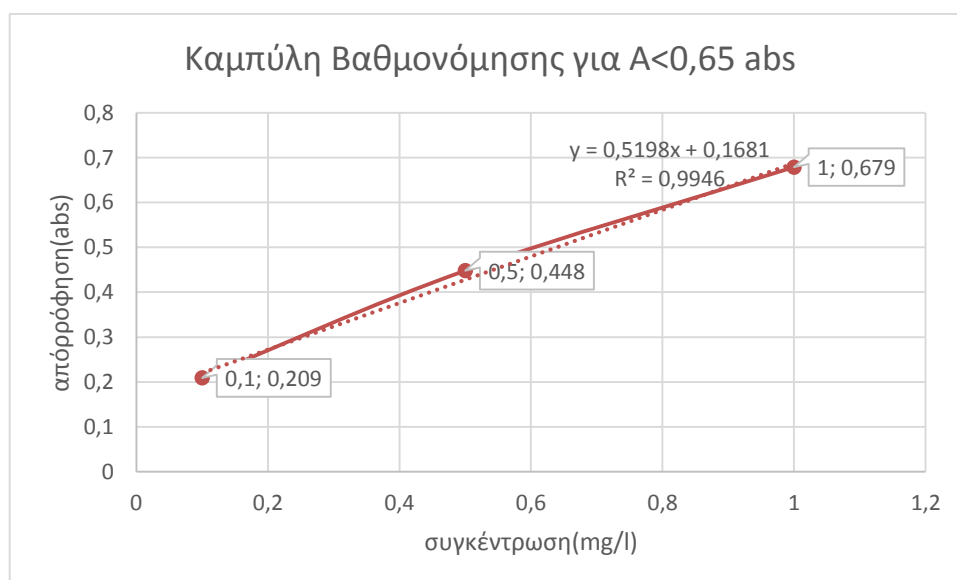
Π.4. Καμπύλη Βαθμονόμησης Φωσφορικών

Για απορροφήσεις φωσφορικών $A > 0,65$



| Συγκέντρωση (ppm) | Απορρόφηση (abs) |
|----------------------|---------------------|
| 0,5 | 0,55 |
| 1 | 0,679 |
| 2,5 | 0,955 |
| 5 | 1,315 |

Για απορροφήσεις φωσφορικών $A < 0,65$



| Συγκέντρωση (ppm) | Απορρόφηση (abs) |
|----------------------|---------------------|
| 0,1 | 0,209 |
| 0,5 | 0,448 |
| 1 | 0,679 |

Π.5. Αναλυτικός πίνακας συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της εκροφητικής διαδικασίας για τα παραπροϊόντα που δεν έχουν υποστεί πυρόλυση.

| | Στέμφυλα (ανεπεξέργαστα) | Φλοιοί Ρυζιού (ανεπεξέργαστα) | Κλαδέματα ελιάς (ανεπεξέργαστα) |
|--------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| ΩΡΕΣ | ppm | ppm | ppm |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,25 | 4,29 | 0,99 | 3,99 |
| 0,50 | 10,02 | 1,01 | 3,78 |
| 1,00 | 8,58 | 1,18 | 3,75 |
| 2,00 | 8,52 | 1,62 | 3,99 |
| 3,00 | 9,72 | 1,92 | 4,08 |
| 6,00 | 10,32 | 1,70 | 3,66 |
| 12,00 | 8,52 | 1,37 | 3,87 |
| 24,00 | 9,72 | 1,58 | 3,87 |
| 48,00 | 8,41 | 2,58 | 3,36 |
| 72,00 | ---- | 2,52 | 4,26 |

Π.6. Αναλυτικοί πίνακες συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της εκροφητικής διαδικασίας για τα βιοεξανθρακώματα των υλικών.

Π.6.1. Βιοεξανθρακώματα 300°C.

| | Κλαδέματα ελιάς 300 °C | Φλοιοί Ρυζιού 300 °C | Στέμφυλα 300 °C |
|-------|---------------------------|-------------------------|--------------------|
| ΩΡΕΣ | ppm | ppm | ppm |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,25 | 0,88 | 4,02 | --- |
| 0,50 | 0,26 | 5,04 | 3,66 |
| 1,00 | 0,34 | 5,16 | 1,86 |
| 2,00 | 0,86 | 6,00 | 1,81 |
| 3,00 | 0,26 | 4,44 | 1,78 |
| 6,00 | 1,02 | 5,76 | 2,16 |
| 12,00 | 0,95 | 7,32 | 2,28 |
| 24,00 | 0,42 | 7,14 | 4,20 |
| 48,00 | 0,88 | 7,32 | 3,54 |
| 72,00 | --- | 7,68 | --- |

Π.6.2. βιοεξανθρακώματα 500°C.

| | Κλαδέματα ελιάς 500° C | Φλοιοί Ρυζιού 500° C | Στέμφυλα 500°C |
|-------|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| ΩΡΕΣ | ppm | ppm | ppm |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,25 | 0,75 | 3,24 | --- |
| 0,50 | 0,83 | 3,54 | 3,30 |
| 1,00 | 0,63 | 3,72 | 1,86 |
| 2,00 | 0,95 | 5,10 | 2,04 |
| 3,00 | 0,95 | 5,52 | 1,98 |
| 6,00 | 0,73 | 5,82 | 2,16 |
| 12,00 | 0,62 | 6,54 | 2,04 |
| 24,00 | 0,32 | 5,46 | 3,00 |
| 48,00 | 0,44 | 5,82 | 2,76 |
| 72,00 | --- | 5,22 | --- |

Οι υπογραμμισμένες με κόκκινο τιμές είναι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν στα συγκεκριμένα υλικά.

Π.7. Εκπλύσεις Φωσφορικών

| Έκπλυση | Κλαδέματα (ανεπεξέργαστα) Απορρόφηση (abs) | Συγκέντρωση(ppm) | Μάζα (mg PO ₄ ⁻³ /g βιοεξανθράκωμα) |
|---------|---|------------------|--|
| 1ο | 0,79 | 1,77 | 0,18 |
| 2ο | 1,13 | 3,78 | 0,55 |
| 3ο | 1,12 | 3,75 | 0,93 |
| 4ο | 0,06 | <0,1 | 1,03 |
| | | | |
| Έκπλυση | Κλαδέματα(biochar 300 °C) | Συγκέντρωση(ppm) | |
| 1ο | 0,67 | 2,10 | 0,210 |
| 2ο | 0,51 | 1,31 | 0,342 |
| 3ο | 0,48 | 1,22 | 0,463 |
| 4ο | 0,89 | 2,34 | 0,698 |
| | | | |
| Έκπλυση | Κλαδέματα (biochar 500 °C) | Συγκέντρωση(ppm) | |
| 1ο | 0,67 | 2,04 | 0,20 |
| 2ο | 0,26 | 0,35 | 0,24 |
| 3ο | 0,42 | 0,99 | 0,34 |
| 4ο | 1,05 | 3,33 | 0,67 |

| Έκπλυση | Στέμφυλα (ανεπεξέργαστα) Απορρόφηση(abs) | Συγκέντρωση(ppm) | Μάζα (mg PO ₄ ⁻³ /g βιοεξανθράκωμα) |
|---------|---|------------------|--|
| 1ο | 0,82 | 1,95 | 0,19 |
| 2ο | 0,01 | 0,1 | 0,20 |
| 3ο | 0,1 | 0,1 | 0,21 |
| 4ο | 0,04 | 0,1 | 0,22 |
| | | | |
| Έκπλυση | Στέμφυλα(biochar 300 °C) | Συγκέντρωση(ppm) | |
| 1ο | 0,77 | 3,24 | 0,32 |
| 2ο | 0,29 | 0,47 | 0,37 |
| 3ο | 0,26 | 0,37 | 0,41 |
| 4ο | 0,62 | 0,87 | 0,49 |
| | | | |
| Έκπλυση | Στέμφυλα (biochar 500 °C) | Συγκέντρωση(ppm) | |
| 1ο | 0,87 | 4,44 | 0,44 |
| 2ο | 0,28 | 0,44 | 0,49 |
| 3ο | 0,18 | 0,04 | 0,49 |
| 4ο | 0,78 | 1,71 | 0,66 |

| Έκπλυση | Φλούδες (ανεπεξέργαστα) | Ρυζιού | Συγκέντρωση(ppm) | Μάζα (mg PO ₄ ⁻³ /g βιοεξανθράκωμα) |
|---------|--------------------------------|--------|------------------|--|
| 1ο | 0,61 | | 0,859753751 | 0,09 |
| 2ο | 0,01 | | 0,1 | 0,09 |
| 3ο | 0,07 | | 0,1 | 0,11 |
| 4ο | 0,07 | | 0,1 | 0,11 |
| | | | | |
| Έκπλυση | Φλοιοί Ρυζιού(biochar 300 °C | | Συγκέντρωση(ppm) | |
| 1ο | 0,91 | | 4,98 | 0,49 |
| 2ο | 0,33 | | 0,62 | 0,56 |
| 3ο | 0,16 | | 0,1 | 0,57 |
| 4ο | 0,66 | | 0,96 | 0,66 |
| | | | | |
| Έκπλυση | Φλοιοί Ρυζιού (biochar 500 °C) | | Συγκέντρωση(ppm) | |
| 1ο | 0,87 | | 4,44 | 0,44 |
| 2ο | 0,6 | | 0,99 | 0,54 |
| 3ο | 0,41 | | 0,46 | 0,59 |
| 4ο | 0,19 | | 0,05 | 0,59 |

Π.8. Μέθοδος Olsen

Διαδικασία Αφομοιώσιμου Φωσφόρου

Πίνακας 8.1 τιμές απορρόφησης αφομοιώσιμου φωσφόρου

| Υλικό | Απορρόφηση abs | Συγκέντρωση ppm |
|-------------------------------------|----------------|-----------------|
| | | |
| Φλοιοί ρυζιού (ανεπεξέργαστοι) | 0,65 | 0,93 |
| Στέμφυλα (ανεπεξέργαστα) | 0,74 | 1,44 |
| Κλαδέματα (ανεπεξέργαστα) | 0,93 | 2,61 |
| Φλοιοί Ρυζιού 300 °C βιοεξανθράκωμα | 1,24 | 4,47 |
| Κλαδέματα 500 °C βιοεξανθράκωμα | 1,04 | 3,24 |
| Στέμφυλα 500 °C βιοεξανθράκωμα | 0,72 | 1,32 |
| Στέμφυλα 300 °C βιοεξανθράκωμα | 0,74 | 1,44 |

Π.9. Προσρόφηση Φωσφορικών

| Υλικό | Ώρες | Απορρόφηση abs | ppm |
|---------------|------|----------------|-------|
| Στέμφυλα | 1 | 0,73 | 1,38 |
| - | 6 | 0,67 | 1,02 |
| - | 24 | 0,67 | 1,02 |
| - | 48 | 0,66 | 0,96 |
| | | | |
| | | | |
| φλοιοί Ρυζιού | Ώρες | Απορρόφηση abs | ppm |
| - | 1 | 1,04 | 3,24 |
| - | 6 | 1,03 | 3,18 |
| - | 24 | 0,98 | 2,88 |
| - | 48 | 0,92 | 2,550 |