



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:

ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΛΑΦΗ
ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ (BIOCHARS) ΜΕ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΩΝ

ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με θέμα «Μελέτη κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε εδάφη με προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων (Biochars) με πειράματα στηλών» εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο και για την πολύτιμη καθοδήγησή του για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Ε. Γιδαράκο και τον επίκουρο καθηγητή κ. Ν. Ξεκουκουλωτάκη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τη διδακτορική φοιτήτρια Εβίτα Αγραφιώτη για την πολύ σημαντική καθοδήγησή της, τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής.

Επίσης, πολύ σημαντική ήταν η βοήθεια της υπεύθυνης του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» Δρ. Ελισσάβετ Κουκουράκη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και την ευχαριστώ θερμά.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου για την άποψη συνύπαρξη και συνεργασία.

Περιεχόμενα

Περίληψη	6
1.Εισαγωγή.....	7
2.Biochar	9
2.1 Τι είναι το biochar (Βιοεξανθράκωμα).....	9
2.2 Πως παράγεται το biochar	9
2.3 Ιδιότητες του biochar.....	10
2.3.1 Σταθερότητα	11
2.3.2Συγκράτηση θρεπτικών συστατικών	12
2.4Περιβαλλοντικά οφέλη	14
2.4.1 Άμβλυνση κλιματικής αλλαγής.....	16
2.4.2Βελτιώνοντας το έδαφος.....	16
2.4.3Μείωση μόλυνσης υδροφόρου ορίζοντα	16
2.4.4Ματαιώνει τους ρυπαντές της ατμόσφαιρας	17
2.4.5Συγκράτηση βαρέων μετάλλων	17
3. Βαρέα Μέταλλα	18
3.1 Εισαγωγή	18
3.2 Πηγές βαρέων μετάλλων	18
3.2.1 Μη σημειακές	19
3.2.2Σημειακές.....	19
3.3Χρώμιο	20
3.3.1 Γενικά	20
3.3.2Ρύπανση από χρώμιο	21
3.3.3Επικινδυνότητα Cr(VI) εξασθενούς χρωμίου και επεξεργασία του	22
3.4Αρσενικό.....	22
3.4.1 Γενικά	22
3.4.2Ρύπανση από αρσενικό	22
3.4.3Επικινδυνότητα As(V) αρσενικού και επεξεργασία του.....	22
4. Πειραματικό Μέρος	23
4.1 Υλικά-Προέλευση και επεξεργασία	23
4.1.1 Δείγμα εδάφους	23

4.1.2 Λυματολάσπη.....	23
4.1.3 Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων.....	24
4.1.4 Φλοιοί ρυζιού.....	24
4.1.5 Biochars	24
4.2 Χαρακτηρισμός Υλικών	25
4.2.1 Επιμέρους ιδιότητες.....	25
4.2.2 Περιγραφή μεθόδων.....	25
4.3 Πειράματα εκρόφησης σε στήλες εδάφους	26
4.3.1 Σύντομη περιγραφή	26
4.3.2 Μεθοδολογία.....	27
4.3.3 Ετοιμασία στηλών	28
4.3.4 Δειγματοληψία	28
4.3.5 Μέτρηση pH.....	28
4.4 Πειράματα προσρόφησης σε στήλες εδάφους.....	29
4.4.1 Σύντομη περιγραφή	29
4.4.2 Μεθοδολογία.....	29
4.4.3 Ετοιμασία στηλών	29
4.4.4 Δειγματοληψία	29
4.4.5 Μέτρηση pH.....	29
4.5 Μέτρηση βαρέων μετάλλων	30
4.5.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων που ξεπλένονται από το έδαφος	30
5. Αποτελέσματα και Σχολιασμός	31
5.1 Δείγμα εδάφους	32
5.2 Biochars	33
5.3 Πειράματα εκρόφησης σε στήλες εδάφους	33
5.3.1. Εκρόφηση Cr(III)	34
5.3.2. Εκρόφηση Cr(VI).....	35
5.3.3. Εκρόφηση As(V).....	36
5.4 Πειράματα προσρόφησης σε στήλες εδάφους.....	37
5.4.1. Προσρόφηση Cr(VI) στο χώμα.....	38

5.4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στο biochar από φλοιό ρυζιού	39
5.4.3. Προσρόφηση Cr(VI) στο biochar από λυματολάσπη	40
6. Συμπεράσματα	41
Βιβλιογραφία.....	43
Παράρτημα	46

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα στηλών με σκοπό τη μελέτη της κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε εδάφη με προσθήκη βιοξανθρακωμάτων (biochars). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των biochars προήλθαν από λυματολάσπη που συλλέχθηκε από τις ταινιοφιλτρόπρεσες του βιολογικού καθαρισμού Χανίων, από το οργανικό κλάσμα απορριμμάτων που παρελήφθη από την ΔΕΔΙΣΑ, καθώς και από φλοιούς ρυζιού από ριζόμυλο της περιοχής Θεσσαλονίκης.

Πιο συγκεκριμένα στον πρώτο κύκλο πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης με τέσσερα πληρωτικά μέσα (έδαφος χωρίς προσθήκες, έδαφος με biochar από λυματολάσπη, έδαφος με biochar από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων, έδαφος με biochar από φλοιούς ρυζιού). Τα μέταλλα που εξετάστηκαν σε αυτή την φάση ήταν το Cr(III), το Cr(VI) και το As(V). Η διαβροχή των στηλών επιλέχτηκε έτσι ώστε να ανταποκρίνεται σε μια ρεαλιστική βροχόπτωση για την περιοχή των Χανίων και εν συνεχεία ελήφθησαν δείγματα που μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση για να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των προς μελέτη βαρέων μετάλλων. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι το έδαφος έδειξε μια αρκετά καλή συμπεριφορά στη συγκράτηση των βαρέων μετάλλων και ότι η προσθήκη των biochars άλλοτε βελτίωσε και άλλοτε όχι την προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Έτσι για παράδειγμα, στην περίπτωση του Cr(III), ενώ το έδαφος χωρίς προσθήκες εκρόφησε 1,5% της συνολικής ποσότητας του Cr(III), στη στήλη με χώμα και biochar από φλοιούς ρυζιού εκροφήθηκε συνολικά 2,7%. Για τις στήλες με biochar από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων και τη λάσπη τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 1% και 0,5%.

Στον δεύτερο κύκλο πειραμάτων επιλέχτηκαν τρία πληρωτικά μέσα: χώμα χωρίς προσθήκες, χώμα και biochar από φλοιούς ρυζιού, χώμα και biochar από λυματολάσπη. Ετοιμάστηκαν διαλύματα Cr(VI) με συγκεντρώσεις 1mg/L, 3mg/L και 10mg/L, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διαβροχή των στηλών σε κάθε σετ πειραμάτων. Το άλας που χρησιμοποιήθηκε ήταν το K_2CrO_4 . Από τα διαγράμματα που προέκυψαν διαπιστώνουμε ότι η επίτευξη συνθηκών πλήρους διαρροής στο δεδομένο χρόνο διαβροχής συμβαίνει μόνο για την περίπτωση των υψηλών συγκεντρώσεων (10mg/l, 3mg/l).

1. Εισαγωγή

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι ένα θέμα παγκοσμίου ενδιαφέροντος εξαιτίας των πιθανών επιβλαβών επιδράσεων στη δημόσια υγεία, καθώς και στην χλωρίδα και την πανίδα. Η άμεση ή έμμεση διάθεση των βαρέων μετάλλων στο χώμα και στο νερό θέτει ένα σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο, καθώς δεν εκφυλλίζονται και σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικά. Κύριες πηγές τέτοιου είδους ρύπανσης είναι τα αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα, καθώς και κάποιες αγροτικές δραστηριότητες. Ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα, το αρσενικό (As) και το χρώμιο (Cr) είναι αρκετά σημαντικές περιβαλλοντικές ρυπαντικές ουσίες με σοβαρές καρκινογόνες επιπτώσεις στους ανθρώπους.

Οι συμβατικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό περιλαμβάνουν προσρόφηση σε ενεργούς άνθρακες, χημική κατακρήμνιση, χρήση ιοντοεναλλακτικής ρητίνης και διήθηση μέσω μεμβράνης.

Στην περίπτωση των ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα συνήθως εφαρμόζονται η αφαίρεση χώματος και η επιχωμάτωση, η φυσικοχημική αφαίρεση, η σταθεροποίηση/στερεοποίηση, η πλύση του χώματος, η φυτοεξυγίανση και βιοεξυγίανση. Ωστόσο, τελευταία υπάρχει έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας που αφορά στην ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων (biochars) στο έδαφος.

Το βιο-εξανθράκωμα (biochar) αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας της πυρόλυσης και έχει διάφορες εφαρμογές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή του στο έδαφος, καθώς βελτιώνει τις ιδιότητες του εδάφους και μπορεί να απορροφά οργανικές και ανόργανες ρυπαντικές ουσίες.

Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού έχει οδηγήσει στην αύξηση των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων. Για παράδειγμα στην Ευρωπαϊκή Ένωση το ετήσιο ξηρό βάρος της παραγόμενης λυματολάσπης έχει υπολογιστεί σε 10.13 εκατομμύρια τόνους. Επομένως πρέπει να υπάρξει αποτελεσματική διαχείρισή της για να αξιοποιηθεί κατάλληλα. Η λυματολάσπη περιέχει πολλά θρεπτικά και βασικά συστατικά των λιπασμάτων, όπως φώσφορο και άζωτο. Όμως λόγω των παθογόνων μικροοργανισμών και των ρύπων που περιέχει, η εφαρμογή της στο έδαφος είναι περιορισμένη. Σημαντικοί ρύποι που περιέχει είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία δεν αποδομούνται, ούτε καταστρέφονται αλλά βιοσυσσωρεύονται. Με κατάλληλη επεξεργασία η λυματολάσπη μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό. Με ανάλογη επεξεργασία μπορούμε να λάβουμε αξιόλογα εδαφοβελτιωτικά και από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων και από αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, όπως φλούδες κόκκων ρυζιού.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιλέχθηκαν προς μελέτη τρία είδη στερεών βιομηχανικών αποβλήτων: λυματολάσπη, οργανικό κλάσμα απορριμμάτων και φλοιοί κόκκων ρυζιού. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για την παρασκευή biocharδιαμέσου πυρόλυσης στους 300°C. Εν συνεχεία εξετάστηκε η προσροφητική τους ικανότητα για την συγκράτηση As και Cr με τη διεξαγωγή πειραμάτων στηλών.

2. Biochar

2.1 Τι είναι το biochar (βιοεξανθράκωμα)

Το biochar είναι ένα στέρεο υλικό που το αποκτούμε από την πυρόλυση (ανθρακοποίηση) της βιομάζας. Το biochar μπορεί να προστεθεί στα εδάφη με την πρόθεση να βελτιώσει τις ιδιότητες του εδάφους και να μειώσει τις εκπομπές των θερμοκηπικών αερίων.

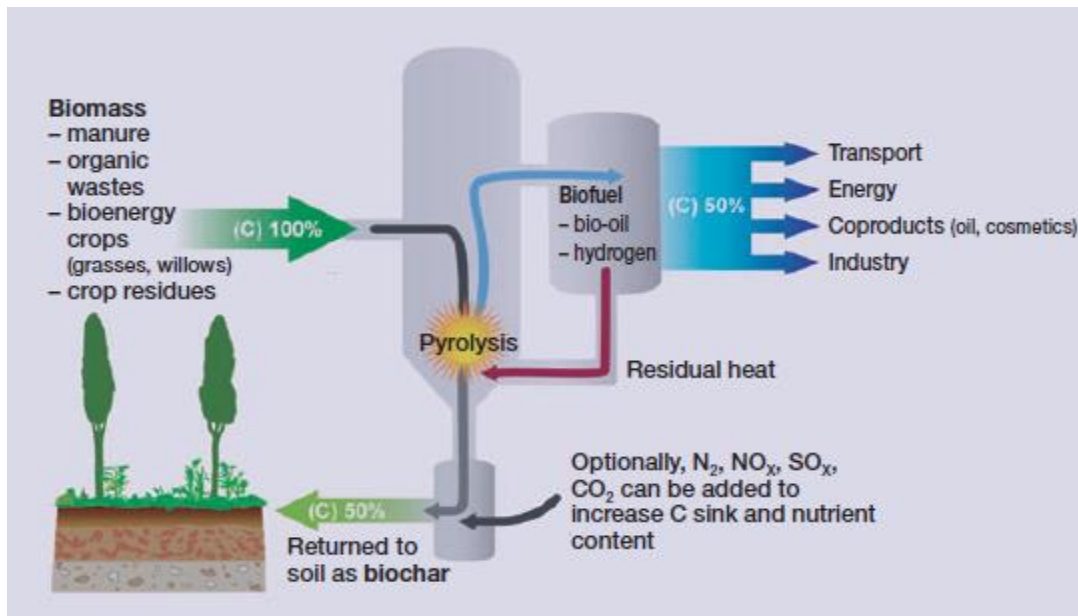
Το biochar είναι το πλούσιο σε άνθρακα (C) προϊόν που προκύπτει όταν βιομάζα, όπως ξύλο, κοπριά ή φύλλα θερμαίνεται με λίγο ή καθόλου οξυγόνο. Με πιο τεχνικούς όρους, το biochar παράγεται από τη θερμική αποσύνθεση οργανικών υλικών κάτω από συνθήκες περιορισμένης παροχής O_2 και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($<700^\circ C$). Αυτή η διαδικασία συχνά θυμίζει την παραγωγή ξυλοκάρβουνου, η οποία είναι ίσως η πιο αρχαία βιομηχανική τεχνολογία που αναπτύχθηκε από την ανθρωπότητα. Ωστόσο ξεχωρίζει από την παραγωγή ξυλοκάρβουνου και παρόμοιων υλικών, από το γεγονός ότι το biochar παράγεται με σκοπό να προστεθεί στο χώμα ως ένα μέσο που θα βελτιώσει την απόδοση του εδάφους, θα φιλτράρει και θα διατηρήσει τα θρεπτικά συστατικά από το νερό που διαπερνάει το έδαφος και θα προσφέρει αποθήκευση άνθρακα.

2.2 Πως παράγεται το biochar

Η ανθρακοποίηση της βιομάζας είναι η διαδικασία μετατροπής της πρώτης ύλης σε biochar διαμέσου μειωτικής θερμικής διεργασίας. Η διαδικασία περιλαμβάνει συνδυασμό χρόνου, παραγόντων θέρμανσης και πίεσης που μπορούν να ποικίλουν ανάλογα τον εξοπλισμό, την επεξεργασία και την πρώτη ύλη. Διάφορα προϊόντα παράγονται με τη μορφή αερίων ή ελαίων μαζί με το biochar. Αυτά τα προϊόντα μπορεί να είναι ανακτήσιμα για άλλη χρήση ή απλά μπορούν να καούν και να απελευθερωθούν ως θερμότητα. Επιπλέον το biochar μπορεί να παρασκευαστεί από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών βιομάζας.

2.3 Ιδιότητες του biochar

Η πυρόλυση είναι μια από τις πολλές τεχνολογίες που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα (Bridgwater, 2003). Αυτό που ξεχωρίζει την πυρόλυση από τους εναλλακτικούς τρόπους μετατροπής της βιομάζας σε ενέργεια είναι ότι η πυρόλυση παράγει ένα πλούσιο σε άνθρακα παραπροϊόν, το biochar (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Η φιλοσοφία της πυρόλυσης χαμηλής θερμοκρασίας. Τυπικά το 50% της βιομάζας μετατρέπεται σε biochar και μπορεί να επιστραφεί στο έδαφος.

Κάτω από συνθήκες απόλυτης απουσίας (ή πολύ μικρής παρουσίας) οξυγόνου, η βιομάζα θερμαίνεται σε θερμοκρασίες περίπου 400°C και 500°C (πυρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας), κάνοντας χρήση διαφόρων αντιδραστήρων. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, η βιομάζα υφίσταται ενδόθερμες διαδικασίες και απελευθερώνει ένα πλήθος αερίων στοιχείων μαζί με τη θερμότητα (Czernik and Bridgwater, 2004). Η θερμότητα και τα αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας, όπως ηλεκτρισμό, βιοέλαιο ή υδρογόνο για οικιακή χρήση ή για χρήση σε αυτοκίνητα. Επιπρόσθετα με την ενέργεια, διάφορα πολύτιμα παραπροϊόντα μπορούν να αποκτηθούν, όπως συντηρητικά ξύλου, αρωματικά τροφίμων, κόλλες ή ειδικές χημικές ενώσεις (Czernik and Bridgwater, 2004). Αργή και ταχεία πυρόλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Αντίθετα με την πυρόλυση, η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες (τυπικά πάνω από 700°C) σε συνθήκες ύπαρξης οξυγόνου με επίπεδα χαμηλότερα από τα στοιχειομετρικά απαιτούμενα για καύση. Η αεριοποίηση είναι λιγότερο συνιστώμενη, γιατί αποδίδει πολύ λιγότερη ποσότητα biochar, ακόμα και καθόλου. Το biochar είναι το κατάλοιπο της πυρόλυσης και χρησιμοποιείται για την προ-ξήρανση της πρώτης ύλης της βιομάζας ή πωλείται ως μπρικέτα κάρβουνου. Μια καινοτόμος προσέγγιση είναι να εξετάσουμε την αξία αυτού του παραπροϊόντος όταν προστίθεται στο χώμα. Δύο ιδιότητες του biochar το κάνουν πολύτιμο για αυτό το σκοπό:

(1) Υψηλή σταθερότητα κατά της αποσύνθεσης

(2) Η ικανότητά του να διατηρεί θρεπτικά συστατικά σε σύγκριση με άλλες μορφές οργανικής ύλης.

Τρία περιβαλλοντικά οφέλη προκύπτουν από αυτές τις ιδιότητες:

- Άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής
- Βελτίωση των εδαφών
- Μείωση περιβαλλοντικής ρύπανσης

2.3.1 Σταθερότητα

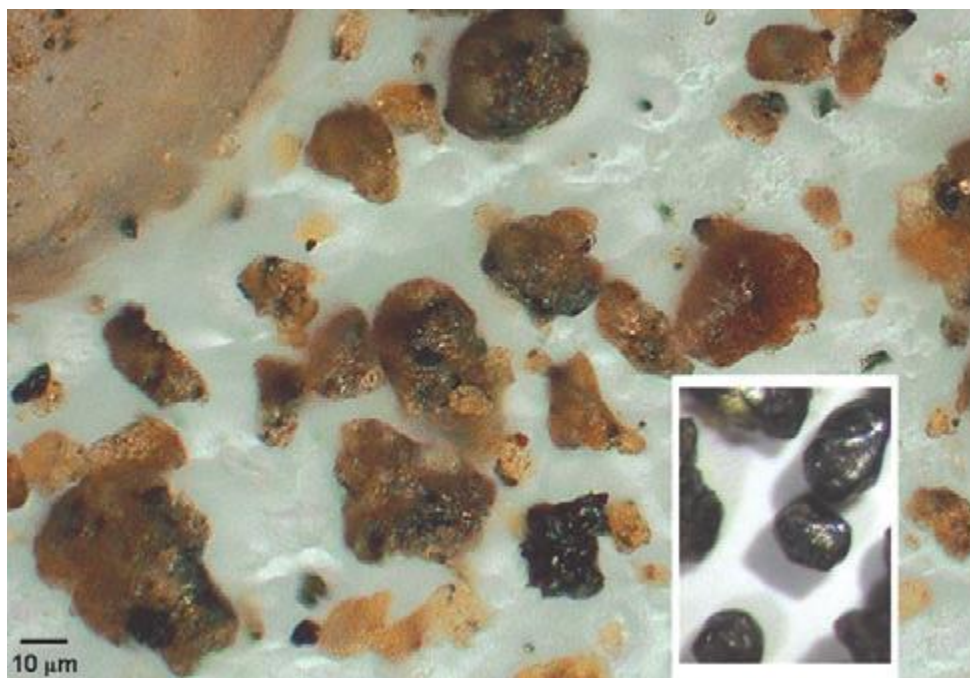
Το biochar έχει χρησιμοποιηθεί από πολύ παλιά για να προσδιοριστούν οι ηλικίες αρχαιολογικών ευρημάτων με τον προσδιορισμό της μείωσης του άνθρακα-14 (Arnold και Libby, 1951), καθώς το biochar και άλλοι πιο αρωματικοί μαύροι άνθρακες παραμένουν στο περιβάλλον πιο πολύ από άλλες μορφές οργανικού άνθρακα. Τέλεια διαχωρισμένο το biochar έμεινε ακόμα και σε εδάφη με υγρό τροπικό κλίμα, όπως του Αμαζονίου, για χιλιάδες χρόνια (Sombroek et al., 2003), αντιστεκόμενο στους γοργούς ρυθμούς ανοργανοποίησης, φαινόμενο συχνό στην οργανική ύλη σε αυτές τις περιοχές, διατηρώντας ένα ξεχωριστό μαύρο χρώμα. Αυτό το biochar είναι τυπικά μεγαλύτερο από κάθε άλλη μορφή άνθρακα στα εδάφη (Pessenda et al., 2001). Παρά το υψηλό επίπεδο αντίστασης ξέρουμε ότι το biochar θα μετατραπεί σε CO₂ αλλιώς η οργανική ύλη του χώματος θα κυριαρχούνταν από biochar που θα συσσωρεύονταν πάνω από τις γεωλογικές χρονικές κλίμακες (Goldberg, 1985). Πολύ λίγα είναι γνωστά για το χρόνο ημίσειας ζωής του biochar για δυο λόγους:

(1) Η αντίσταση του biochar εξαρτάται αρκετά από ένα πλήθος παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου του τύπου της βιομάζας που χρησιμοποιείται για πυρόλυση, τις συνθήκες παραγωγής, τις ιδιότητες του εδάφους και το κλίμα (Lehmann et al., 2006). Μερικά biochars μπορούν να αποσυντεθούν σχετικά γρήγορα στα εδάφη, ενώ άλλα επιμένουν για χιλιετίες, με αποτέλεσμα να χρειαζόμαστε περισσότερες πληροφορίες για τη συμπεριφορά τους στο έδαφος.

(2) Η ποσοτικοποίηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας απαιτεί μακροπρόθεσμες παρατηρήσεις που υπερβαίνουν τις εφικτές χρονικές περιόδους των παραδοσιακών πειραμάτων. Η ενδεχόμενη επέκταση από βραχυπρόθεσμη επώαση ή από πειράματα πεδίου παρεμποδίζεται από:

- Την ετερογενή χημική φύση του biochar. Το biochar αποτελείται όχι μόνο από αρωματικούς δακτυλίους που αντιστέκονται, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωτικές δομές άνθρακα (Schmidt and Noack, 2000). Το εύρος των μορφών άνθρακα μέσα σε ένα σωματίδιο biochar μπορεί να εξαρτάται από τις ιδιότητες άνθρακα της κυτταρικής δομής του φυτού, από τις συνθήκες απανθράκωσης και από τη διαδικασία σχηματισμού (είτε με υγροποίηση των πτητικών είτε με άμεση απανθράκωση των κυττάρων του φυτού). Η συνέπεια αυτής της ετερογένειας είναι ότι μερικά τμήματα του biochar μπορούν όντως να ανοργανοποιηθούν πολύ γρήγορα, αφού είναι σε αλειφατικές μορφές άνθρακα (Chen et al., 2006). Μια επέκταση από σχετικά εύκολα υγροποιούμενες μορφές άνθρακα σε όλο το biochar μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα.

- Τη σωματιδιακή μορφή του biochar (Εικόνα 2.2). Επειδή το biochar υπάρχει σε σωματιδιακή μορφή, θα πρέπει να ξεκινήσει στην επιφάνειά του βιολογική και μη βιολογική φθορά. Αυτή η επιφανειακή οξείδωση μπορεί να ξεκινήσει πολύ γρήγορα, π.χ. μέσα σε μερικούς μήνες (Cheng et al., 2006), αλλά περιορίζεται στις εξωτερικές περιοχές του σωματιδίου ακόμα και μετά από αρκετές εκατοντάδες χρόνια στα εδάφη (Lehmann et al., 2005b). Η ποσοτικοποίηση της αποσύνθεσης του φρέσκου biochar από βραχυπρόθεσμα πειράματα μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση μιας μακροπρόθεσμης φθοράς.



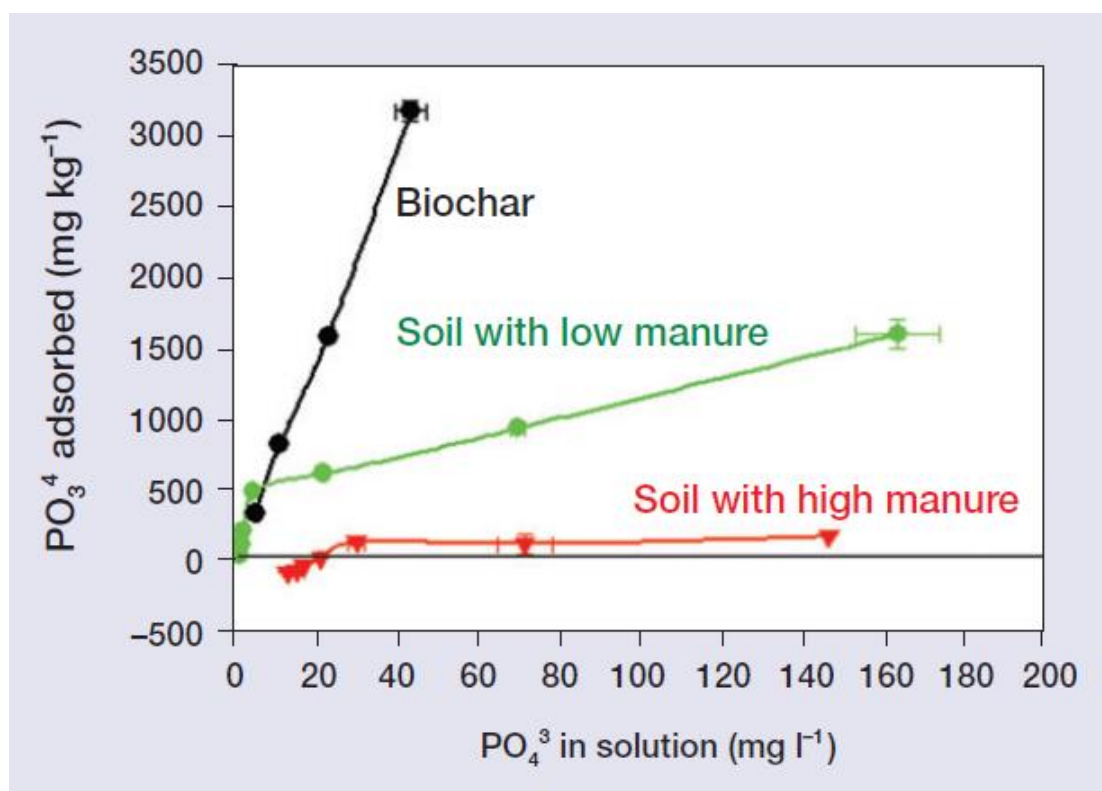
Εικόνα 2.2: Σωματίδια biochar από περιοχή του Αμαζονίου, μεγέθους αρκετών δεκάδων μm.

Η σωματιδιακή μορφή του biochar μπορεί να εξυπηρετεί ως ένας μηχανισμός προστασίας κατά της φθοράς του εσωτερικού του σωματιδίου του biochar δια μέσου υποδιαίρεσης. Το αν οι πόροι του biochar είναι προσβάσιμοι στους μικροοργανισμούς ή στα ένζυμά τους μένει να αποδειχθεί.

2.3.2 Συγκράτηση θρεπτικών συστατικών

Τα θρεπτικά συστατικά συγκρατούνται στο χώμα και παραμένουν διαθέσιμα στα φυτά κυρίως με την προσρόφηση στα ορυκτά της οργανικής ύλης. Καθώς είμαστε συνήθως ανήμποροι να αλλάξουμε την ορυκτολογία ενός δεδομένου εδάφους, μπορούμε να αλλάξουμε την ποσότητα της οργανικής του ύλης. Τυπικά η ικανότητα των εδαφών να συγκρατούν κατιόντα σε μια ανταλλάξιμη και διαθέσιμη για τα φυτά μορφή (cation exchange capacity [CEC]) αυξάνει σε ποσοστό ανάλογα με την ποσότητα οργανικής ύλης στο έδαφος, κάτι που ισχύει και για το biochar. Ωστόσο το biochar έχει μια ακόμα μεγαλύτερη ικανότητα σε σχέση με την υπόλοιπη οργανική ύλη στο έδαφος: να απορροφά

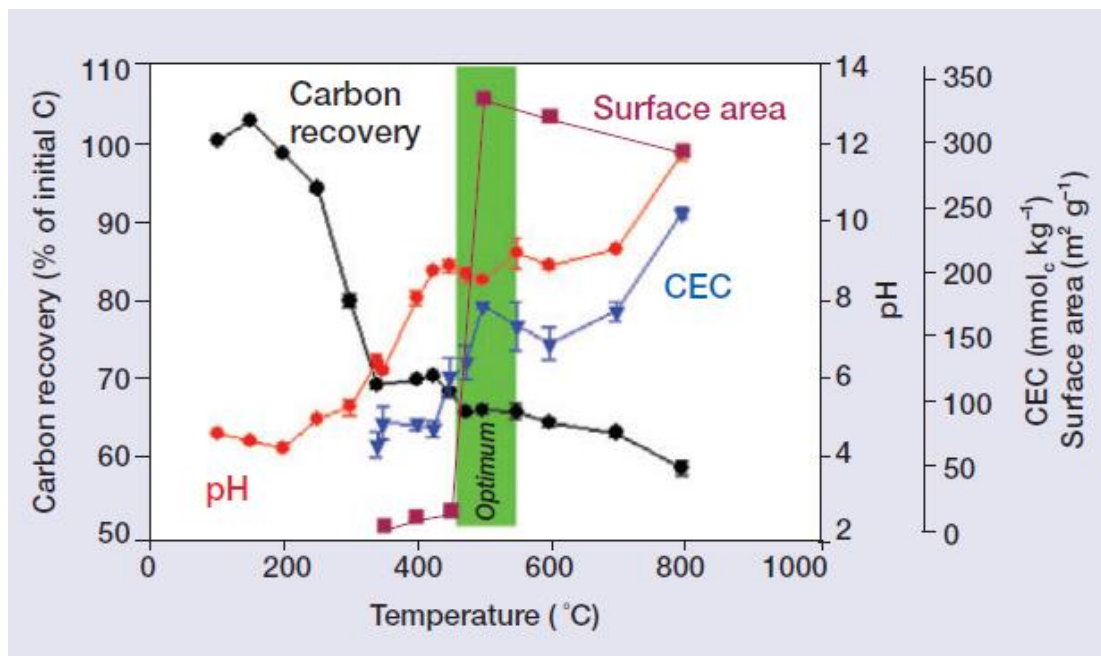
κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα (Sombroeketal.,1993), εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφάνειας, της μεγαλύτερης αρνητικά φορτισμένης περιοχής και της μεγαλύτερης πυκνότητας φόρτισης (Liangetal., 2006). Σε αντίθεση με άλλη οργανική ύλη, το biochar επίσης εμφανίζεται να μπορεί να προσροφά φώσφορο, αν και είναι ανιόν (Εικόνα 2.3).



I

Σχήμα2.1: Προσρόφηση φωσφόρου σε biochar (παραγόμενο από *Robinia pseudoacacia* L στους 350°C για 16 h; Chengetal., 2006) σε σύγκριση με έδαφος που έχει εμπλουτιστεί με κοπριά βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα (Lehmannetal.,2005a)

Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το biochar ως μια μοναδική ουσία, που συγκρατεί ανταλλάξιμα και άρα διαθέσιμα για τα φυτά θρεπτικά συστατικά στο έδαφος προσφέροντας τη δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσης της σοδιάς, μειώνοντας παράλληλα τη ρύπανση του περιβάλλοντος από τα θρεπτικά συστατικά. Σε πολύ μικρά pH υπάρχει πολύ μικρή ή και καθόλου δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων της οργανικής ύλης του εδάφους, αλλά αυτή αυξάνει σε υψηλότερα pH. Το biochar δεν αποτελεί εξαίρεση, αλλά το σημείο στο οποίο το CEC του biochar είναι μηδέν (point of zero net charge [PZNC]) εξαρτάται από τη θερμοκρασία, στην οποία παράγεται το biochar, το πιθανό CEC (σε pH 7) αυξάνει με τη θερμοκρασία (Εικόνα 2.2).Επίσης το pH και η επιφάνεια του φρέσκου biochar φαίνεται να αυξάνουν με τη θερμοκρασία παρασκευής, ενώ η απόδοση του άνθρακα μειώνεται.



Σχήμα2.2:Οι ιδιότητες του biochar εξαρτώνται από τη διαδικασία παρασκευής. Η θερμοκρασία επηρεάζει την ανάκτηση του άνθρακα, την ανταλλαγή των κατιόντων (CEC σε pH 7), pH και την επιφάνεια (Lehmann, 2007).

Οι επιδράσεις του biochar στις βιολογικές διεργασίες (Lehmann and Rondon, 2006) δεν έχουν εξεταστεί πλήρως, αλλά θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε σημαντικά ευρήματα. Για παράδειγμα, η βιολογική καθήλωση του ατμοσφαιρικού αζώτου από τα κοινά φασόλια βρέθηκε ότι ενισχύεται από την προσθήκη biochar σε ένα υψηλά αποσαθρωμένο έδαφος σαβάνας, κυρίως μέσω του μηχανισμού της υψηλότερης διαθεσιμότητας μικροθρεπτικών ουσιών (Rondon et al., 2007). Οι υψηλότεροι ρυθμοί βακτηριακής ανάπτυξης με το biochar εξηγούνται από την καλύτερη προσκόλληση και πιθανόν τη φυσική προστασία των μικροοργανισμών εντός της δομής των πόρων (Pietikainen et al., 2000). Μια μεγαλύτερη επιφάνεια (Liang et al., 2006) είναι πιθανόν να οδηγήσει σε καλύτερη ικανότητα συγκράτησης νερού.

2.4 Περιβαλλοντικά οφέλη

2.4.1 Άμβλυνση κλιματικής αλλαγής

Η πιο άμεση επίδραση του συνδυασμού πυρόλυσης και εφαρμογής biochar στο έδαφος είναι η συνολική απομάκρυνση CO₂ από την ατμόσφαιρα. Το CO₂ αφομοιώνεται από τα φυτά διαμέσου φωτοσύνθεσης, τα οποία στη συνέχεια πυρολύονται αποδίδοντας ενέργεια από τα παραγόμενα αέρια, ενώ το κατάλοιπο του biochar συγκρατείται και εν συνεχεία αποθηκεύεται στο έδαφος. Αν καινούργιο CO₂ αφομοιωθεί από τα φυτά, η ταφή του biochar σημαίνει συνολική μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Το ποσοστό του άνθρακα που συγκρατείται κατά την πυρόλυση ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης και

με το είδος της πρώτης ύλης (Lehmannetal., 2006; Σχήμα 2.2). Μέσα στο εύρος των θερμοκρασιών που είναι κατάλληλες για παραγωγή ενέργειας διαμέσου της πυρόλυσης, οι επιδράσεις της θερμοκρασίας είναι αμελητέες (Σχήμα 2.2) σε σχέση με τις επιδράσεις των διάφορων τύπων πρώτης ύλης που αλλάζουν την ανάκτηση του αρχικού άνθρακα από 39 έως και 64% (Lehmannetal., 2003; 2006). Ο λόγος που αυτή η ανάκτηση είναι υψηλή είναι ότι η συγκέντρωση άνθρακα αυξάνει από το αρχικό ξύλο (45% άνθρακα) στο biochar (85% άνθρακα; στους 700°C στο Σχήμα 2.2).

Το biochar δεν είναι αδρανές και τελικά θα αποσυντεθεί και θα απελευθερώσει CO₂. Ωστόσο η χρονική περίοδος που αυτό θα γίνει είναι πολύ μακρά σε σύγκριση με άλλες οργανικές μορφές άνθρακα στο έδαφος και σε μη πυρολυμένα οργανικά πρόσθετα (Badlockκαι Smernik, 2002). Το συνολικό ποσό άνθρακα που μπορεί να αποθηκευτεί δεν περιορίζεται από τις ιδιότητες του εδάφους, όπως η περιεκτικότητα σε άργιλο και η ορυκτολογία όπως βρίσκεται τυπικά για άλλου είδους οργανική ύλη.

Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι η βιοενέργεια του biochar δεν οδηγεί μόνο στην ακινητοποίηση του CO₂, αλλά η παρουσία του biochar στο έδαφος μπορεί να μειώσει τις εκπομπές δύο ακόμα πιο δυνατών αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου: τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και το μεθάνιο. Στα πειράματα του θερμοκηπίου, οι εκπομπές NO_x μειώθηκαν κατά 80% και οι εκπομπές μεθανίου εξαλείφθηκαν εντελώς με προσθήκη 20gkg⁻¹biocharσε κτηνοτροφική έκταση με γρασίδι (Rondonetal., 2005). Ένας πιθανός μηχανισμός για τη μείωση του μεθανίου και των εκπομπών NO_xείναι η χαμηλότερη νιτροποίηση, πιθανόν λόγω χαμηλότερης ανοργανοποίησης, αποτέλεσμα του υψηλότερου λόγου C:Nή της χαμηλότερης ποιότητας άνθρακα. Ωστόσο στα εδάφη των δασών οι προσθήκες biochar βρέθηκαν πρόσφατα να αυξάνουν την ανοργανοποίηση αζώτου εξαιτίας της προσρόφησης και της συνεπακόλουθης αδρανοποίησης των δευτερευουσών ενώσεων των φυτών, που υπό φυσιολογικές συνθήκες θα μείωναν τη δραστηριότητα των μικροβίων (DeLucaetal., 2006). Οι επιδράσεις του biochar στον κύκλο αζώτου στο έδαφος και στις σχετικές εκπομπές αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου σίγουρα απαιτούν περισσότερη προσοχή.

Υψηλές δαπάνες άνθρακα σχετίζονται με την παραγωγή βιομάζας από γη, τη μεταφορά στο φυτό, την πυρόλυση και την εφαρμογή στη γη (η τελευταία είναι πολύ λιγότερο δαπανηρή για το biochar από ό,τι για τη βιομάζα, εξαιτίας του ότι το biochar είναι περίπου το 60% της βιομάζας). Λαμβάνοντας υπόψη όλες αυτές τις δαπάνες διαπιστώνουμε ότι το ενεργειακό ισοζύγιο για διάφορες πρώτες ύλες όπως το καλαμπόκι ή το switchgrass είναι εξαιρετικά ευνοϊκό με περίπου 3-9kgCαπόδοση ενέργειας για κάθε kgCενέργειας που επενδύεται, ακόμα και με τη χρήση του biochar ως δεξαμενή άνθρακα και όχι ως ενεργειακή πηγή (Gaunt and Lehmann unpublished data, όπως αναφέρεται στο Lehmann.,2007).Συγκρίσιμη αναλογία για την αιθανόλη είναι περίπου 0.7-2.2 kgC (kgC)⁻¹ (PimentelandPatzek, 2005; Metzger, 2006) και για την καιγόμενη βιομάζα 10-13 kg (kgC)⁻¹ (KeoleianandVolk, 2005), με τον περιορισμό ότι η τελευταία παράγει μόνο θερμότητα, όχι υγρό καύσιμο. Αυτό σημαίνει ότι η πυρόλυση παράγει 3-9 φορές παραπάνω ενέργεια από αυτή που ξοδεύεται για την παραγωγή ενέργειας. Την ίδια στιγμή περίπου ο μισός άνθρακας απομονώνεται στο έδαφος. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να οδηγήσει σε συνολική

απομάκρυνση CO₂ από την ατμόσφαιρα με παράλληλη παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας. Αυτά τα νούμερα πρέπει να τεκμηριωθούν με τη χρήση ευρύτερων σεναρίων, συμπεριλαμβανομένης και της ακριβούς χρήσης της βιοενέργειας, για παράδειγμα μεταφορά για οικιακή χρήση, και με περισσότερα στοιχεία για την εξοικονόμηση λιπασμάτων, τη σταθερότητα του biochar και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

2.4.2 Βελτίωση του εδάφους

Κάθε παραγωγή βιοενέργειας οδηγεί σε μέγιστη απομάκρυνση βιομάζας από τη γη. Αυτή η υψηλά εξαγωγική διαδικασία οδηγεί σε ευρεία υποβάθμιση του εδάφους με αρνητικές συνέπειες στην παραγωγικότητα του εδάφους, του περιβάλλοντος και φυσικά σε ρύπανση εκτός πεδίου. Η πυρόλυση μαζί με την επιστροφή οργανικής ύλης μέσω εφαρμογών biochar, καταρρίπτει αυτό το δίλημμα, γιατί περίπου ο μισός από τον αρχικό άνθρακα μπορεί να επιστραφεί. Επιπλέον το biochar είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό στο να αποκαθιστά τη γονιμότητα του εδάφους. Πολλές έρευνες έχουν παρουσιάσει στοιχεία για τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους από το biochar (Glaseretal.,2002;Lehmann and Rondon,2006). Η εκπληκτική διατήρηση του biochar δίνει τη δυνατότητα να επεκτείνουμε την εφαρμογή του και πέρα από την περιοχή από όπου η βιομάζα συλλέχτηκε για την παραγωγή βιοενέργειας. Όταν εφαρμοστεί σε μια συγκεκριμένη περιοχή, δεν χρειάζεται να γίνουν προσθήκες ετησίως παραδειγματιζόμενοι από την υψηλή παραγωγικότητα των μαύρων γαιών του Αμαζονίου για αρκετές εκατοντάδες έως και χιλιάδες χρόνια και από τα κατάλοιπα της ιστορικής παραγωγής ξυλοκάρβουνου (Glaseretal.,2000; LehmannandRondon.,2006). Αυτό επιτρέπει την εφαρμογή σε περιοχές που δεν έγινε συγκομιδή για παραγωγή βιοενέργειας, αλλά θα ωφελούνταν από την αυξημένη παραγωγικότητα του εδάφους ή θα μείωνε τη ρύπανση από αγροχημικά.

2.4.3 Μείωση ρύπανσης υδροφόρου ορίζοντα

Όταν εφαρμόζεται στο έδαφος, το biochar μπορεί να μειώσει τη ρύπανση εκτός πεδίου με δύο τρόπους: πρώτα, συγκρατώντας στο έδαφος θρεπτικές ουσίες, όπως το άζωτο και τον φώσφορο, και μειώνοντας το ποσό των θρεπτικών ουσιών στο χώμα που διαρρέουν στον υδροφόρο ορίζοντα ή απορρέουν στα επιφανειακά νερά. Δεύτερον, το biochar θα μείωνε τη ρύπανση βελτιώνοντας τη συγκράτηση θρεπτικών ουσιών στο επιφανειακό έδαφος, με αποτέλεσμα να μειωθεί η ποσότητα λιπάσματος που απαιτείται για να βελτιωθεί η σοδιά. Μειωμένη διήθηση έχει εμφανιστεί σε μελέτες του φαινομένου του θερμοκηπίου (Lehmannetal., 2003) και είναι αναμενόμενες λόγω προσρόφησης.

Μια σημαντική μείωση στην κινητικότητα του φωσφόρου από κοπριές ζώων μπορεί να είναι εφικτή με την άμεση πυρόλυση των κοπριών (Heetal.,2000). Αυτό όχι μόνο θα μείωνε τον όγκο και το βάρος των κοπριών που θα χρειάζονταν να αποτεθούν, αλλά πιθανόν θα μπορούσε ακόμα να μετατρέψει τον ανόργανο φώσφορο που περιέχεται στην κοπριά σε προσροφημένο φώσφορο στο biochar.

2.4.4 Μειώνει τους ρύπους της ατμόσφαιρας

Η πυρόλυση δείχνει να προσφέρει επιπλέον ευκαιρίες στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου κυρίως μέσω της ικανότητας του biochar να μειώνει το CO₂, τα οξείδια του αζώτου και το διοξείδιο του θείου από τα καυσαέρια (Dayetal., 2005). Το CO₂ κατακρημνίζεται στις επιφάνειες του biochar διαμέσου μιας εξωθερμικής διαδικασίας (Leeetal.,2003).Μια τέτοια διαδικασία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τις συνολικές εκπομπές από τα ορυκτά καύσιμα, για παράδειγμα σε συνδυασμό με την καύση κάρβουνου. Παράλληλα το κατακρήμνισμα δημιουργεί ένα υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο biochar που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αντί για αζωτούχο λίπασμα (Dayetal.,2005).

2.4.5 Συγκράτηση βαρέων μετάλλων

Τέλος το biochar έχει την ικανότητα να αποκαθιστά και να εξυγιαίνει ρυπασμένα εδάφη, καθώς μπορεί να απορροφά οργανικές και ανόργανες ρυπαντικές ουσίες (Beesleyetal., 2011). Η ικανότητα του biochar να απορροφά βαρέα μέταλλα αποδίδεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες άνθρακα και στα κατιόντα των μετάλλων, καθώς και στην ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα στα επιφανειακά πρωτόνια και τα μεταλλικά κατιόντα. Επίσης, η παρουσία μεταλλικών ακαθαρσιών (π.χ. τέφρα και μεταλλικών οξειδίων), οξειδωτικών ομάδων οξυγόνου (π.χ. καρβοξυλικών και lactonic) και βασικών ομάδων αζώτου θα μπορούσαν να ενισχύσουν επιπλέον την ικανότητα προσρόφησης των ανθρακωδών υλικών (Machidaetal., 2006).

Η χρησιμοποίηση του biochar ως ένα φτηνό προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από το νερό και τα ρυπασμένα εδάφη έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές. Η πλειοψηφία των μελετών επικεντρώνονται στην ακινητοποίηση των μεταλλικών κατιόντων, όπως Pb, Cu, Ni και Cd (Regmietal., 2012; Uchiniyaetal., 2010; LiuanZhang, 2009; Inyangetal., 2012; Jiangetal., 2012; Parketal., 2011), ενώ λίγη έρευνα είναι διαθέσιμη για την αφαίρεση As(V) και Cr(VI) με χρήση biochar. Για παράδειγμα οι Mohahetal. (2007) μελέτησαν την αφαίρεση As(III) από το νερό με χρήση biochar προέλευσης από βιομάζα ξυλείας, δείχνοντας ότι ο φλοιός οξιάς έχει μία ιδιαίτερη ικανότητα προσρόφησης του As(III), ενώ οι Beesleyetal. (2011) και οι Gomezetal. (2011) ασχολήθηκαν με την ακινητοποίηση του As σε μολυσμένα εδάφη από περισσότερα μέταλλα. Επιπλέον, οι Shenetal. (2012), Dongetal. (2011) και οι Mohanetal. (2011) μελέτησαν τη χρήση biochar για την προσρόφηση Cr(VI) στο νερό και βρήκαν ότι το biochar μπορεί να προσροφά χρώμιο, ενώ η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν σε μερικές περιπτώσεις 123mg/g.

3. Βαρέα μέταλλα

3.1 Εισαγωγή

Ο όρος βαρέα μέταλλα έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες για την αναφορά σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με ρύπανση και δυνητική τοξικότητα. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «βαρέα μέταλλα», χρησιμοποιείται ευρέως ως γενικός όρος με πολλούς διαφορετικούς ορισμούς, όπως η ομάδα μετάλλων που η πυκνότητά τους είναι πάνω από 4 ή 5 ή 6 g/cm³ ή το ειδικό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από 4 ή 5. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα ακόλουθα μέταλλα: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb) και ψευδάργυρος (Zn).

Κυρίως τέσσερα στοιχεία, ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As) (παρότι μη αустηρά μέταλλο) είναι αυτά που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους και ανίχνευσής τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους. Κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν έχει διεισδύσει μέχρι σήμερα στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε να αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις, το κάθε ένα έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια.

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, τα ιζήματα, τα προϊόντα και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η υπερβολική, ασυνήθιστη συκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε ιδιαίτερα μέσα οδηγεί σε ρύπανση. Τα μέταλλα - σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις - δεν αποδομούνται, και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες[Ecosystems Database Observatory,2014].

3.2 Πηγές βαρέων μετάλλων

3.2.1 Μη σημειακές

Οι μη σημειακές πηγές βαρέων μετάλλων διακρίνονται σε:

- Φυσικές
- Ανθρωπογενείς

Φυσικές: Φυσικές διεργασίες, όπως η αποσάθρωση και η διάβρωση των πετρωμάτων και του εδάφους απελευθερώνουν συχνά τα βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα και

στον αέρα. Άλλες μη σημειακές συνεισφορές προέρχονται από τη σήψη των φυτών και τα κατάλοιπα των ζώων, την ατμοσφαιρική εναπόθεση των αερομεταφερόμενων μορίων από την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τη διάβρωση που προκαλεί ο αέρας, τον καπνό της δασικής πυρκαγιάς, τα εκκρίματα των φυτών κλπ. Λόγω των φυσικών πηγών, τα φυσικά επιφανειακά νερά περιέχουν πάντοτε ίχνη μετάλλων.

Ανθρωπογενείς: Οι επιφανειακές απορροές από μεταλλεία και μεταλλευτικές δραστηριότητες έχουν συνήθως χαμηλό pH και περιέχουν υψηλά επίπεδα μετάλλων, όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο. Η καύση των φυσικών καυσίμων ρυπαίνει την ατμόσφαιρα με σύμπλοκα μετάλλων που στη συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια του εδάφους. Οι απορροές με τα νερά των βροχών σε αστικές περιοχές περιέχουν συχνά μέταλλα από τους δρόμους και την ατμοσφαιρική σκόνη. Οι γεωργικές δραστηριότητες με τη χρήση λιπασμάτων υψηλών συγκεντρώσεων σε μέταλλα, φυτοφαρμάκων, ξηρών ουσιών, συντηρητικών μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση των συγκεντρώσεων σε υδάτινα οικοσυστήματα μέσω της απορροής.

3.2.2 Σημειακές

Ανθρωπογενείς: Στα απόβλητα των αποχετεύσεων περιέχονται μέταλλα από μεταβολικά απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα. Βιομηχανικά απόβλητα και λάσπη αποβλήτων από πολλούς τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας που σχετίζονται με τη χρήση μετάλλων (μεταλλουργίας και κατασκευής μεταλλικών αντικειμένων, ηλεκτρονικών, χρωμάτων και χρωστικών, υφασμάτων, χάρτου κλπ.) αυξάνουν το φορτίο των μετάλλων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Αγροτικά απόβλητα, όπως τα απορρίμματα χοίρων και πουλερικών, οι κοπριές και τα λύματα, αλλά και η αποτέφρωση αστικών και μη αποβλήτων (διαρροές, ατμοσφαιρική καθίζηση, διάβρωση των αποβλήτων) οδηγούν στη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με βαρέα μέταλλα.

Τα βαρέα μέταλλα στα επιφανειακά νερά μπορούν να βρεθούν είτε ως διαλυμένα ή ως δεσμευμένα σε μικροσωματίδια υδροξειδίων, οξειδίων κλπ. Η διαλυτή φάση είναι συνήθως ως ιόντα και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Η δυναμική τους συμπεριφορά στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από τη σύνθεση των ιζημάτων και της χημείας του νερού. Ίζημα αποτελούμενο από λεπτή άμμο και λάσπη, γενικά περιέχει υψηλά επίπεδα προσροφημένων μετάλλων, ενώ η παρουσία χουμικών οξέων, οργανο-αργίλων και οργανο-οξειδίων είναι περιοριστική ως προς τη διαλυτή διαθεσιμότητά τους. Η χημεία του νερού καθορίζει το ποσοστό προσρόφησης και εκρόφησης των μετάλλων από και προς το ίζημα. Η προσρόφηση αφαιρεί το μέταλλο από την υδάτινη στήλη και αποθηκεύει το μέταλλο στο υπόστρωμα. Η εκρόφηση επιστρέφει το μέταλλο στην υδάτινη στήλη, όπου η επανακυκλοφορία και η βιοαφομοίωση μπορούν να πραγματοποιηθούν. Τα μέταλλα μπορούν να εκροφηθούν από το ίζημα εάν το νερό εμφανίσει συνθήκες αύξησης της αλατότητας, μείωσης της οξειδοαναγωγικής ικανότητας ή μείωσης του pH.

Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα, ενώ στον Πίνακα 3.2 οι βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον.

Πίνακας 3.1. Όρια τοξικότητας μετάλλων στη θάλασσα [Ενωση Ελλήνων Χημικών ,2007]

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα	Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	1.35×10^3	Cu	0.003
Ca	400	U	0.003
K	380	Mn	0.002
Sr	8.10	Co	2.7×10^{-4}
Li	0.18	Cd	1.1×10^{-4}
Al	0.01	Cr	5×10^{-5}
Fe	0.01	Hg	3×10^{-5}
Zn	0.01	Pb	3×10^{-5}
Ni	0.0054		

Πίνακας 3.2. Βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υδράργυρος: οργανικός	Βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανο, εντομοκτόνα
Υδράργυρος: ανόργανος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί /χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

3.3 Χρώμιο

3.3.1 Γενικά

Το χρώμιο συναντάται στη φύση σε τρεις σταθερές μορφές: το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1988):

- Το Cr(0) είναι στερεό και έχει χρώμα γκρί (του ατσαλιού), ενώ παρουσιάζει μεγάλο σημείο τήξης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή ατσαλιού και άλλων κραμάτων.
- Το Cr(III) είναι η μορφή που συναντάται ευρύτερα στο περιβάλλον και είναι η σταθερότερη από τις άλλες δύο. Είναι απαραίτητη για την ανθρώπινη υγεία γιατί συμβάλλει, μαζί με την ινσουλίνη, στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα.
- Το Cr(VI) είναι η σημαντικότερη εμπορική μορφή λόγω των χημικών ιδιοτήτων του. Μετατρέπεται γρήγορα από οργανική ύλη σε Cr(III), έτσι ώστε οι σημαντικές ποσότητες Cr(VI) που ανιχνεύονται να είναι συνήθως αποτέλεσμα εκλύσεων από ανθρώπινες δραστηριότητες.

3.3.2 Ρύπανση από χρώμιο

Στον αέρα τα επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου αυξάνονται λόγω των εκπομπών της καύσης άνθρακα και πετρελαίου. Το εξασθενές χρωμίο αυξάνεται από τη χημική βιομηχανία, την οξυγονοκόλληση ανοξείδωτου χάλυβα και τη χρήση μιγμάτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Επίσης αέρια ρύπανση εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται από τις διεργασίες γαλβανισμού [Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1988].

Στο νερό ρύπανση από τρισθενές και εξασθενές χρώμιο είναι πιθανό να υπάρξει από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργία καθώς και από βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων. Τα διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων μπορεί να αυξήσουν τα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου τόσο σε επιφανειακά, όσο και σε υπόγεια ύδατα [Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007].

Τέλος, η εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο στο έδαφος προκαλούν σε αυτό ρύπανση από τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Αυτό συμβαίνει και από την εναπόθεση τέφρας που προέρχεται από την καύση γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007].

3.3.3 Επικινδυνότητα Cr(VI) εξασθενούς χρωμίου και επεξεργασία του

Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται η κύρια αιτία εμφάνισης καρκίνου σε εργαζομένους, οι οποίοι ήταν εκτεθειμένοι σε υψηλά ποσοστά χρωμίου στο περιβάλλον εργασίας τους. Το εξασθενές χρώμιο έχει επίσης συνδεθεί με θανάτους, σκελετικές δυσμορφίες και μειωμένη ανάπτυξη νεογνών ζώων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα [Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1988].

Επομένως, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) παρουσιάζει μεγάλη τοξικότητα. Τα απόβλητα που το περιέχουν πρέπει απαραίτητως πριν από τη διάθεση τους στο περιβάλλον να υφίστανται κατεργασία μετροπής του εξασθενούς χρωμίου σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξείδιο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου [Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007]. Με βάση την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της 3ης/11/1998 το όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό καθορίζεται στα 50 μg/l.

3.4 Αρσενικό

3.4.1 Γενικά

Αποτελεί ίσως το πιο τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο και σε μεγάλες ποσότητες είναι πολύ επικίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Στα νερά υπάρχει σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0.5-2.0 μg/L με 0.62 μg/L μέση τιμή παγκοσμίως) λόγω της αποσάθρωσης των πετρωμάτων και του εδάφους με μεταλλεύματα φωσφορικών αλάτων. Οι οδηγίες της EPA (Environmental Protection Agency) αλλά και της Οδηγίας 98/83/EK του Συμβουλίου της 3ης/11/1998 ορίζουν ένα όριο 10 μg/l για την συγκέντρωση του Αρσενικού στο πόσιμο νερό.

3.4.2 Ρύπανση από αρσενικό

Ανθρωπογενείς πηγές μπορούν συμβάλλουν στην ιδιαίτερη μόλυνση του περιβάλλοντος με αρσενικό λόγω των χρήσεών του όπως: χρωστικές ουσίες, φαρμακευτικά είδη, φυτοφάρμακα, συντηρητικά ξύλου, πρόσθετες ουσίες τροφών πουλερικών και χοίρων, καύση των φυσικών καυσίμων, απορρυπαντικά, μεταλλεία, κράματα μολύβδου για τις σφαίρες και τα μπαρουτόβολα. Στα φυσικά νερά, εμφανίζονται κυρίως οι μορφές, As(V), As(III) και μεθυλιωμένο As. Σχηματίζει ποικίλες ανόργανες και οργανικές ενώσεις διαφορετικής τοξικότητας στους υδρόβιους οργανισμούς.

3.4.3 Επικινδυνότητα αρσενικού As(V) και επεξεργασία του

Η τοξικολογική σημασία του αρσενικού συνδέεται με την ομοιότητά του με το φώσφορο. Αυτό επιφέρει το σπάσιμο των μεταβολικών αλυσίδων από το αρσενικό. Η απορρόφηση

του αρσενικού μπορεί να επιφέρει εμετούς, διάρροιες και καρδιακές ανωμαλίες. Η οξεία δηλητηρίαση από αρσενικό μπορεί να προκύψει από την απορρόφηση περισσότερου από περίπου 100 mg του στοιχείου. Η χρόνια δηλητηρίαση εμφανίζεται με την απορρόφηση μικρών ποσών αρσενικού σε μεγάλο χρονικό διάστημα. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι το στοιχείο είναι καρκινογόνο. Το μεγαλύτερο επιτρεπτό όριο του αρσενικού στο νερό πόσης είναι 10 $\mu\text{g/L}$ [Ecosystems Database Observatory ,2014].

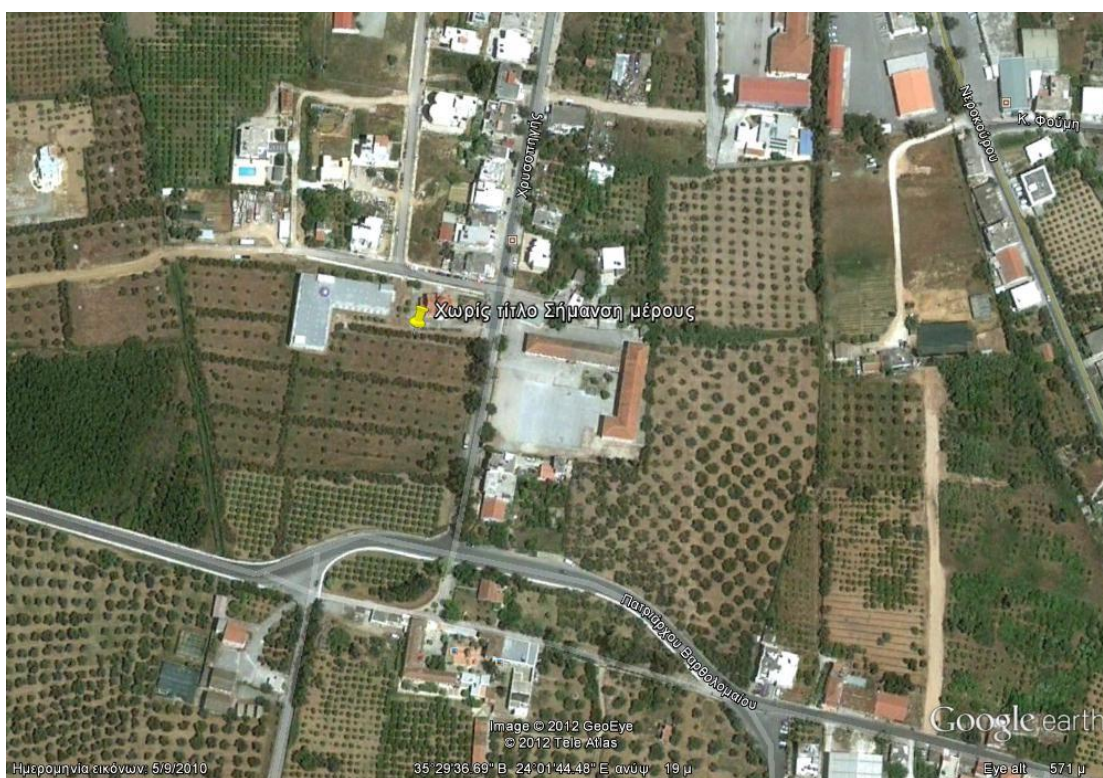
4. Πειραματικό μέρος

4.1 Υλικά – Προέλευση και επεξεργασία

4.1.1 Δείγμα εδάφους

Το δείγμα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για την ετοιμασία των στηλών ελήφθη από τον προαύλιο χώρο του μοναστηριού στην περιοχή της Χρυσοπηγής. Συγκεκριμένα το δείγμα ελήφθη από τη ζώνη 0 έως 15cm.

Μετά τη δειγματοληψία το έδαφος υπέστη επεξεργασία που περιελάμβανε ξήρανση στον ήλιο για δύο ημέρες και κοσκίνιση με κόσκινο 2mm.



Εικόνα 4.1: Σημείο δειγματοληψίας στον προαύλιο χώρο του μοναστηριού στην περιοχή της Χρυσοπηγής.

4.1.2 Λυματολάσπη

Η λυματολάσπη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προήλθε από τις ταινιοφιλτρόπρεσες της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της πόλης των Χανίων.

Το υλικό υπέστη ξήρανση σε φούρνο ξήρανσης στους 103°C για 24h και εν συνεχεία άλεσμα σε μαχαιρόμυλο Pulverisette 19 της Fritsch, ώστε να έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 500μm. Το τελικό προϊόν φυλάχτηκε σε γυάλινο δοχείο.

4.1.3 Οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων

Το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία προήλθε από τη μονάδα ανάκτησης υλικών (μονάδα μηχανικής διαλογής) της ΔΕΔΙΣΑ στο Ακρωτήριο Χανίων.

Το υλικό υπέστη ξήρανση στους 103°C και εν συνεχεία επεξεργασία σε blender. Τέλος ακολούθησε άλεσμα σε μαχαιρόμυλο Pulverisette 19 της Fritsch, ώστε να έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 500μm. Το τελικό προϊόν φυλάχτηκε σε γυάλινο δοχείο.

4.1.4 Φλοιοί Ρυζιού

Τα υπολείμματα φλοιών ρυζιού παρελήφθησαν από βιομηχανία (ρυζόμυλο) στην περιοχή Θεσσαλονίκης. Το υλικό υπέστη ξήρανση στους 103°C και άλεσμα σε μαχαιρόμυλο Pulverisette 19 της Fritsch, ώστε να έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 500μm. Το τελικό προϊόν φυλάχτηκε σε γυάλινο δοχείο.

4.1.5 Biochars

Στην παρούσα εργασία παρήχθησαν τρεις κατηγορίες biochars μέσω πυρόλυσης των πρώτων υλών που αναφέρθηκαν παραπάνω (Λυματολάσπη, Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων, Φλοιοί ρυζιού).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια και στις τρεις περιπτώσεις.

Η πυρόλυση έλαβε χώρα σε φούρνο LinnHighTherm στους 300°C. Για να επιτύχουμε συνθήκες απουσίας οξυγόνου κατά τη διαδικασία χρειάστηκε να χορηγήσουμε άζωτο στο σύστημα με ρυθμό 200mL/min. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ρυθμίστηκε στους 17°C/min. Ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο ήταν 1h. Ο χρόνος πυρόλυσης αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που παραμένει το δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία (300°C). Το τελικό προϊόν ομογενοποιήθηκε με γουδί και αποθηκεύτηκε αεροστεγώς σε πλαστικά δοχεία.



Εικόνα 4.2: Η διάταξη του φούρνου πυρόλυσης στο εργαστήριο με αέριο N_2

4.2 Χαρακτηρισμός Υλικών

4.2.1 Επιμέρους ιδιότητες

- Δείγμα εδάφους

Ο χαρακτηρισμός του εδαφικού δείγματος περιελάμβανε προσδιορισμό της ορυκτολογικής κατάστασης και των φυσικών ιδιοτήτων. Ο χαρακτηρισμός αυτός έχει ήδη πραγματοποιηθεί στα πλαίσια παλαιότερης διδακτορικής διατριβής [Απόστολος Γιαννής, 2008].

Επιπλέον στα πλαίσια της παρούσης εργασίας έγινε προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων που ξεπλένονται από το έδαφος. Δείγμα εδάφους τοποθετήθηκε σε στήλη όπου έγινε διαβροχή για 10 ημέρες με ρυθμό διαβροχής 0,15 ml/min. Έγινε δειγματοληψία ανά 24h και τα στερεά δείγματα αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος που δύναται να εκπλυθεί (Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, As κλπ.). Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση του οργάνου ICP-MS 7500cx, αφού πρώτα τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα με τη βοήθεια της υγρής χώνευσης με μικροκύματα (Multiwave 3000, Anton Paar), προκειμένου να παραληφθούν σε διαλυτή μορφή τα προς ανάλυση στοιχεία

- Πρώτες ύλες για την παρασκευή των biochars.

Ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών για την παρασκευή του εκάστοτε biochar περιελάμβανε τον προσδιορισμό πτητικής ύλης, τέφρας, οργανικού υλικού, υγρασίας και σύνθεσης ανόργανων συστατικών με την μέθοδο XRF.

4.2.2 Περιγραφή μεθόδων

- Προσδιορισμός υγρασίας

Βασιζόμενοι στο ASTM D2216-98, η περιεκτικότητα του υλικού σε υγρασία καθορίστηκε με την ξήρανσή του σε φούρνο στους 110°C μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος.

- *Τέφρα*

Για να καθορίσουμε την περιεκτικότητα σε τέφρα 2g του ξηρού δείγματος τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένη κεραμική κάψα. Το δείγμα και η κάψα ζυγίστηκαν μαζί και εν συνεχεία θερμάνθηκαν σε κλίβανο στους 600°C. Μετά από ψύξη σε ξηραντήρα η κάψα και η τέφρα ζυγίστηκαν. Η θέρμανση επαναλήφθηκε για διαστήματα 30 min έως ότου αποκτηθεί σταθερό βάρος. Το ποσοστό τέφρας καθορίστηκε ως εξής:

$$\text{Total ash (\%)} = (W_2 - W_c / W_1 - W_c) \times 100$$

Όπου W_c είναι το βάρος της κάψας, W_1 το βάρος του δείγματος και της κάψας και W_2 το βάρος της τέφρας και της κάψας.

- *Πτητικά*

Η περιεκτικότητα σε πτητικά καθορίστηκε σύμφωνα με τις Standard Methods (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Ένα ξηρό δείγμα τοποθετήθηκε σε προζυγισμένη κάψα και θερμάνθηκε σε κλίβανο στους 500±50°C για 1h. Στη συνέχεια ψύχθηκε σε ξηραντήρα και ζυγίστηκε. Η θέρμανση επαναλήφθηκε για 30 min κάθε φορά μέχρι σταθερού βάρους. Το ποσοστό των πτητικών καθορίστηκε ως εξής:

$$\text{Volatile matter (\%)} = (A - C / A - B) \times 100$$

Όπου A είναι το βάρος του ξηρού δείγματος και της κάψας, B είναι το βάρος της κάψας και C το βάρος του υπολείμματος και της κάψας μετά την ανάφλεξη.

- *Οργανικό υλικό*

Το οργανικό υλικό προσδιορίστηκε ως ποσοστό ως εξής:

$$\text{Fixed Carbon (\%)} = 100 - \{ \text{Total ash (\%)} + \text{Volatile matter (\%)} \}$$

- *Σύνθεση Τέφρας*

Η μέθοδος X-ray Fluorescence (XRF) χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των ανόργανων συστατικών της τέφρας. Καθορίστηκε με την Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDS-XRF) με τη χρήση του οργάνου Bruker S2 Ranger XRF στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Το υλικό υπέστη ξήρανση στους 105°C, άλεσμα σε μύλο Tema και κοσκινίστηκε με κόσκινο 75 μm. Τα κύρια στοιχεία (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K και P) καθορίστηκαν από **fused glass discs**. Το δείγμα συγχωνεύτηκε χρησιμοποιώντας ένα μείγμα από 80% Li-tetraborate και 20% Li-metaborate ως αντιοξειδωτικό μέσο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 40 kV με ένα φίλτρο Al (500 μm) για τα βαρύτερα στοιχεία (Fe, Mn, Ti, Ca και K) και στα 20 kV για τα ελαφρύτερα στοιχεία (P, Si, Al, Mg και Na).

4.3 Πειράματα εκρόφησης σε στήλες εδάφους

4.3.1 Σύντομη περιγραφή

Στην πρώτη πειραματική φάση πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης σε στήλες εδάφους. Πιο συγκεκριμένα στον πρώτο κύκλο πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης με τέσσερα πληρωτικά μέσα (έδαφος χωρίς προσθήκες, έδαφος με biochar λυματολάσπης, έδαφος με biochar από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων, έδαφος με biochar από φλοιούς ρυζιού). Τα μέταλλα που εξετάστηκαν σε αυτή την φάση ήταν το Cr(III), το Cr(VI) και το As(V).

Τα διαλύματα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν διαλύοντας στο απιονισμένο νερό ορισμένη ποσότητα αλάτων και πιο συγκεκριμένα των $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και K_2CrO_4 . Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο stockδιάλυμα ήταν 100mg/l.

4.3.2 Μεθοδολογία

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 100mg/l από το κάθε μέταλλο, το οποίο εν συνεχεία με ανάλογη αραίωση μας έδωσε την επιθυμητή συγκέντρωση των 5mg/l. Σε κωνικές του 11ετοιμάστηκαν διαλύματα των 500ml με συγκεντρώσεις μετάλλων 5mg/l. Στη συνέχεια προστέθηκαν 250g από το εκάστοτε πληρωτικό μέσο. Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο σετ στηλών :

- 500ml δ/τος + 250 g έδαφος χωρίς προσθήκες.
- 500ml δ/τος + 242,5g έδαφος χωρίς προσθήκες + 7,5g biochar από φλοιούς ρυζιού.
- 500ml δ/τος + 242,5g έδαφος χωρίς προσθήκες + 7,5g biochar από οργανικό κλάσμα απορριμμάτων.

Η αναλογία υπολογίστηκε έτσι ώστε το biochar να αποτελεί το 3% της συνολικής ποσότητας του εκάστοτε πληρωτικού μέσου.

Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν για ανάδευση για 5 ημέρες σε οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης.

Μετά το πέρας των 5 ημερών τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης για 2 ημέρες στους 103°C. Ακολούθησε αφαίρεση από το φούρνο ξήρανσης και ομογενοποίηση με γουδί (Εικόνα 4.3).



Εικόνα4.3 Το δείγμα όπως αφαιρείται από το φούρνο ξήρανσης και πριν ομογενοποιηθεί με το γουδί και τοποθετηθεί στη στήλη.

4.3.3 Ετοιμασία στηλών

Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατασκευασμένες από διάφανο πλαστικόPlexiglass. Η κάθε στήλη είναι κυλινδρική με διάμετρο 4,6 cm και ύψος 36cm. Το μείγμα εισάγεται στη στήλη, αφού προηγουμένως έχει τοποθετηθεί ειδικός υαλοβάμβακας (glasswool) στο κάτω μέρος της στήλης, προς αποφυγή φραξίματος από λεπτόκοκκους σχηματισμούς. Η παροχή ρυθμίστηκε στα 0,15ml/minανάλογα με τη βροχόπτωση στην περιοχή των Χανίων. Οι υπολογισμοί με βάση στοιχεία της EMY, όπου για τα έτη 1958-1997 η μέση βροχόπτωση βρέθηκε περίπου 600mm/έτος.

4.3.4 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα ανά 24h καταγράφοντας ακριβώς το χρόνο, ώστε να προσομοιάζεται με ακρίβεια η βροχόπτωση. Τα δείγματα διηθήθηκαν (0,45μm, Whatman) και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο με οξύ για την αποφυγή κατακρημίσεων.

4.4 Πειράματα προσρόφησης σε στήλες εδάφους

4.4.1 Σύντομη περιγραφή

Στον δεύτερο κύκλο πειραμάτων επιλέχθηκαν τρία πληρωτικά μέσα: έδαφος χωρίς προσθήκες, έδαφος+biochar από φλοιούς ρυζιού, έδαφος+biochar από λυματολάσπη. Ετοιμάστηκαν διαλύματα Cr(VI) με συγκεντρώσεις 1mg/l, 3mg/l και 10mg/l, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διαβροχή των στηλών σε κάθε σετ πειραμάτων.

4.4.2 Μεθοδολογία

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 1000mg/l από το Cr(VI), το οποίο εν συνεχεία με ανάλογη αραίωση μας έδωσε την επιθυμητή συγκέντρωση. Το διάλυμα ετοιμάστηκε σε δοχείο των 5l και χρησιμοποιήθηκε για τη διαβροχή των στηλών. Νέα ποσότητα διαλύματος ετοιμάζονταν έτσι ώστε οι στήλες να διαβρέχονται συνεχώς. Τα αρχικά διαλύματα διατηρήθηκαν για να μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση.

4.4.3 Ετοιμασία στηλών

Στο στάδιο προετοιμασίας των στηλών επιλέχθηκαν δύο τύποι biochar (φλοιοί ρυζιού, λυματολάσπη). Ετοιμάστηκαν τρεις στήλες διατηρώντας τις αναλογίες χώματος biochar, όπως τον πρώτο κύκλο πειραμάτων. Έτσι είχαμε:

- 1^η στήλη: 250g χώματος χωρίς προσθήκες.
- 2^η στήλη: 242,5g χώματος + 7,5g biochar από φλοιούς ρυζιού.
- 3^η στήλη: 242,5g χώματος + 7,5g biochar από λυματολάσπη.

Το μείγμα εισάγεται στη στήλη, αφού προηγουμένως έχει τοποθετηθεί ειδικός υαλοβάμβακας (glasswool) στο κάτω μέρος της στήλης, προς αποφυγή φραξίματος από λεπτόκοκκους σχηματισμούς. Η παροχή ρυθμίστηκε στα 0,5ml/min.

4.4.4 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα ξεκινώντας από την πρώτη ώρα διαβροχής και εν συνεχεία ελήφθησαν δείγματα σε διαστήματα 2h, 4h, 6h, 8h, 12h, 24h. Έπειτα η δειγματοληψία συνεχίστηκε σε ημερήσια βάση και για διάστημα 10 ημερών.

4.4.5 Μέτρηση pH

Σε κάθε δειγματοληψία έγιναν μετρήσεις pH σε pH-μετρο (microph 2002, Crison).

4.5 Αναλυτικές Μέθοδοι

4.5.1 Μέτρηση βαρέων μετάλλων

Η μέτρηση των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε με συσκευή Ατομικής Απορρόφησης (AAS 6 VarioCarlZeiss) με φούρνο γραφίτη και με φλόγα. Αρχικά κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε μέταλλο (παρουσιάζονται στο παράρτημα[Π.1-Π.2]).

Τα διαλύματα που έχουν προκύψει από την παραπάνω διαδικασία τοποθετούνται στις κυψελίδες της συσκευής. Η συσκευή μετρά τιμές απορρόφησης του εξεταζόμενου μετάλλου για κάθε δείγμα. Μέσω της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης, εκφράζουμε την απορρόφηση σε συγκέντρωση του βαρέος μετάλλου.

5. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

5.1 Δείγμα εδάφους

Τα φυσικά χαρακτηριστικά και η ορυκτολογική σύσταση του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Στο Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις διαφόρων βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Το δείγμα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε λοιπόν χαρακτηρίζεται ουδέτερο (pH 7.02) με υψηλή περιεκτικότητα σε άμμο και ιλύ. Η ορυκτολογική του ανάλυση αποδεικνύει την ύπαρξη χαλαζία, ασβεστίτη, καολινίτη και ιλλίτη (Πίνακας 5.1). Οι συγκεντρώσεις των δύο εξεταζόμενων μετάλλων (Cr, As) είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης (Πίνακας 5.2).

Πίνακας 5.1: Ορυκτολογική σύσταση και φυσικές ιδιότητες του εδάφους

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΗ
Ορυκτολογία	Χαλαζίας (quartz) 9.5%
	Ιλλίτης (illite) 46.5%
	Καολινίτης (kaolinite) 42%
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%) (ASTMD422-63)	
Άμμος	56
Ιλύς	35.5
Άργιλος	8.5
USGSκατάταξη (ASTM D2487)	Αμμοπηλώδης (SL, Sandy loam)
Οργανικό περιεχόμενο (%) (ASTM D2974)	1.53
pH (ASTM D4972)	7.02
Κατιονεναλλακτική ικανότητα CEC (EPA 9080)	0.62 meq/g
Ειδικό βάρος (ASTM D854-92)	2.38
Υδραυλική αγωγιμότητα	4.6×10^{-4} m/s

Πίνακας 5.2: Ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων στο έδαφος

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Element Name	Concentration Units										
B	μg/l	258,06	119,18	73,93	56,92	53,08	46,29	44,88	36,78	34,15	33,84
Na	mg/l	5,93	0,85	0,08	<DL	<DL	0,21	0,12	0,12	0,03	<DL
Mg	mg/l	39,17	13,07	7,66	5,80	5,90	4,84	4,75	4,17	3,41	3,22
Al	mg/l	0,07	<DL	0,07	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Si	mg/l	10,02	7,59	5,51	4,95	5,36	5,25	5,15	4,95	4,44	4,34
K	mg/l	41,97	26,26	17,13	11,52	9,76	6,83	6,54	5,95	4,39	3,81
Ca	mg/l	210,46	64,13	38,89	30,60	31,76	26,94	25,88	23,96	19,62	18,85
V	μg/l	1,41	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mn	μg/l	1571,74	1283,77	1236,83	31,65	1951,50	1569,63	1563,31	1534,82	1096,00	1688,83
Fe	μg/l	243,27	168,28	433,19	337,59	880,09	1165,62	1237,16	1405,34	1288,62	1672,67
Ni	μg/l	12,12	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cu	μg/l	377,07	97,78	69,25	69,49	79,88	74,01	68,91	68,91	67,85	72,57
Zn	μg/l	2234,89	68,61	1072,72	137,08	236,88	991,78	250,42	1406,50	509,35	<DL
As	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	μg/l	386,22	128,14	75,12	56,16	59,44	48,59	47,29	39,43	30,67	29,97
Y	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Sb	μg/l	4,70	1,72	3,53	0,66	0,55	0,34	0,23	2,99	2,25	1,61
Ba	μg/l	89,43	30,02	16,45	11,00	19,84	11,10	12,13	8,63	9,05	6,06
Hg	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
U	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL

5.2 Biochars

Οι φυσικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων biochars παρατίθενται στον Πίνακα 5.3 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης της τέφρας των τεσσάρων υλικών στον Πίνακα 5.4. Από τα αποτελέσματα του XRF διαπιστώνουμε ότι η τέφρα του χόματος είναι πλούσια σε SiO₂ στην τέφρα που προέρχεται από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων υπάρχει υψηλό ποσοστό CaO, στην τέφρα λυματολάσπης κυριαρχούν τα SiO₂ και Fe₂O₃, και στους φλοιούς ρυζιού κυριαρχεί το SiO₂.

Πίνακας 5.3: Φυσικές ιδιότητες των biochars

	Moisture	Ash (%) ^{b,c}	Volatile Matter	Fixed Carbon
	(%) ^a		(%) ^{b,d}	(%) ^{b,e}
Rice husk	10.1	17.4	81.6	1.0
Sewage sludge	84.5	25.9	73.7	0.4
Solid waste	58.3	32.0	65.8	2.2

^a on as-received basis (ASTM D2216-98)

^b on dry basis

^c (ASTM E1534-93)

^d (APHA, AWWA, WPCF, 1992)

^e determined by difference

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα XRF

	Na2O (%)	MgO (%)	K2O (%)	CaO (%)	TiO2 (%)	MnO (%)	Fe2O3 (%)	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	P2O5 (%)	
Σκουπίδια	6,537	4,188	3,025	49,83	0,259	0,042	1,529	0	17,658	0	83,068
Ρύζι	2,157	0,393	1,131	0,272	0,004	0,086	0,092	1,308	81,334	0,384	87,161
Χώμα	1,914	0,925	0,636	0,335	0,334	0,03	1,392	5,063	74,25	0,112	84,991
Λάσπη	17,09	7,634	1,225	17,36	0,298	0,029	12,53	5,27	18,93	13,92	94,286

5.3 Πειράματα εκρόφησης σε στήλες εδάφους

Στα πειράματα εκρόφησης μετά την ετοιμασία των στηλών ενεργοποιήσαμε την περισταλτική αντλία και η παροχή ρυθμίστηκε στη μικρότερη δυνατή 0.15ml/min. Αυτό έγινε γιατί λαμβάνοντας υπόψη τα μετεωρολογικά στοιχεία της ΕΜΥ από 1958-1997 η μέση βροχόπτωση βρέθηκε 589,7mm/έτος, ενώ και από το meteo.gr για το 2011 βρέθηκε 662mm/έτος.

Η επιφάνεια διαβροχής υπολογίστηκε :

$$E=0.00166m^2$$

Βροχόπτωση= 47493,216mm/έτος και εάν διαιρέσουμε με περίπου 600mm

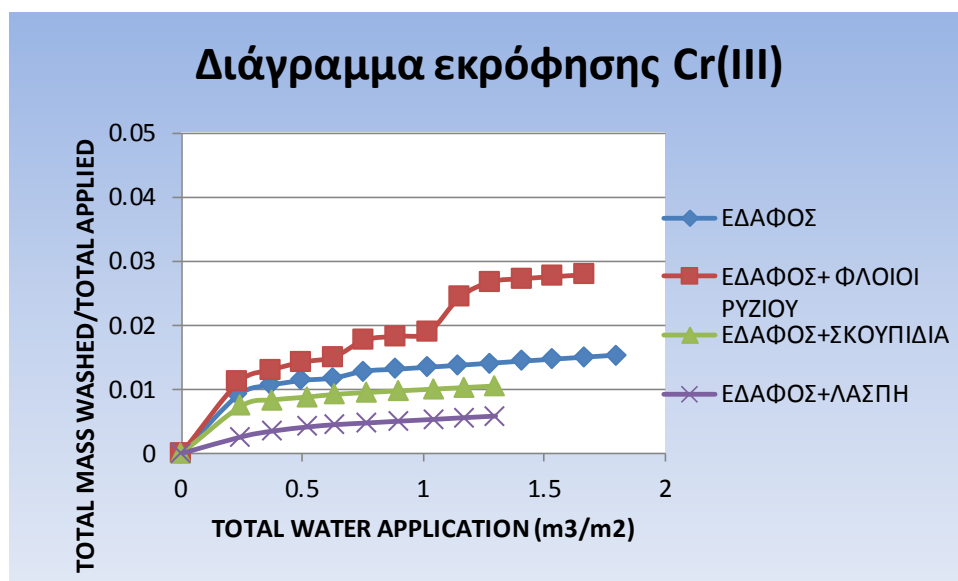
Το αποτέλεσμα είναι περίπου **79έτη** για την περιοχή των Χανίων.

Κατόπιν καταγράφηκε η ώρα εκκίνησης και ξεκίνησε η δειγματοληψία ανά 24h. Καταγράφοντας ακριβώς την ώρα δειγματοληψίας μπορούσαμε να υπολογίσουμε την βροχόπτωση της ημέρας (υπολογίζοντας τα λεπτά και πολλαπλασιάζοντας με 0.15). Εν συνεχεία διαιρούμε με 1000000 για να εκφράσουμε την βροχόπτωση σε κυβικά και κατόπιν με $0.00166m^2$ (εμβαδόν της στήλης) για να δούμε την βροχόπτωση ανά μονάδα επιφανείας. Η **συνολική βροχόπτωση (TOTALWATERAPPLICATION)** υπολογίζεται αθροίζοντας την βροχόπτωση της κάθε ημέρας με την προηγούμενη.

Για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας που εκπλύθηκε χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις (**C**), καθώς και τα δεδομένα που προέκυψαν από τις ογκομετρήσεις (**V**) της κάθε δειγματοληψίας. Έτσι πολλαπλασιάζοντας $C \cdot V$ υπολογίστηκε η μάζα που εκπλύθηκε ανά δείγμα ημέρας. Αθροίζοντας υπολογίστηκε ο παράγοντας **ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΑΖΑ ΠΟΥ ΕΚΠΛΥΘΗΚΕ (TOTALMASSWASHED)**, ενώ διαιρώντας με την συγκέντρωση του αρχικού δείγματος (**TOTALAPPLIED**) έχουμε τον παράγοντα **ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΑΖΑ ΠΟΥ ΕΚΠΛΥΘΗΚΕ/ΜΑΖΑ ΑΡΧΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (TOTALMASSWASHED/ TOTALAPPLIED)**.

5.3.1 Εκρόφηση Cr(III)

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα Cr(III) που εκροφήθηκε, ως συνάρτηση της ποσότητας του νερού που διαπέρασε τις στήλες. Οι τιμές των pH των δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.5.



Σχήμα 5.1: Εκρόφηση Cr(III)

Πίνακας 5.5: Τιμές pHπειραμάτων εκρόφησης Cr(III)

Δείγμα	pH
Χώμα+Cr(III)	6.34-6.98
Φλοιοί Ρυζιού+Cr(III)	6.54-7.11
Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων +Cr(III)	6.16-6.44
Λάσπη+Cr(III)	6.46-6.54

Παρατηρώντας το διάγραμμα συμπεραίνουμε τα παρακάτω:

Στην περίπτωση του χώματος χωρίς προσθήκες η συνολική μάζα Cr (III) που εκπλύθηκε είναι το 1,5 % της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,015 \cdot 2,5 = 0,0375\text{mg}$ ή **37,5μg**

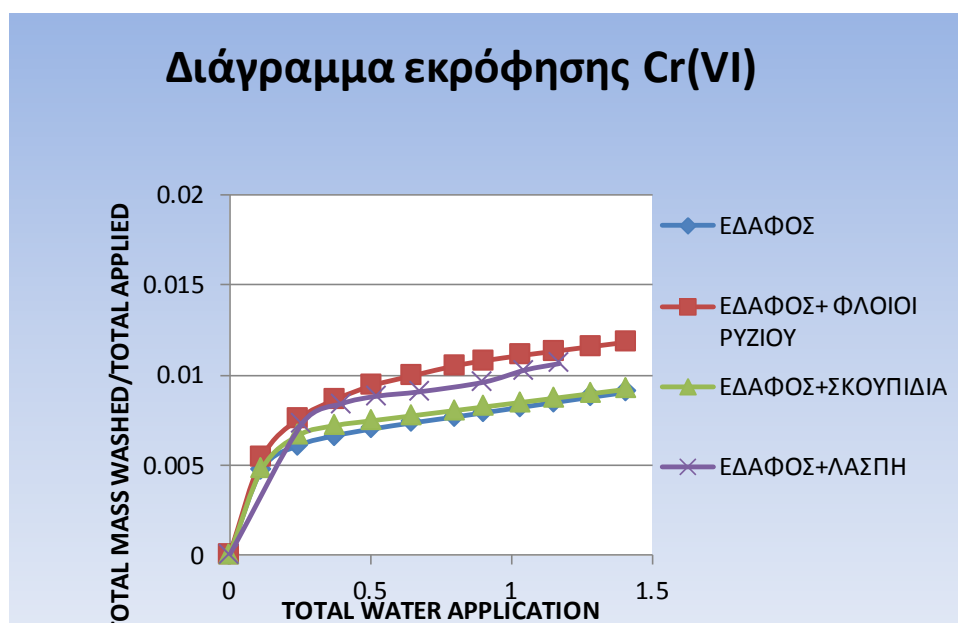
Στην περίπτωση του χώματος με biochar από φλοιούς ρυζιού η συνολική μάζα Cr (III) που εκπλύθηκε είναι το 2,7% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5 mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,027 \cdot 2,5 = 0,0675\text{mg}$ ή **67,5μg**.

Στην περίπτωση του χώματος με biochar από σκουπίδια η συνολική μάζα Cr (III) που εκπλύθηκε είναι το 1,0% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,01 \cdot 2,5 = 0,025\text{mg}$ ή **25μg**.

Στην περίπτωση του χώματος με biochar από λάσπη η συνολική μάζα Cr (III) που εκπλύθηκε είναι το 0,6% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,006 \cdot 2,5 = 0,015\text{mg}$ ή **15μg**.

5.3.2 Εκρόφηση Cr(VI)

Ομοίως, στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το Cr(VI).



Σχήμα 5.2: Εκρόφηση Cr(VI)

Οι τιμές των pH των παραπάνω δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.6

Πίνακας 5.6: Τιμές pH πειραμάτων εκρόφησης Cr(VI)

Δείγμα	pH
Χώμα+Cr(VI)	6.35-6.95
Φλοιοί Ρυζιού+Cr(VI)	6.3-7.14
Σκουπίδια+Cr(VI)	6.76-7.24
Λάσπη+Cr(VI)	6.2-6.64

Παρατηρώντας το διάγραμμα συμπεραίνουμε τα παρακάτω:

Στην περίπτωση του χώματος χωρίς προσθήκες η συνολική μάζα Cr (VI) που εκπλύθηκε είναι το 0,92 % της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,0092 \cdot 2,5 = 0,023\text{mg}$ ή **23μg**

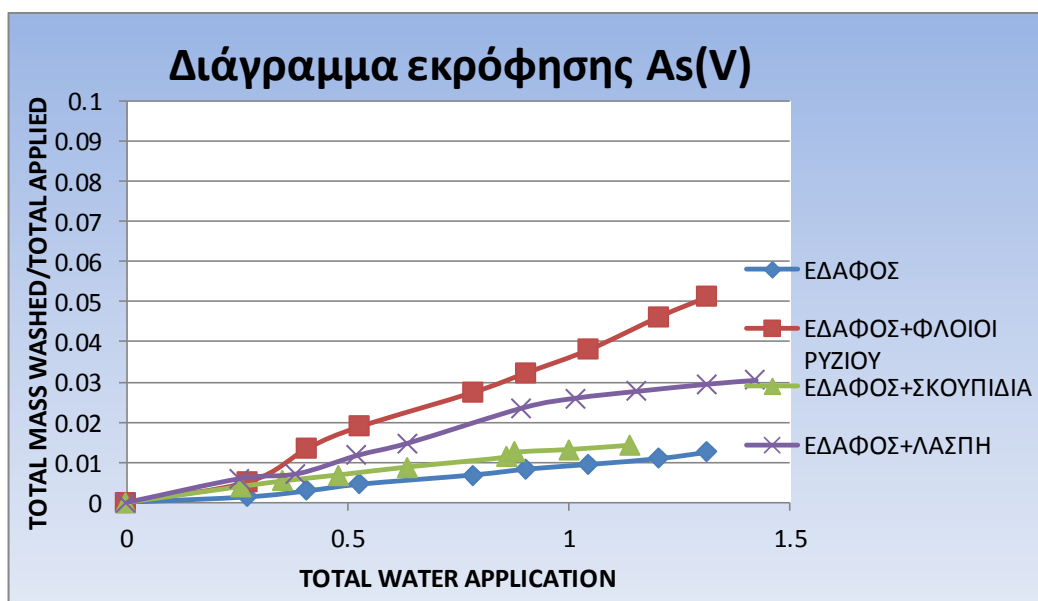
Στην περίπτωση του χώματος με biochar από φλοιούς ρυζιού η συνολική μάζα Cr (IV) που εκπλύθηκε είναι το 1,9% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,019 \cdot 2,5 = 0,0475\text{mg}$ ή **47,5μg**.

Στην περίπτωση του χώματος με biochar από σκουπίδια η συνολική μάζα Cr (IV) που εκπλύθηκε είναι το 0.92% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,0092 \cdot 2,5 = 0,023\text{mg}$ ή **23μg**.

Στην περίπτωση του χώματος με biochar από λάσπη η συνολική μάζα Cr (IV) που εκπλύθηκε είναι το 1,0% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,010 \cdot 2,5 = 0,025\text{mg}$ ή **25μg**.

5.3.3 Εκρόφηση As(V)

Ομοίως, στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το As(V).



Σχήμα 5.3: Εκρόφηση As(V)

Οι τιμές των pH των παραπάνω δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.7

Πίνακας 5.7: Τιμές pH πειραμάτων εκρόφησης As(V)

Δείγμα	pH
Χώμα+Cr(VI)	6.28-6.66
Φλοιοί Ρυζιού+Cr(VI)	6.39-6.87
Σκουπίδια+Cr(VI)	6.2-7.25
Λάσπη+Cr(VI)	6.45-6.64

Παρατηρώντας το διάγραμμα συμπεραίνουμε τα παρακάτω:

Στην περίπτωση του χρώματος χωρίς προσθήκες η συνολική μάζα As(V) που εκπλύθηκε είναι το 1,2 % της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,012 \cdot 2,5 = 0,023\text{mg}$ ή **23μg**

Στην περίπτωση του χρώματος με biochar από φλοιούς ρυζιού η συνολική μάζα As (V) που εκπλύθηκε είναι το 5,1% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,051 \cdot 2,5 = 0,1275\text{mg}$ ή **127,5μg**.

Στην περίπτωση του χρώματος με biochar από οργανικό κλάσμα απορριμμάτων η συνολική μάζα As (V) που εκπλύθηκε είναι το 1.4% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,014 \cdot 2,5 = 0,035\text{mg}$ ή **35μg**.

Στην περίπτωση του χρώματος με biochar από λάσπη η συνολική μάζα As (V) που εκπλύθηκε είναι το 3,0% της συνολικής που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (2,5mg). Αυτό σημαίνει ότι εκπλύθηκαν συνολικά $0,030 \cdot 2,5 = 0,075\text{mg}$ ή **75μg**

Δεδομένου ότι τα biochars στις στήλες είναι σε ποσοστό 3% σε σχέση με τη συνολική μάζα του εδάφους, μπορούμε να πούμε ότι είχαμε μια αρκετά καλή κατακράτηση των βαρέων μετάλλων στις στήλες.

Πιο συγκεκριμένα για το Cr(III) εκτός από το biochar από φλοιούς ρυζιού που η προσροφητική του ικανότητα ήταν η πιο χαμηλή, τα υπόλοιπα biochars και το χρώμα χωρίς προσθήκες έδειξαν πολύ καλή συμπεριφορά. Η υψηλή κατακράτηση του Cr(III) πιθανόν οφείλεται στις ηλεκτροστατικές επιδράσεις ανάμεσα στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των biochars και των κατιόντων Cr(III).

Όσον αφορά στο Cr(VI) εξετάστηκε η πιθανή μετατροπή του σε Cr(III) και διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρξε μετατροπή. Βασιζόμενοι στο Σχήμα 5.2, το έδαφος χωρίς προσθήκες, καθώς και το έδαφος εμπλουτισμένο με biochar από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων έδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά. Το υψηλό ποσοστό Caστοοργανικό κλάσμα των απορριμμάτων μπορεί να εξηγήσει την προσρόφηση των ανιόντων Cr(VI).

Όσον αφορά στο As(V) το biochar από οργανικό κλάσμα απορριμμάτων έδειξε αρκετά καλή συμπεριφορά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο υψηλό ποσοστό τέφρας δεδομένου ότι οι άνθρακες με υψηλό ποσοστό τέφρας έχουν βρεθεί να είναι πιο αποτελεσματικοί στην προσρόφηση As(V) (Lorenzen et al., 1994).

5.4 Πειράματα προσρόφησης σε στήλες εδάφους

Στα πειράματα προσρόφησης σε στήλες εδάφους η παροχή ρυθμίστηκε στα 0.5ml/min. Αρχικά ετοιμάστηκε διάλυμα 1mg/l Cr(VI) το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη διαβροχή των στηλών. Δεδομένου ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων στη συσκευή ατομικής απορρόφησης δεν έδειξαν την επίτευξη διαρροής (breakthrough), επιλέχθηκαν διαλύματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (3mg/l, 10mg/l) με την ίδια παροχή.

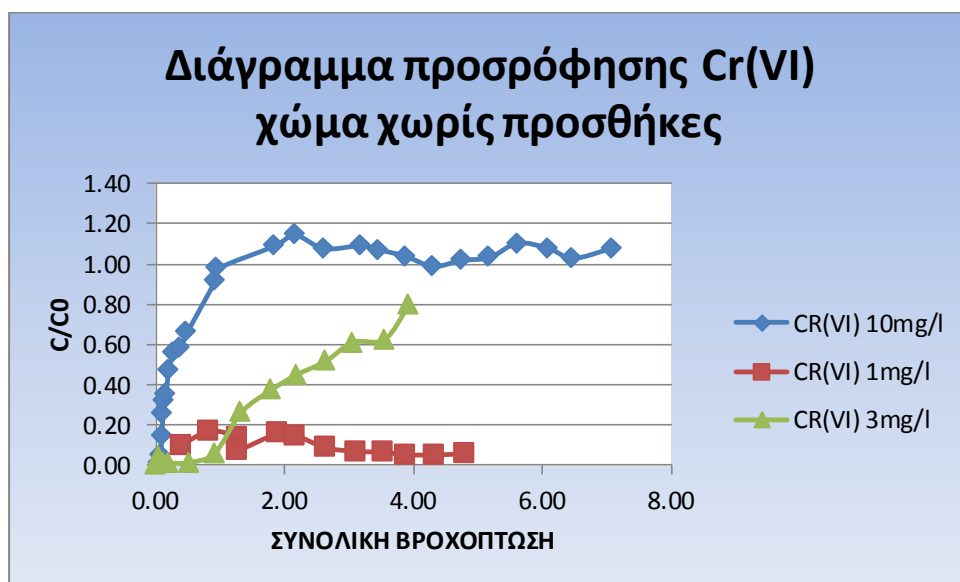
Κατόπιν καταγράφηκε η ώρα εκκίνησης και ξεκίνησε η δειγματοληψία ανά 24h. Καταγράφοντας ακριβώς την ώρα δειγματοληψίας μπορούσαμε να υπολογίσουμε τη

βροχόπτωση της ημέρας (υπολογίζοντας τα λεπτά και πολλαπλασιάζοντας με 0.15). Εν συνεχεία διαιρούμε με 1000000 για να εκφράσουμε τη βροχόπτωση σε κυβικά και κατόπιν με 0.00166m^2 για να δούμε τη βροχόπτωση ανά μονάδα επιφανείας. Η **συνολική βροχόπτωση (TOTAL WATER APPLICATION)** υπολογίζεται αθροίζοντας τη βροχόπτωση της κάθε ημέρας με την προηγούμενη.

Στον κάθετο άξονα υπάρχει το στοιχείο C/C_0 , όπου C είναι η συγκέντρωση του Cr(VI) στην εκροή από την στήλη και C_0 αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα.

4.4.1 Προσρόφηση Cr(VI) στο έδαφος

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα προσρόφησης του Cr(VI) σε έδαφος χωρίς προσθήκες, για τις τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου, συνοψίζονται στο Σχήμα 5.4. Οι τιμές των pH των διαφόρων δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.8.



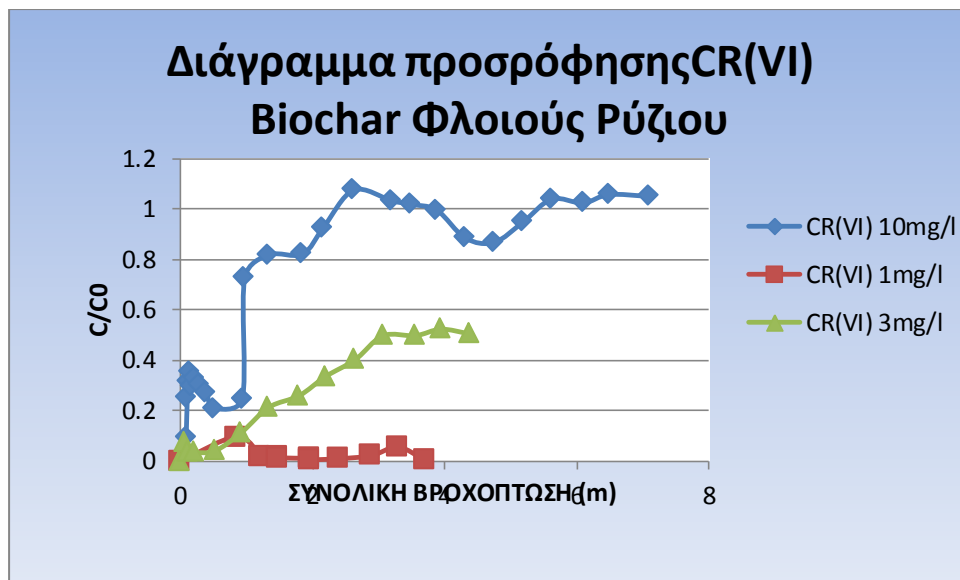
Σχήμα 5.4: Προσρόφηση Cr(VI) σε χώμα χωρίς προσθήκες

Πίνακα 5.8: Τιμές pH για πειράματα προσρόφησης Cr(VI) σε έδαφος χωρίς προσθήκες

Δείγμα	pH
Πείραμα Cr(VI) 1PPM	6.25-6.96
Πείραμα Cr(VI) 3 PPM	5.73-5.76
Πείραμα Cr(VI) 10 PPM	6.11-7.14

5.4.2 Προσρόφηση Cr(VI) σε στήλη με έδαφος και biochar από φλοιό ρυζιού

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη στήλη με έδαφος και biochar από φλοιό ρυζιού παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Προσρόφηση Cr(VI) σε biochar με φλοιούς ρυζιού

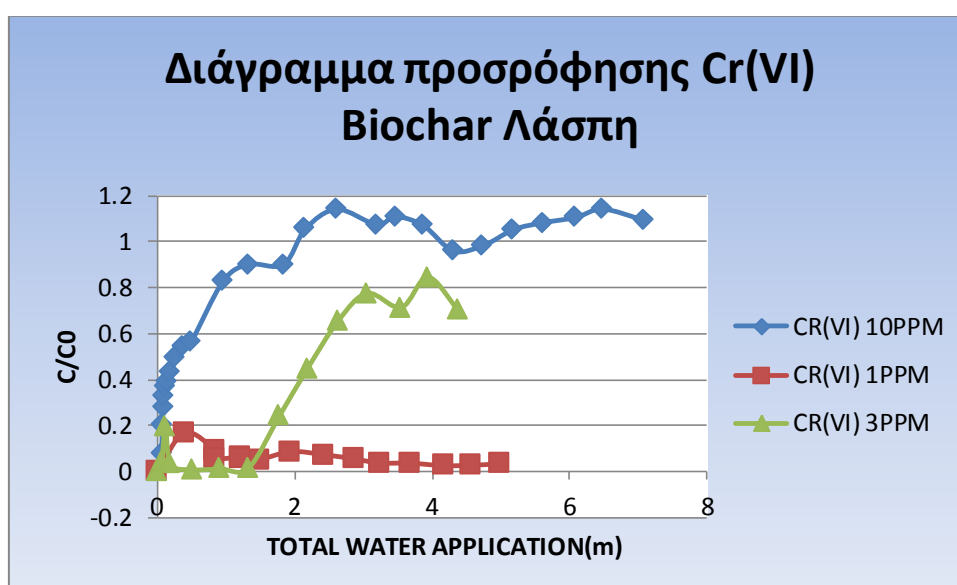
Οι τιμές των pH των παραπάνω δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9: Τιμές pH για πειράματα προσρόφησης Cr(VI) σε έδαφος με biochar από φλοιούς ρυζιού

Δείγμα	pH
Πείραμα Cr(VI) 1PPM	6.39-6.87
Πείραμα Cr(VI) 3 PPM	5.63-6.14
Πείραμα Cr(VI) 10 PPM	6.62-7.17

5.4.3 Προσρόφηση Cr(VI) σε στήλη με έδαφος και biochar από λυματολάσπη

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το biochar από λυματολάσπη παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Προσρόφηση Cr(VI) σε biochar από λάσπη

Οι τιμές των pH των παραπάνω δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10: Τιμές pH για πειράματα προσρόφησης Cr(VI) σε έδαφος με biochar από λυματολάσπη.

Δείγμα	pH
Πείραμα Cr(VI) 1PPM	6.34-6.80
Πείραμα Cr(VI) 3 PPM	5.54-6.03
Πείραμα Cr(VI) 10 PPM	6.66-7.14

Εξετάζοντας τα τρία διαγράμματα διαπιστώνουμε ότι η επίτευξη συνθηκών πλήρους διαρροής στο δεδομένο χρόνο διαβροχής συμβαίνει μόνο για την περίπτωση των υψηλών συγκεντρώσεων (10mg/l, 3mg/l). Επίσης στο διάγραμμα προσρόφησης της στήλης με biochar από λυματολάσπη διαπιστώνουμε μια καθυστέρηση και στις τρεις συγκεντρώσεις, όπως επίσης και στην περίπτωση της στήλης με biochar από φλοιούς ρυζιού για τη συγκέντρωση των 10mg/l.

Αναφορικά με το As (V) σε ανάλογες βιβλιογραφικές αναφορές αποδεικνύεται ότι η κινητικότητα του As σε ρυπασμένο έδαφος αυξάνεται με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος (Beesley et al., 2010a). Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η αύξηση της κινητικότητας του As οφείλεται στην αύξηση του pH του εδάφους σε τιμή 7,56. Επίσης, πειράματα με γλάστρες με ρυπασμένο με As έδαφος, έδειξαν ότι η παρουσία του βιοεξανθρακώματος αυξάνει την κινητικότητα και τη διαλυτότητα του As, χωρίς ωστόσο να υπάρχει πρόσληψη του μεταλλοειδούς από το φυτό (ντομάτα) (Beesley et al., 2013). Ομοίως, οι Namgay et al. (2010) έδειξαν ότι παρόλο που η συγκέντρωση του εκχυλίσμου As αυξήθηκε κατά 17% με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος, η συγκέντρωσή του στους βλαστούς του αραβόσιτου βρέθηκε μειωμένη. Η αύξηση της κινητικότητας του As σε εδάφη με αλκαλικό pH και η δέσμευσή του στο έδαφος σε θέσεις ανταλλαγής ανιόντων, όπως για παράδειγμα οξείδια Fe, Al και Mn, έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Fitz and Wenzel, 2002; Masscheleyn et al., 1991). Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, πως τα αποτελέσματα της έρευνας των Beesley et al. (2010b) είναι αντιφατικά, καθώς συγκρίνοντας την κινητικότητα As, Cd και Zn σε στήλες ρυπασμένου εδάφους, η μεγαλύτερη απομάκρυνση σημειώθηκε για την περίπτωση του As. Οι συγγραφείς απέδωσαν το αποτέλεσμα αυτό στην υψηλή συγκέντρωση Fe στο έδαφος. Εν κατακλείδι, παρόλο που τα βιοεξανθρακώματα έχουν βρεθεί να είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση As από ρυπασμένα νερά, ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος, λόγω αύξησης της αλκαλικότητάς του και συνεπώς του ρίσκου ρύπανσης των υπόγειων υδάτων (Hartley et al., 2009). Εκτός από το As, ανάλογη συμπεριφορά έχουν και άλλα ανιόντα, όπως είναι για παράδειγμα το αντιμόνιο (Sb), καθώς αυτά δεν μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα με τις αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλικές λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος (Uchimiya et al., 2012).

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

6. Συμπεράσματα

Στα πειράματα εκρόφησης, η στήλη που περιείχε έδαφος και biochar από φλοιούς ρυζιού εκρόφησε μεγαλύτερη ποσότητα As(V), Cr(III) και Cr(VI) σε σχέση με τις στήλες που περιείχαν έδαφος με τα υπόλοιπα biochars που εξετάστηκαν, ακόμα και σε σχέση με την στήλη με έδαφος χωρίς προσθήκες. Δηλαδή η προσθήκη biochar από φλοιούς ρυζιού δεν βελτιώνει την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί τα βαρέα μέταλλα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως η ποσότητα των μετάλλων που εκροφήθηκαν από τη στήλη με το ρύζι ήταν ιδιαίτερα χαμηλή.

Η ικανότητα των biochars και του εδάφους να συγκρατούν το Cr(III) (να μην το εκροφούν) θα μπορούσε να αποδοθεί στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των biochars και του εδάφους και των κατιόντων του μετάλλου.

Η ικανότητα των biochars και του εδάφους να συγκρατούν τα ανιόντα As(V) και Cr(VI) είναι πιθανό να σχετίζεται με την παρουσία διαφόρων οξειδίων μετάλλων στην τέφρα των αρχικών υλικών. Για παράδειγμα, η τέφρα του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων βρέθηκε ότι περιέχει περίπου 50% CaO, ενώ η τέφρα της λυματολάσπης περιέχει περίπου 13% Fe₂O₃. Η παρουσία του ασβεστίου και του σιδήρου είναι πιθανό να ευνοεί την κατακράτηση των βαρέων μετάλλων.

Παρά το γεγονός ότι οι ποσότητες μετάλλων που εκροφήθηκαν από τις στήλες είναι παραπλήσιες για τα διάφορα biochars που μελετήθηκαν, ωστόσο για την περίπτωση του As(V) και του Cr(VI), το έδαφος χωρίς προσθήκες εκρόφησε τη μικρότερη ποσότητα βαρέων μετάλλων.

Βιβλιογραφία

A.Ελληνική Βιβλιογραφία

- [3] Αθουσάκη Ανδριανή, «Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2009.
- [4]Ενωση Ελλήνων Χημικών, «Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά», Επιστημονικό τμήμα περιβάλλοντος, υγείας και ασφάλειας της εργασίας, 2007.
- [6] Απόστολος Γιαννής «Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων με Χρήση ΗλεκτροκινητικήςΤεχνικής και Πλύσης από Ρυπασμένα Εδάφη με Έμφαση στο Κάδμιο», Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008

B.Διεθνής Βιβλιογραφία

ArnoldJRandLibbyWF. 1951. Radiocarbonates. *Science* **113**:111–20.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, DC, 1992

Bridgwater AV. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.*Chemical Engin J* **91**: 87–102.

Brodowski S, John B, Flessa H, and Amelung W. 2006.Aggregateoccludedblack carbon in soil. *Europ J Soil Sci* **57**: 539–46.

Czernik S and Bridgwater AV. 2004. Overview of applications ofbiomass fast pyrolysis oil.*Energy Fuels* **18**: 590–98

Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, *et al.* 2006. Oxidation of blackcarbon by biotic and abiotic processes.*Org Geochem* **37**:1477–88.

Day D, Evans RJ, Lee JW, and Reicosky D. 2005. Economical CO₂,SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combinedrenewable hydrogen production and large-scale carbonsequestration. *Energy* **30**: 2558–79.

DeLuca TH, MacKenzie MD, Gundale MJ, and Holben WE. 2006. Wildfire-produced charcoal directly influences nitrogen cycling in ponderosa pine forests. *Soil Sci Soc Am J* **70**: 448–53.

He BJ, Zhang Y, Funk TL, Riskowski GL, and Yin Y. 2000. Thermochemical conversion of swine manure: an alternative process for waste treatment and renewable energy production. *Trans ASAE* **43**: 1827–34.

Glaser B, Lehmann J, and Zech W. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review. *Biol Fert Soils* **35**: 219–30.

Goldberg ED. 1985. Black carbon in the environment. New York, NY: John Wiley and Sons.

Golchin A, Oades JM, Skjemstad JO, and Clarke P. 1994. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. *Austr J Soil Res* **32**: 285–309.

Lee JW and Li R. 2003. Integration of coal-fired energy systems with CO_2 sequestration through NH_4HCO_3 production. *Energy Convers Manage* **44**: 1535–46.

Lehmann J, da Silva Jr JP, Steiner C, *et al.* 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil* **249**: 343–57.

Lehmann J, Liang B, Solomon D, *et al.* 2005b. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: application to black carbon particles. *Global Biogeochem Cycles* **19**: GB1013.

Lehmann J, Gaunt J, and Rondon M. 2006. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review. *Mitig Adapt Strategy Global Change* **11**: 403–27.

Liang B, Lehmann J, Solomon D, *et al.* 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci Soc Am J* **70**: 1719–30.

Pessenda LCR, Gouveia SEM, and Aravena R. 2001. Radiocarbon dating of total soil organic matter and humin fraction and its comparison with ^{14}C ages of fossil charcoal. *Radiocarbon* **43**: 595–601.

Pietikäinen J, Kiikkilä O, and Fritze H. 2000. Charcoal as a habitat for microbes and its effects on the microbial community of the underlying humus. *Oikos* **89**: 231–42.

Rondon M, Ramirez JA, and Lehmann J. 2005. Charcoal additions reduce net emissions of greenhouse gases to the atmosphere. In: Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry; 2005 Mar 21–24; Baltimore, MD. Baltimore, MD: University of Delaware. p 208.

Schmidt MWI and Noack AG. 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochem Cycles* **14**: 777–94.

Sombroek W, Ruivo ML, Fearnside PM, *et al.* 2003. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. In: Lehmann J, Kern DC, Glaser B, and Woods WI (Eds). Amazonian

Dark Earths:origin, properties, management. Dordrecht, Netherlands:Kluwer Academic Publishers.

Yin B, Crowley D, Sparovek G, *et al.* 2000.Bacterial functional redundancy along a soil reclamation gradient.*Appl Environ Microbiol* **66**: 4361–65.

Γ. Διαδίκτυο

[1] <http://www.biochar-international.org/biochar>

[2] Ecosystems Database Observatory ,2014,
,[{http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_sources_greek.php}](http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_sources_greek.php)

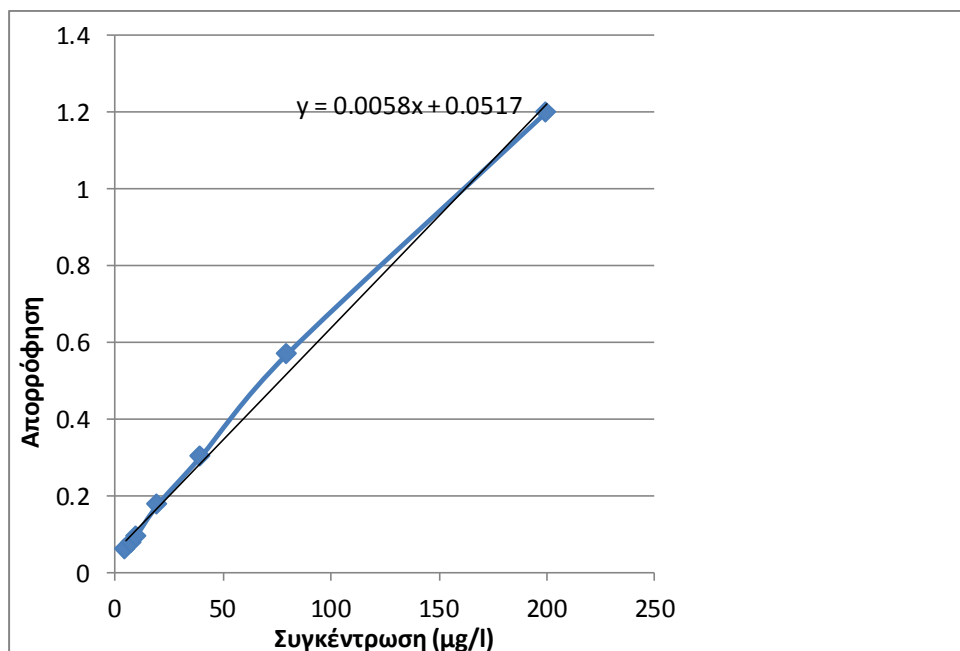
[3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry,1988
[{http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf}](http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf)

[4] <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/03/blog-post.html>

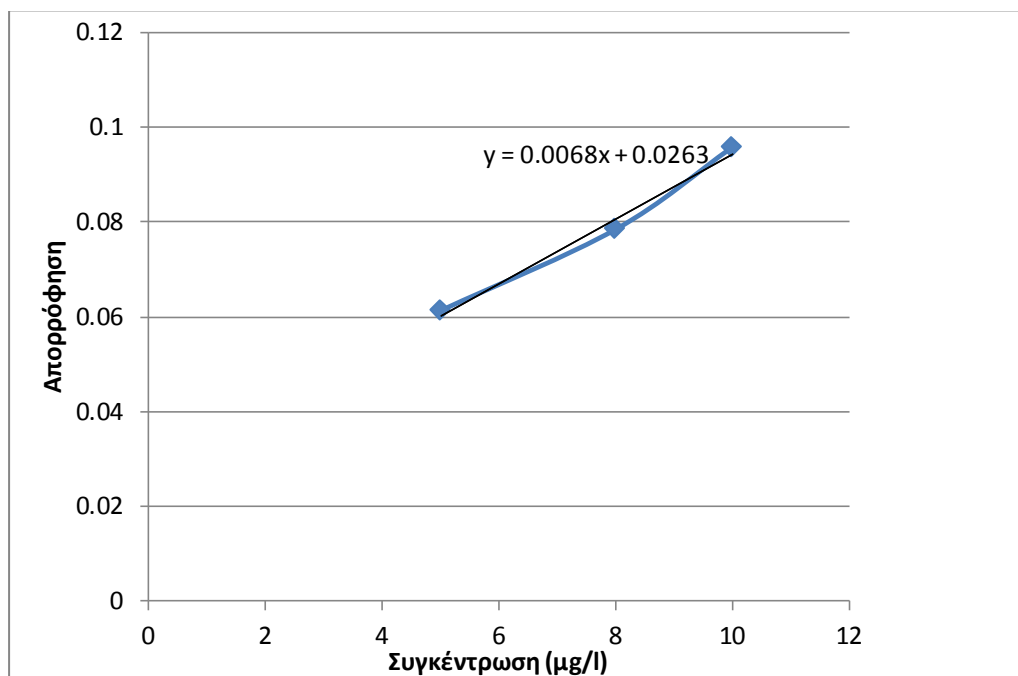
Παράρτημα

Π.1 Καμπύλες βαθμονόμησης πειραμάτων εκρόφησης

Π.1.1 Εκρόφηση Cr(III)

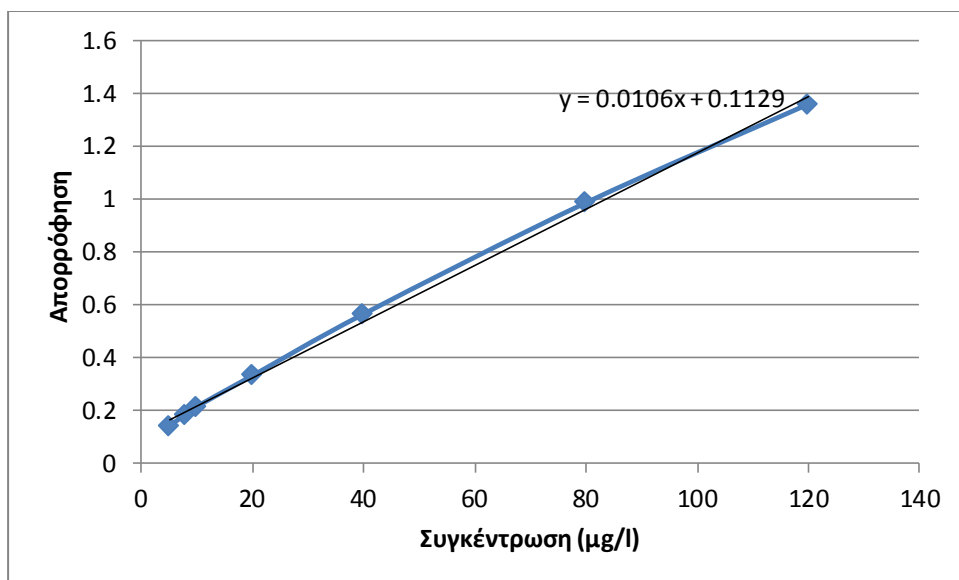


Συγκέντρωση	Απορρόφηση
5	0,06133
8	0,0785
10	0,09585
20	0,1775
40	0,3031
80	0,5697
200	1

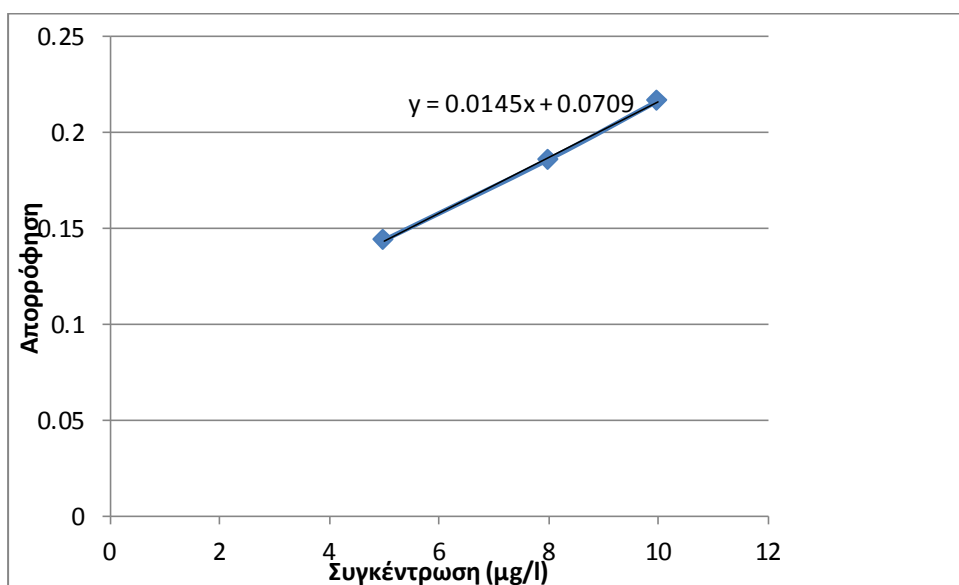


Συγκέντρωση	Απορρόφηση
5	0,06133
8	0,0785
10	0,09585

Π.1.2 Εκρόφηση Cr(VI)



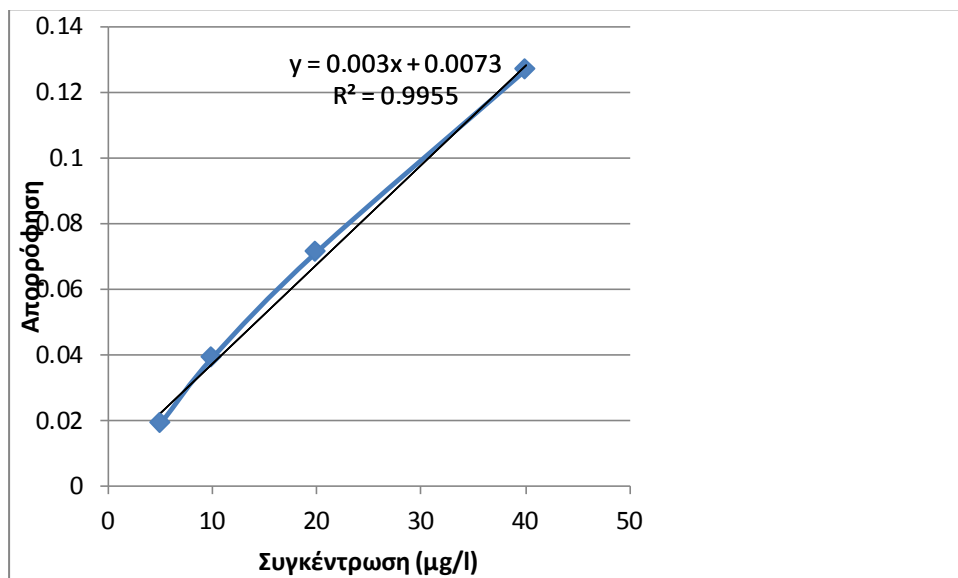
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
5	0,1438
8	0,1859
10	0,2165
20	0,333
40	0,5664
80	0,9873
120	1,36



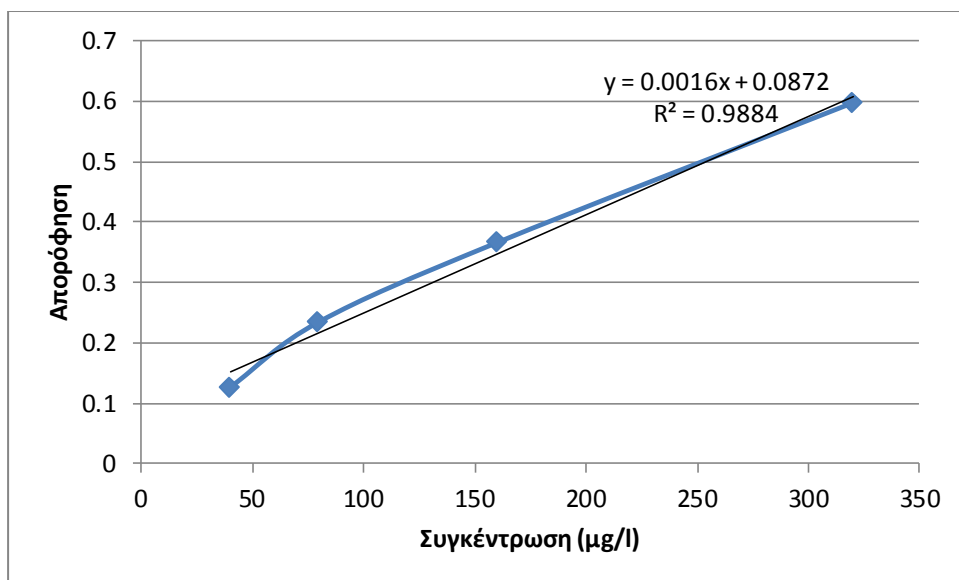
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
5	0,1438
8	0,1859

10	0,2165
----	--------

Π.1.3 Εκρόφηση As(V)



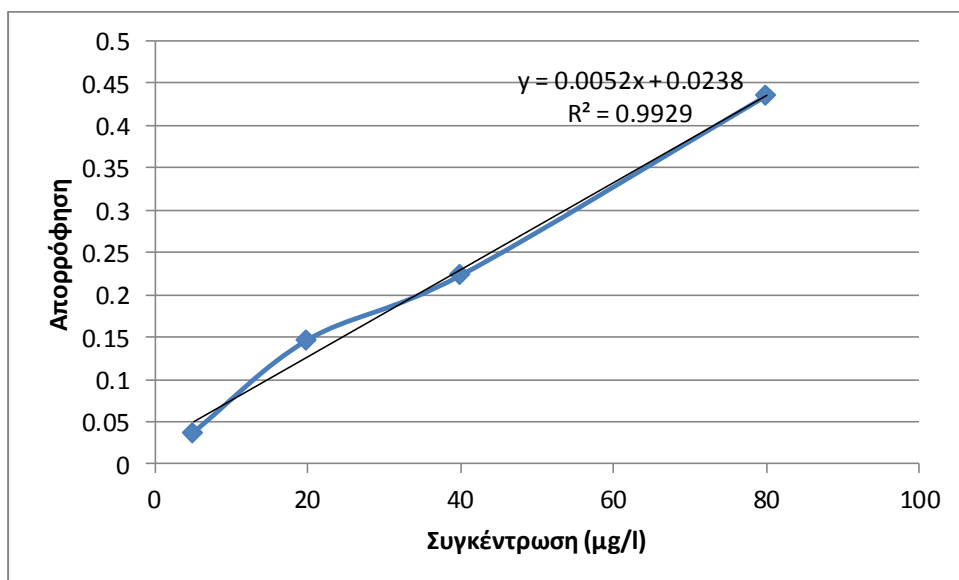
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
5	0,01902
10	0,03921
20	0,07136
40	0,1266



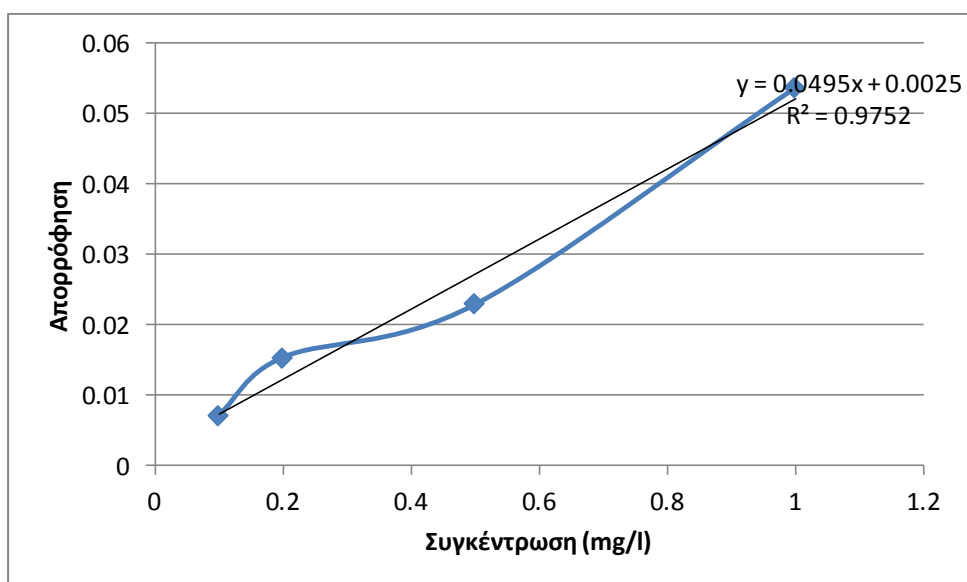
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
40	0,1266
80	0,235
160	0,3659
320	0,5972

Π.2 Καμπύλες βαθμονόμησης πειραμάτων προσρόφησης

Π.2.1 Προσρόφηση Cr(VI) 1mg/l



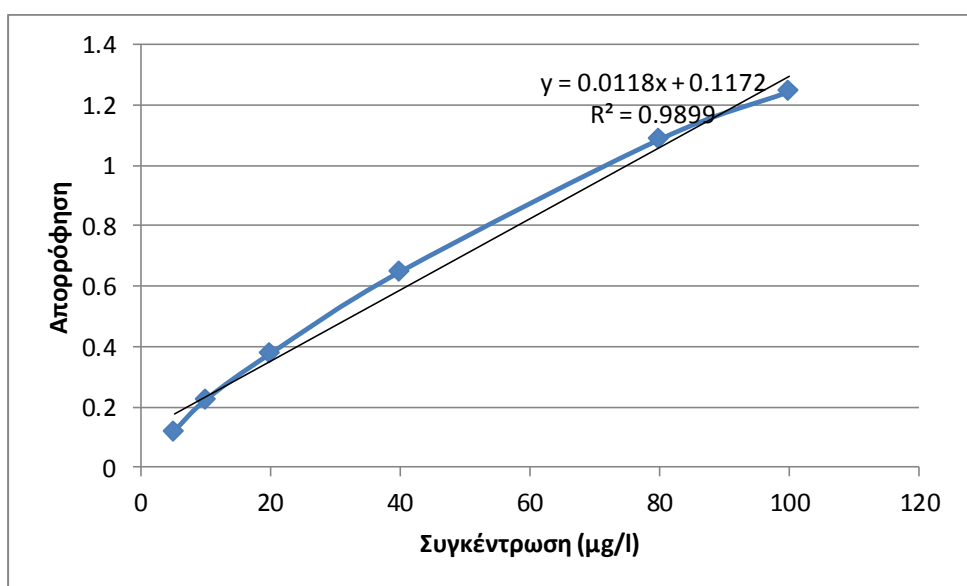
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
0,02	0,00031
0,05	0,00391
0,1	0,00721
0,2	0,0154



Συγκέντρωση	Απορρόφηση
0,1	0,00721
0,2	0,0154
0,5	0,0229
1	0,0536

Π.2.2 Προσρόφηση Cr(VI) 3 mg/l

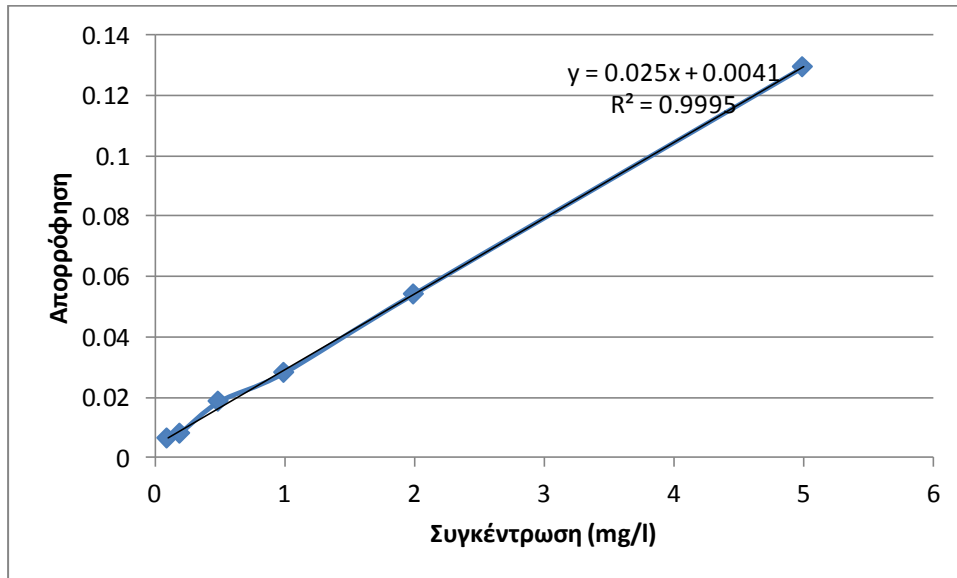
Μέτρηση με γραφίτη



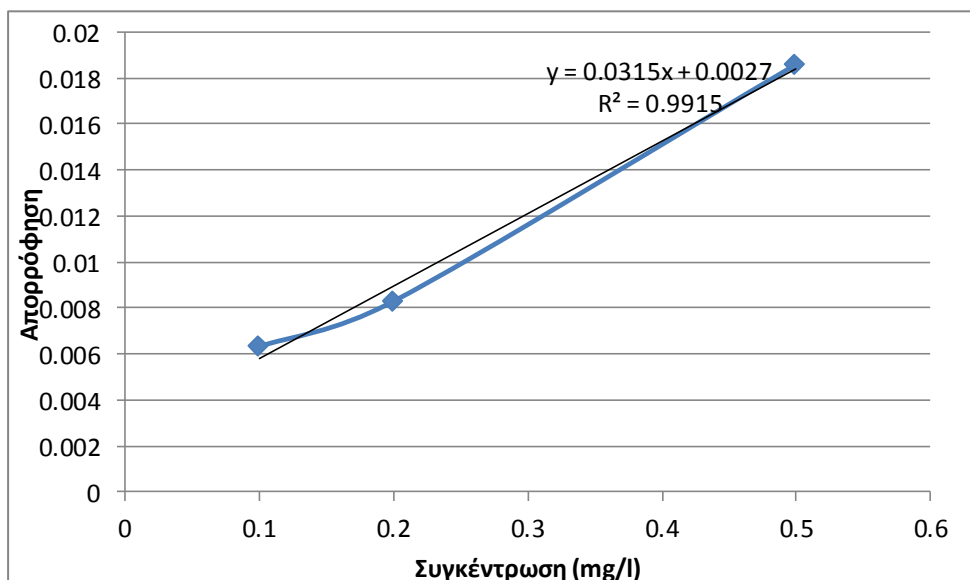
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
5	0,1191
10	0,225

20	0,378
40	0,6483
80	1,086
100	1,244

Μέτρηση με φλόγα

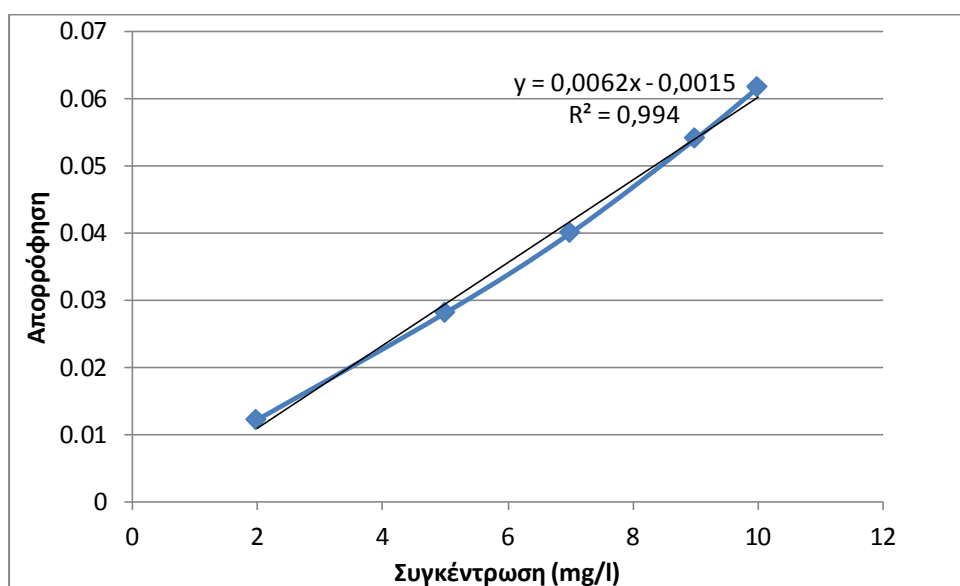


Συγκέντρωση	Απορρόφηση
0,1	0,00633
0,2	0,0083
0,5	0,0186
1	0,02808
2	0,05418
5	0,1292



Συγκέντρωση	Απορρόφηση
0,1	0,00633
0,2	0,0083
0,5	0,0186

Π.2.3 Προσρόφηση Cr(VI) 10mg/l



Συγκέντρωση	Απορρόφηση
2	0,01218
5	0,02804
7	0,03991
9	0,05394
10	0,06157

