



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Έρευνα απομάκρυνσης Cu(II) και Pb(II)
από υδατικό διάλυμα με χρήση
βιοεξανθρακώματος (biochar) σε
πειράματα συνεχούς ροής»

Αντωνία Μαντωνανάκη

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής

Δέσποινα Πεντάρη, Λέκτορας

ΧΑΝΙΑ 2014

*Στη γιαγιά Αντωνία,
στον παππού Αντώνη &
στην οικογένεια μου.*

*«Αν δε φυτέψουμε το δέντρο της γνώσης όταν είμαστε νέοι,
δε θα μας δώσει τον ίσκιο του όταν θα έχουμε γεράσει.»*

Φίλιπ Στάνχοπ
(1694-1773)

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους, που ο καθένας με τον δικό του τρόπο συνέβαλε στην εκπόνησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ.Ευάγγελο Γιδαράκο, που τόσο στο προπτυχιακό όσο και στο μεταπτυχιακό επίπεδο, μου επέδειξε εμπιστοσύνη στην ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, που θεωρείται τομέας αυξανόμενης δράσης από την επιστημονική κοινότητα. Με αυτό τον τρόπο μου παρείχε την ευκαιρία να αποκτήσω πολύτιμες γνώσεις και να συνειδητοποιήσω με τι θα θελα να ασχοληθώ στο μέλλον. Ακόμα, τον ευχαριστώ πολύ για τις συμβουλές του και την καθοδήγηση που μου προσέφερε.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια Διδάκτωρ του Πολυτεχνείου Κρήτης Πελλέρα Φραντσέσκα-Μαρία, η οποία με την πολύτιμη εμπειρία, γνώσεις και καθοδήγησή της, βοήθησε σημαντικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ, ακόμα, το προσωπικό του Εργαστηρίου «Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων», καθώς και όλους τους φοιτητές του Εργαστηρίου για την άψογη συνύπαρξη και συνεργασία. Ιδιαίτερες ευχαριστίες αρμόζουν στην υποψήφια Διδάκτωρ του Πολυτεχνείου Κρήτης Σημαντηράκη Φωτεινή και την Καστανάκη Ελένη, για τη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου, τη βοήθειά τους στην κατανόηση μέρος αυτών και τις συμβουλές-υποδείξεις τους, όποτε χρειαζόταν.

Ιδιαίτερη εκτίμηση και ευχαριστίες αποδίδονται στη Λέκτορα κα. Δέσποινα Πεντάρη, η οποία συνέβαλε καθοριστικά για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Καθόλη τη διάρκειά της προσέφερε σημαντική βοήθειά στη διεξαγωγή των αναλύσεων ατομικής απορρόφησης με φλόγα, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ακόμα, μας παρείχε τις πειραματικές στήλες, βοήθησε πολύ στην επεξήγηση αποτελεσμάτων και εννοιών, και διέθεσε χρόνο για την αξιολόγηση της εργασίας ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και τους συνεργάτες του, για τη σημαντική βοήθεια στη διεξαγωγή των πειραμάτων μου με τις μετρήσεις του pH, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας-Μικρορύπανσης, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τους ευχαριστώ επίσης, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξαν και την άψογη συνεργασία.

Σε αυτή την εργασία συνέβαλαν ακόμα ο Δρ. Στρατάκης και η κ. Παντελάκη με τις αναλύσεις τους στην ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (XRD) και τη μέτρηση ειδικής επιφάνειας (BET), αντίστοιχα. Οφείλω να τους ευχαριστήσω για το χρόνο που διέθεσαν για την πραγματοποίηση των μετρήσεων.

Ευχαριστίες εκφράζονται προς τον Καθηγητή κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για το χρόνο που διέθεσε στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους Καθηγητές μου που τόσο σε προπτυχιακό όσο και σε μεταπτυχιακό επίπεδο έπαιξαν καθοριστικό ρόλο διαμορφώνοντας τις γνώσεις μου, τον τρόπο σκέψης μου και δίνοντάς μου τα ερεθίσματα να συνεχίσω τη διερεύνηση των επιστημονικών μου οριζόντων.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω ευχαριστίες στη φίλη μου Αθηνά για την αμέριστη συμπαράστασή της όλο αυτό το διάστημα, στους φίλους όλων αυτών των χρόνων, καθώς και στα άτομα που έρχονται απροσδόκητα στη ζωή μου προσφέροντας καθοριστική βοήθεια.

Ολοκληρώνοντας, το μεγαλύτερο ευχαριστώ απευθύνεται στους γονείς μου, Εμμανουήλ και Ειρήνη, και στην αδερφή μου Χριστίνα για την αμέριστη συμπαράσταση και αγάπη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς αυτούς, την προτροπή να συνεχίσω στις δύσκολες στιγμές και την στήριξή τους δε θα είχα φτάσει ως εδώ. Πάντα είναι δίπλα μου, με συμβουλεύουν, υποστηρίζουν οποιαδήποτε απόφασή μου και μου μεταδίδουν υπομονή και επιμονή για να συνεχίσω.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ερευνάται η απομάκρυνση ιόντων συγκεκριμένων μετάλλων, χαλκού (Cu^{2+}) και μολύβδου (Pb^{2+}), από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας βιοεξανθράκωμα (biochar) σε πειράματα συνεχούς ροής. Το biochar προήλθε από πυρόλυση αποβλήτου χρησιμοποιημένου καφέ σε θερμοκρασία 600°C .

Αρχικά, για το υλικό που χρησιμοποιήθηκε έγιναν πειράματα χαρακτηρισμού, με σκοπό να κατανοηθούν οι ιδιότητές του για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων συνεχούς ροής. Το υλικό αυτό αξιολογήθηκε ως προς το pH του, τη στοιχειακή του ανάλυση, τη θερμογόνο δύναμη και το σημείο μηδενικού φορτίου του. Ακόμα, έλαβαν χώρα μετρήσεις ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD) και ειδικής επιφάνειας (BET).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα συνεχούς ροής με διάρκεια 56 h υπό σταθερή θερμοκρασία με τη βοήθεια στηλών. Ως ροφητικό υλικό στις στήλες χρησιμοποιήθηκε το biochar, ενώ τα υδατικά διαλύματα που διέρχονταν από αυτές, περιείχαν χαλκό και μολύβδο. Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν να προσδιοριστεί το χρονικό διάστημα που το σύστημα μπορεί να λειτουργήσει χωρίς να επέλθει κορεσμός κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Έτσι, μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών τιμών pH, διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων και διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση και απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων. Η επίδραση του pH, η οποία μελετήθηκε σε τιμές $\text{pH}=2$ & 5 , έδειξε ότι η ικανότητα ρόφησης των μετάλλων παρείχε ικανοποιητικά αποτελέσματα στη χαμηλή τιμή pH για το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα. Έπειτα, με τη μελέτη του ρυθμού ροής, σε δύο διαφορετικές τιμές ίσες με 0.5 & 4 mL/min , διαπιστώθηκε ότι πλήρης ρόφηση πραγματοποιήθηκε σε αργούς ρυθμούς, καθώς το διάλυμα παρέμεινε περισσότερο χρόνο στη στήλη. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τιμές $0.5 - 2 \text{ mmol/L}$.

Η μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων που ακολούθησε είχε στόχο να περιγράψει την απόδοση της στήλης και να προσδιορίσει το καλύτερο μοντέλο για την πρόβλεψη της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος. Μελετήθηκαν τα μοντέλα του Thomas, του Adams-Bohart και του Yoon-Nelson, παρέχοντας διαφορετικά αποτελέσματα το καθένα. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο του Thomas αντιπροσωπεύει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, χωρίς όμως να τα ικανοποιεί πλήρως. Τα άλλα δύο μοντέλα δεν παρείχαν υψηλές τιμές συντελεστών συσχέτισης, χαρακτηρίζοντας τα ως μη ικανοποιητικά για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων. Τέλος, συνοψίζοντας η διερεύνηση της απομάκρυνσης ιόντων χαλκού και μολύβδου από biochar έδειξε ότι καλύτερα αποτελέσματα επιφέρουν οι χαμηλότερες τιμές pH καθώς και οι χαμηλότεροι ρυθμοί ροής των διαλυμάτων.

ABSTRACT

This MSc dissertation investigates the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solution using biochar in column studies. The biochar material originated from spent coffee grounds and was converted into biochar through Pyrolysis at 600° C.

Initially the biochar was characterized with respect to its pH, elemental composition, calorific value and point of zero charge (pH_{PZC}). In addition, XRD analysis and BET surface area analysis were carried out.

Following a thorough characterization of the biochar, column experiments were performed in order to determine the best operation conditions for the adsorption system. The duration of experiments was 56 hours and they were performed at a constant temperature. The purpose of these experiments was to determine for the system the operation time without saturation under different conditions. To this end, the effect of three parameters on the adsorption process was studied. These parameters were the influence of the initial pH, the flow rate and the initial concentration of metals.

As demonstrated by the results of this study, the influence of pH, which was studied for the values pH=2 & 5, complete removal of metal ions from solution will take place lower pH values. In addition, the effect of flow rate (0.5 – 4 mL/min) shows that complete sorption is observed at a slow rate, as the solution has a longer residence time in column. Initial metals concentration ranged from 0.5 – 2 mmol/L.

Furthermore, the Thomas, Adams-Bohart and Yoon-Nelson models were used to model the experimental data. The Thomas model was in good agreement with the experimental data, in contrast with the other models, which provided low values of correlation coefficients (R^2). Finally, to summarize the removal of copper and lead ions from biochar shows that the best result was achieved at low pH values and low flow rate of solutions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT.....	8
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	12
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	14
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	16
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	18
2.1 Biochar	18
2.1.1 Εισαγωγή	18
2.1.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος.....	20
2.1.3 Ιδιότητες biochar.....	21
2.1.4 Εφαρμογές biochar.....	23
2.1.5 Biochar από απόβλητα καφέ.....	26
2.2 Μέταλλα.....	28
2.2.1 Γενικά στοιχεία	28
2.2.2 Χαλκός (copper)	29
2.2.3 Μόλυβδος (lead)	32
2.2.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης	35
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
3.1 Καφές.....	38
3.2 Παρασκευή biochar.....	38
3.3 Χαρακτηρισμός υλικών	40
3.4 Πειράματα συνεχούς ροής	42
3.4.1.Γενική μεθοδολογία	42
3.4.2 Επίδραση pH και επίδραση ρυθμού ροής.....	45

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	46
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	49
5.1 Χαρακτηρισμός υλικού.....	49
5.2 Πειράματα συνεχούς ροής	51
5.2.1 Επίδραση pH.....	51
5.2.2 Επίδραση ρυθμού ροής	65
5.2.3. Μηχανισμοί ρόφησης και ανταγωνιστικότητα μετάλλων	77
5.3 Μοντέλα πειραμάτων συνεχούς ροής.....	80
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	84
6.1 Συμπεράσματα	84
6.2 Προτάσεις	86
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	87
Α. Ελληνική βιβλιογραφία.....	87
Β. Ξένη βιβλιογραφία	87
Γ. Διαδίκτυο	94
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	95
Α. Δεδομένα χαρακτηρισμού υλικών	95
Β. Δεδομένα πειραμάτων διερεύνησης.....	98
Β.1 Επίδραση αρχικού pH	98
Β.2 Επίδραση ρυθμού ροής	103
Γ. Φωτογραφίες πειραμάτων	108

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κύριων συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα (Zouboulis et al., 2004)	37
Πίνακας 2: Όρια ανίχνευσης οργάνου για τα μέταλλα	43
Πίνακας 3: Συνθήκες πειραμάτων συνεχούς ροής.....	45
Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός του υλικού.....	50
Πίνακας 5: Παράμετροι μοντέλου Thomas για διάλυμα Cu(II) και Pb(II)	80
Πίνακας 6: Παράμετροι μοντέλου Adams-Bohart για διάλυμα Cu(II) και Pb(II).....	81
Πίνακας 7: Παράμετροι μοντέλου Yoon- Nelson για διάλυμα Cu(II) και Pb(II).....	82
Πίνακας 8: Μετρήσεις μετατροπής καφέ σε biochar.....	95
Πίνακας 9: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με C=2 mmol/L και Q=0.5 mL/min	98
Πίνακας 10: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με C=2 mmol/L και Q=4 mL/min	99
Πίνακας 11: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με C=1 mmol/L και Q=0.5 -4 mL/min	100
Πίνακας 12: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με C=0.5 mmol/L και Q=0.5 mL/min	101
Πίνακας 13: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με C=0.5 mmol/L και Q=4 mL/min	102
Πίνακας 14: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με pH=5 και C=0.5 mmol/L	103
Πίνακας 15: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με pH=5 και C=2 mmol/L	104
Πίνακας 16: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με pH=5 και C=1 mmol/L	105
Πίνακας 17: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με pH=2 και C=0.5 mmol/L	106
Πίνακας 18: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με pH=2 και C=2 mmol/L	107

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	51
Διάγραμμα 2: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	52
Διάγραμμα 3: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	52
Διάγραμμα 4: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	53
Διάγραμμα 5: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	54
Διάγραμμα 6: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	54
Διάγραμμα 7: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	56
Διάγραμμα 8: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	56
Διάγραμμα 9: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	57
Διάγραμμα 10: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	58
Διάγραμμα 11: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	58
Διάγραμμα 12: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	59
Διάγραμμα 13: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$	60
Διάγραμμα 14: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$	60

Διάγραμμα 15: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$	61
Διάγραμμα 16: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C= 0.5 \text{ mmol/L}$	62
Διάγραμμα 17: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C= 0.5 \text{ mmol/L}$	62
Διάγραμμα 18: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$	63
Διάγραμμα 19: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C= 0.5 \text{ mmol/L}$	65
Διάγραμμα 20: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C= 0.5 \text{ mmol/L}$	66
Διάγραμμα 21: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $\text{pH}=5$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$	66
Διάγραμμα 22: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C= 1 \text{ mmol/L}$	67
Διάγραμμα 23: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C= 1 \text{ mmol/L}$	68
Διάγραμμα 24: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $\text{pH}=5$ και $C=1 \text{ mmol/L}$	68
Διάγραμμα 25: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C= 2 \text{ mmol/L}$	70
Διάγραμμα 26: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C= 2 \text{ mmol/L}$	70
Διάγραμμα 27: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $\text{pH}=5$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	71
Διάγραμμα 28: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=2$ και $C= 0.5 \text{ mmol/L}$	72
Διάγραμμα 29: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=2$ και $C= 0.5 \text{ mmol/L}$	72
Διάγραμμα 30: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $\text{pH}=2$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$	73
Διάγραμμα 31: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=2$ και $C= 2 \text{ mmol/L}$	74

Διάγραμμα 32: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση R(%) για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=2$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	74
Διάγραμμα 33: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $\text{pH}=2$ και $C=2 \text{ mmol/L}$	75
Διάγραμμα 34: Ορυκτολογική ανάλυση (XRD).....	96

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Κίνητρα για την εφαρμογή της τεχνολογίας του biochar.....	19
Εικόνα 2: Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης biochar με ανόργανους ρύπους	25
Εικόνα 3: Προϊόντα επεξεργασίας αποβλήτων καφέ.....	27
Εικόνα 4: Αντιδραστήριο χαλκού, δίνει ένα βαθύ μπλε χρώματισμό παρουσία αμμωνίας.....	30
Εικόνα 5: Μετάλλευμα μολύβδου	33
Εικόνα 6: Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής biochar	39
Εικόνα 7: Σχέδιο πειραματικής στήλης	43
Εικόνα 8: Σχηματική περιγραφή πειραμάτων συνεχούς ροής.....	44
Εικόνα 9: Αρχικό υλικό - απόβλητο από χρησιμοποιημένο καφέ.....	108
Εικόνα 10: Προϊόν πυρόλυσης-biochar	108
Εικόνα 11: Ξήρανση αποβλήτου καφέ στους 100°C	109
Εικόνα 12: Κεραμικά σκεύη με απόβλητο καφέ μέσα σε κλίβανο πυρόλυσης.....	109
Εικόνα 13: Έπλυση biochar- διήθηση με αντλίες κενού	110
Εικόνα 14: Βαθμονόμησης αντλίας πειράματος.....	110
Εικόνα 15: Άμμος- χαλίκι για στήλη	111
Εικόνα 16: Προετοιμασία στήλης- πλήρωση της με υλικά	111
Εικόνα 17: Πειραματική διάταξη πριν τη λειτουργία του πειράματος.....	112

Εικόνα 18: Πειραματική διάταξη κατά τη λειτουργία του πειράματος	112
Εικόνα 19: Στήλη στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας	113
Εικόνα 20: Στήλη κατά τη διάρκεια του πειράματος.....	113
Εικόνα 21: Αντλία Watson- Marlow	114
Εικόνα 22: Αντλία Gilson.....	114
Εικόνα 23: pH Meter “METTLER TOLEDO”	115
Εικόνα 24: Στοιχειακός αναλυτής Euro Vector EA 300.....	115
Εικόνα 25: Φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης PERKIN-ELMER AAnalyst 100.	116
Εικόνα 26: Θερμιδόμετρο AC350 της LECO.....	116

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία μετάλλων στο περιβάλλον προκαλεί παγκόσμιο ενδιαφέρον, λόγω των πιθανών αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου, καθώς και την υδρόβια χλωρίδα και πανίδα. Όταν υπάρχει άμεση ή έμμεση διάθεση των μετάλλων σε εδάφη και νερά θέτονται σημαντικοί περιβαλλοντικοί κίνδυνοι, όπως είναι η υποβάθμισή τους και σε υψηλές συγκεντρώσεις η τοξικότητά τους (Agrafioti et al., 2014).

Η απομάκρυνση των μετάλλων από το ρυπασμένο νερό έχει γίνει ένα σημαντικό θέμα έρευνας λόγω των προβλημάτων τοξικότητας που προκαλούνται από τα μέταλλα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (Liu et al., 2009). Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων (biochar) για την απομάκρυνση μετάλλων από τα ύδατα είναι μια σχετικά νέα τεχνική που έχει προκαλέσει έντονο ενδιαφέρον κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών (Yang et al., 2014; Mohan et al., 2014).

Το biochar είναι το στερεό προϊόν που παράγεται από την πυρόλυση της βιομάζας με ελάχιστη παροχή οξυγόνου (Houben et al., 2013). Αποτελεί ένα φθινό και αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό, ειδικότερα αν προέρχεται από απόβλητα καθημερινής οικιακής χρήσης. Η σύνθεσή του είναι ανομοιογενής και περιέχει πτητικές ενώσεις και τέφρα. Ακόμα, η περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα είναι υψηλή με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις και να παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον.

Τα μέταλλα που μελετώνται σε αυτή τη διατριβή είναι ο χαλκός (Cu^{2+}) και ο μόλυβδος (Pb^{2+}). Ο χαλκός αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους ρύπους στο περιβάλλον και θεωρείται πολύ τοξικός για τους ζωντανούς οργανισμούς, όπως και ο μόλυβδος που αντιμετωπίζεται ως ρύπος προτεραιότητας. Έχει παρατηρηθεί ότι το biochar εμφανίζει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης αυτών των μετάλλων από υδατικά διαλύματα, και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνσή τους (Jiang et al., 2012).

Σκοπός αυτής της εργασίας αποτελεί η έρευνα συνεχούς ροής ώστε να προσδιοριστεί το χρονικό διάστημα στο οποίο το biochar μπορεί να προσροφά ιόντα μετάλλων, χωρίς να εμφανίζει δείγματα κορεσμού, κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Με αυτόν τον τρόπο θα προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος απομάκρυνσης μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Οι διαφορετικές συνθήκες έγκεινται στην επίδραση διαφορετικών pH, ρυθμών ροής διαλύματος και αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων.

Το biochar που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία προέρχεται από απόβλητα καφέ, τα οποία πυρολύθηκαν στους 600°C . Για την αξιολόγηση της ικανότητάς του πραγματοποιήθηκαν πειράματα χαρακτηρισμού, όπως pH και ειδική επιφάνεια (BET), ενώ η ικανότητα προσρόφησης του μελετήθηκε με πειράματα συνεχούς ροής για 56 h.

Τέλος, σημειώνεται ότι σύμφωνα με βιβλιογραφική ανασκόπηση, μέχρι στιγμής δεν έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα συνεχούς ροής για προσρόφιση μετάλλων με biochar που προέρχονται από απόβλητα καφέ, και γενικότερα μελέτες προσρόφισης μετάλλων με τέτοιου είδους biochar.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Biochar

2.1.1 Εισαγωγή

Το biochar ορίζεται ως ένα προϊόν πλούσιο σε άνθρακα που λαμβάνεται με τη θέρμανση της βιομάζας σε περιβάλλον περιορισμένου οξυγόνου (Lehmann and Joseph, 2009). Είναι το στερεό υπόλειμμα της ατελούς καύσης ή πυρόλυσης της βιομάζας, η οποία παράγει τρία υποπροϊόντα: το βιοέλαιο, το φυσικό αέριο και το βιοεξανθράκωμα. Το καθένα από αυτά τα υποπροϊόντα έχει ειδικές εφαρμογές, με το τελευταίο να μπορεί να δράσει ως το κατάλληλο υλικό για τις διαδικασίες διαχωρισμού, λόγω του πορώδους, της προσαρμοστικότητας της δομής του και του χαμηλού κόστους (Khar et al., 2013).

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στο biochar που παράγεται κυρίως από υπολείμματα βιομάζας χαμηλού κόστους, λόγω των πολλά υποσχόμενων δυνατοτήτων της σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, την επεξεργασία νερού, και γενικότερα την εξυγίανση του περιβάλλοντος. Παρόλο που το biochar μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους θερμικής μετατροπής, οι περισσότεροι ερευνητές εστιάζουν κυρίως στη μετατροπή του από αργή ή γρήγορη πυρόλυση (δηλαδή, ξηρή πυρόλυση). Ελάχιστες μελέτες έχουν διεξαχθεί εξετάζοντας τις πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές των biochar που παράγονται από εναλλακτικές τεχνολογίες θερμικής μετατροπής, όπως η υδροθερμική επεξεργασία (hydrochar) (Xue et al., 2012).

Τα υλικά, από τα οποία παράγεται το biochar, είναι κυρίως οργανικά, όπως τα υπολείμματα καλλιεργειών, το ξύλο, η κοπριά και άλλα παρόμοια υλικά, τα οποία έχουν στους πόρους τους λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας με όγκο και της ισχυρής συγγένειας για μη πολικές ουσίες, όπως τα PAHs, οι διοξίνες και τα φουράνια, το biochar μπορεί να είναι ένα καλό προσροφητικό για οργανικούς και ανόργανους ρύπους (Regmi et al., 2012). Το είδος πυρόλυσης και πρώτης ύλης είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των biochar στις διαδικασίες ρόφησης (Ahmad et al., 2014).

Άλλος ορισμός που αποδίδεται στο biochar αναφέρει ότι είναι η «απανθρακωμένη οργανική ύλη, που παράγεται με σκοπό να εφαρμοστεί σε εδάφη για να απομονώσει τον άνθρακα και να βελτιώσει τις ιδιότητες του εδάφους» (Lehmann and Joseph, 2009). Το Διεθνές Ινστιτούτο Biochar (IBI), αναφέρει ότι «biochar είναι ένα στερεό υλικό που λαμβάνεται από την απανθράκωση της βιομάζας» (<http://www.biochar-international.org/biochar>). Οι διάφοροι βαθμοί απανθράκωσης παράγουν μια μεγάλη ποικιλία από biochar για χρήση ως καύσιμο και ως προσροφητικό (Mohan et al., 2014).

Ένας από τους βασικούς στόχους δημιουργίας του είναι η τροποποίηση των γεωργικών εδαφών προκειμένου να απομονώσει άνθρακα από την οργανική ύλη και έτσι να αποφευχθεί η ανοργανοποίησή της. Ακόμα, επιδιώκει να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και συνεπώς την απόδοση των καλλιεργειών (Lehmann and Joseph, 2009). Όταν το biochar εισαχθεί στο έδαφος αυξάνει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών, τη μικροβιακή δραστηριότητα, την οργανική ύλη του εδάφους και την κατακράτηση νερού. Επιπλέον, ενισχύει τις αποδόσεις των καλλιεργειών στα εδάφη, μειώνει τις ανάγκες των λιπασμάτων, τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, την απόπλυση θρεπτικών συστατικών και τη διάβρωση (Mohan et al., 2014). Άλλοι λόγοι δημιουργίας του biochar είναι η διαχείριση των αποβλήτων, ο μετριασμός της κλιματικής αλλαγής και η παραγωγή ενέργειας, η οποία πρέπει να έχει σκοπό το κοινωνικό όφελος (Lehmann and Joseph, 2009).



Εικόνα 1: Κίνητρα για την εφαρμογή της τεχνολογίας του biochar (Lehman J. and Joseph S., 2009)

Τέλος, σύμφωνα με μελέτες το biochar δεν έχει παραχθεί ακόμα σε μεγάλη κλίμακα. Παρόλα αυτά αν η παραγωγή του αυξηθεί, η έλλειψη πρώτων υλών μπορεί να οδηγήσει σε προκλήσεις και προβλήματα, όπως η παραγωγή βιοενέργειας. Το biochar προωθείται κάτω από την ταμπέλα της αειφορίας, και μέχρι σήμερα εξακολουθεί να είναι αμφίβολο αν η παραγωγή του και η εφαρμογή του είναι βιώσιμη (Evangelou et al., 2014). Η βιωσιμότητα βασίζεται στην αρχή ότι πρέπει να πληρούνται οι απαιτήσεις του παρόντος χωρίς να διακυβεύεται η ικανότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις ανάγκες τους (WCED 1987).

2.1.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Οι πηγές βιομάζας μπορεί να περιοριστούν για την αειφόρο παραγωγή του βιοεξανθρακώματος (biochar). Το biochar μπορεί να παραχθεί ως ένα προϊόν από πολλές διαφορετικές διαδικασίες. Οι ιδιότητές του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά της κάθε διαδικασίας και επίσης από το υλικό στο οποίο εφαρμόζεται η μέθοδος (Manya, 2012).

Για το κέρδος των ιδιοτήτων της βιομάζας έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας της με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή της, οι οποίες χωρίζονται κυρίως σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει τις βιολογικές μεθόδους (αναερόβια χώνευση, υδρόλυση και ζύμωση) και η δεύτερη τις θερμικές (καύση, πυρόλυση, υγροποίηση και αεριοποίηση). Η μετατροπή της βιομάζας σε biochar ανήκει στις θερμικές διεργασίες και ως εκ τούτου το υλικό αυτό έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (συνήθως $> 28 \text{ kJ / g}$) (Mohan et al., 2014).

Η κύρια μέθοδος παραγωγής του biochar είναι η πυρόλυση. Η διεργασία αυτή συνίσταται στη θερμική αποδόμηση οργανικών υλικών απουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες ($300 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (Mohan et al., 2014). 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 (<http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrols.htm>).

Τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα πυρόλυσης, όπως η μέγιστη θερμοκρασία της διεργασίας, ο ρυθμός θέρμανσης, και η ποιότητα των πρώτων υλών (π.χ. το μέγεθος των σωματιδίων του περιεχομένου και νερό) επηρεάζουν σημαντικά το ποσοστό και την ποιότητα των προϊόντων πυρόλυσης (Mohan et al., 2014). Σε γενικές γραμμές, ισχύει ότι υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερη απόδοση biochar (αλλά υψηλότερη απόδοση του αερίου), με λιγότερο πρωτότυπες δομές και χημική σύσταση.

Ανάλογα με το χρόνο λειτουργίας και τη θερμοκρασία διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης: η συμβατική αργή πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση και η ακαριαία πυρόλυση (Mohan et al., 2014). Με βάση το είδος της πυρόλυσης παράγεται biochar με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, κάποιες από τις οποίες μπορούν να προκαλέσουν ποικίλες επιπτώσεις στο έδαφος (Brewer, et al., 2009).

Η συμβατική πυρόλυση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ξυλάνθρακα εδώ και χιλιάδες χρόνια. Σε αυτήν, η βιομάζα θερμαίνεται αργά στους περίπου 500°C απουσία αέρα και οι ατμοί παραμένουν για 5 έως 30 λεπτά, σε αντίθεση με τη γρήγορη πυρόλυση που διαφεύγουν αμέσως. Η γρήγορη πυρόλυση απαιτεί ξηρή πρώτη ύλη, ταχεία μεταφορά θερμότητας, γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας με τη θέρμανση μικρών σωματιδίων βιομάζας ($1-2 \text{ mm}$) έως $400-500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και χρόνους παραμονής του ατμού 1 s (με μέγιστο τα 5 s) (Mohan et al., 2014). Η πολύ γρήγορη

πυρόλυση αναφέρεται ως ακαριαία πυρόλυση, και αφορά την ταχεία μετακίνηση του υποστρώματος διαμέσου ενός θερμαινόμενου σωλήνα υπό βαρύτητα ή σε μια ροή αερίου. Αυτό το είδος της πυρόλυσης χρησιμοποιεί υψηλότερες θερμοκρασίες και μικρότερους χρόνους παραμονής και οι κύριες κατανομές των προϊόντων είναι παρόμοιες με αυτές της ταχείας πυρόλυσης (Chhiti Y. and Kemiha M, 2013).

Το στερεό προϊόν, που ονομάζεται βιοεξανθράζωμα (biochar), έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, η οποία διατηρείται παρά τις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες της πυρόλυσης, λόγω του οξυγόνου που είναι διαθέσιμο για περαιτέρω αντίδραση. Θεωρείται ότι η μετατροπή σε biochar συνεισφέρει στο σχηματισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) κατά την πυρόλυση βιομάζας, ιδιαίτερα σε χαμηλή θερμοκρασία. Οι πτητικές ουσίες που ελευθερώνονται από τη βιομάζα κατά την πυρόλυση μπορεί εν μέρει να συμπυκνωθούν για να παράγουν μια μορφή υγρού κλάσματος, που συνήθως ονομάζεται βιοέλαιο (Mohan et al., 2006; Chhiti Y. and Kemiha M, 2013).

2.1.3 Ιδιότητες biochar

Οι ιδιότητες του biochar που λαμβάνονται μετά την πυρόλυση της βιομάζας έχουν άμεση επίδραση στο μετέπειτα στάδιο οξειδωσής του, δεδομένου ότι η ποσότητα και ο τύπος των πόρων καθορίζουν την προσβασιμότητα του αερίου προς τις δραστικές θέσεις επιφανείας. Αυτές οι ιδιότητες επηρεάζονται αποφασιστικά όχι μόνο από τις ιδιότητες του μητρικού υλικού, αλλά επίσης και από τις συνθήκες λειτουργίας της πυρόλυσης, κυρίως το ρυθμό θέρμανσης, τη μέγιστη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία (Chhiti Y. and Kemiha M, 2013).

Η δομή του είναι ουσιαστικά άμορφη, αλλά μπορεί να περιέχει κρυσταλλικές δομές τοπικά (Downie et al, 2009). Το biochar έχει μια εξαιρετικά ετερογενή σύνθεση, η οποία περιέχει τόσο σταθερά όσο και ασταθή συστατικά όπως άνθρακα, πτητικές ενώσεις, ανόργανα άλατα (τέφρα) (Antal and Gronli, 2003). Χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, που περιλαμβάνει αρωματικές ενώσεις έξι ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους σε δακτυλίους. Η ετερογενής σύνθεση του biochar είναι αυτή που το κάνει σταθερό στο περιβάλλον.

Ανάλογα με την πρώτη ύλη, η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα των biochar ποικίλλει σημαντικά σε ένα φάσμα τιμών από 400 έως 900 g kg⁻¹ (Antal and Gronli, 2003; Bruun, 2011; Gaskin, et al., 2010). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες C λαμβάνονται από το σκληρό ξύλο που καίγεται σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, ενώ οι χαμηλές από την κοπριά. Ακόμα, ανάλογα με το υλικό προέλευσης τα biochar παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες στην επιφάνεια, το πορώδες και την ποσότητα των λειτουργικών ομάδων οι οποίες είναι σημαντικές για την περαιτέρω επίδρασή του. Έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και στην αύξηση της βιομάζας των καλλιεργειών. Χρησιμοποιούνται ακόμα

για την αποκατάσταση του εδάφους τόσο από μέταλλα όσο και από οργανικούς ρύπους (Tang et al., 2013).

Τέλος, το biochar μπορεί να περιέχει πολυάριθμες λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξύλιο, ακετόνη, εστέρες, αλδεΐδες, αμινο-NH₂, νίτρο-NO₂, και καρβοξύλο-(C = OOH)-ομάδες (Amonette and Joseph, 2009). Έτσι, η εξαιρετικά ετερογενής επιφάνεια του μπορεί να παρουσιάζει υδρόφιλα και υδρόφοβα χαρακτηριστικά, καθώς και όξινες και βασικές ιδιότητες, και συμβάλλει στην ικανότητά του να αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων (Atkinson et al., 2010). Τα πιο «φρέσκα» biochar έχουν συνήθως υδρόφοβο χαρακτήρα λόγω κυρίως των μη επιφανειακών πολικών χαρακτηριστικών τους (Lehmann et al., 2009).

Χαρακτηριστικά biochar

Το πορώδες του biochar εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες πυρόλυσης, καθώς και από την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του. Η αύξηση της θερμοκρασίας παράγει εξανθράκωμα με μεγαλύτερο πορώδες και επιφάνεια. 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, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τα biochar χωρίζονται σε μικροπορώδη (<2nm), μεσοπορώδη (2-50nm) και μακροπορώδη (>50nm) (Bruun, 2010).

Όσον αφορά τη δομή τους είναι γενικά άμορφη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης (<400° C), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>700° C) δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευμένες αρωματικές ενώσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες οι συζευμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες (Sims, 2002).

Επιπλέον, ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης και το είδος της βιομάζας, επηρεάζεται ανάλογα και το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος. Όταν εφαρμόζεται ακαριαία πυρόλυση το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκη σκόνη, ενώ στη συμβατική πυρόλυση παράγεται χονδρόκοκκο βιοεξανθράκωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περίπτωση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί εφαρμογή στο έδαφος, καθώς επηρεάζει την επίδρασή του στο έδαφος (Bruun, 2011).

Γενικά, θεωρείται ότι όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται, 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. (Μπουράς, 2012).

2.1.4 Εφαρμογές biochar

Το biochar χρησιμοποιείται σε τέσσερις μεγάλες περιοχές της περιβαλλοντικής διαχείρισης, οι οποίες περιλαμβάνουν τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, τη διαχείριση των αποβλήτων, το μετριασμό της κλιματικής αλλαγής, και την παραγωγή ενέργειας (Lehmann and Joseph, 2009).

Οι κύριες εφαρμογές του biochar περιλαμβάνουν τη χρήση του ως προσροφητικό υλικό, για την απομάκρυνση ρύπων, και την εφαρμογή του στο έδαφος, ως εδαφοβελτιωτικό υλικό. Αναλυτικότερα:

➤ Προσροφητικό υλικό

Παρόλο που οι ενεργοί άνθρακες είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά, το biochar μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για την προσρόφηση ουσιών έχοντας την κατάλληλη δομή. Επίσης, ορισμένα στάδια της διεργασίας της πυρόλυσης μπορούν να τροποποιηθούν προκειμένου να παραχθεί εξανθράκωμα με προσροφητικές ικανότητες (Μπουράς, 2012).

Η προσρόφηση μετάλλων από στερεούς προσροφητές είναι μια διεργασία που αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική. Είναι μια από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων τοξικών μετάλλων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλο τρόπο (Πελλέρα, 2010).

➤ Εφαρμογή στο έδαφος

Η εφαρμογή του στο έδαφος γίνεται με βάση τις ιδιότητές του, δηλαδή με βάση τη γεωργική αξία από την ενισχυμένη κατακράτηση θρεπτικών στα εδάφη και την ικανότητα κατακράτησης νερού, από τη μόνιμη δέσμευση του άνθρακα και τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την εφαρμογή των biochar που καθορίζουν και την αποτελεσματικότητά του. Αυτές περιλαμβάνουν την ανάμειξη με λιπάσματα και σπόρους, την ομοιόμορφη ανάμειξη του εδάφους και το σκάλισμα στο έδαφος (Duku et al., 2011).

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε οργανικό C, το biochar έχει τη δυνατότητα να χρησιμεύσει ως βελτιωτικό εδάφους για τη βελτίωση των φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων των εδαφών. Η ικανότητα κατακράτησης νερού του εδάφους αυξάνεται με την αύξηση του οργανικού C. Ακόμα, η ικανότητα κατακράτησης νερού του εδάφους σχετίζεται με την υδροφοβικότητα και την επιφάνεια του biochar, καθώς και τη βελτίωση της δομής του εδάφους μετά την εφαρμογή του (Verheijen et al., 2010).

Η εφαρμογή του, όπως έχει ήδη αποδειχθεί, επηρεάζει τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Ο βαθμός της επίδρασης εξαρτάται βέβαια από το είδος του εδάφους και από άλλους παράγοντες όπως είναι οι κλιματικές συνθήκες. Πιο αναλυτικά τα χαρακτηριστικά που επηρεάζονται είναι:

✓ Το πορώδες

Η ενσωμάτωση του biochar στο έδαφος μπορεί να μεταβάλει τις φυσικές του ιδιότητες, όπως την υφή, τη δομή, το πορώδες και την πυκνότητα με αντίκτυπο στον αερισμό του εδάφους, την ικανότητα κατακράτησης νερού, την ανάπτυξη των φυτών και τη λειτουργικότητα του εδάφους. Το μέγεθος των πόρων του επηρεάζει το πορώδες του εδάφους. Επίσης, η μετακίνηση και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του με εκείνων του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα είτε να αυξηθεί ή να μειωθεί η διαπερατότητά του. Αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εδάφους, αλλά και από τις κλιματικές συνθήκες. Συνήθως όμως το αποτέλεσμα έγκειται στη μείωση του μεγέθους των πόρων του εδάφους.

✓ Ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος

Καθώς το biochar αυξάνει το πορώδες του εδάφους, το νερό κατακρατείται από το έδαφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

✓ Την πυκνότητα του εδάφους

Το biochar έχει πυκνότητα πολύ μικρότερη από αυτή των ανόργανων εδαφών, και ως εκ τούτου η εφαρμογή του στο έδαφος μπορεί να μειώσει τη συνολική πυκνότητα του εδάφους. Αυξήσεις της πυκνότητας παρατηρούνται όταν το biochar που εφαρμόζεται έχει χαμηλή μηχανική αντοχή και αποσυντίθεται σχετικά γρήγορα σε σωματίδια που γεμίζουν υπάρχοντες χώρους πόρων στα εδάφη (Verheijen et al., 2010).

✓ Την κινητικότητα μετάλλων στο έδαφος

Η αύξηση του pH λόγω της εφαρμογής του biochar στο έδαφος, επηρεάζει έντονα την κινητικότητα των μετάλλων. Όταν το pH του εδάφους διατηρείται σε επίπεδα μεγαλύτερα του 6.5, η διαλυτοποίηση και η απορρόφηση των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή (Μάστακα, 2007).

Εφαρμογές του biochar στην εξυγίανση νερού

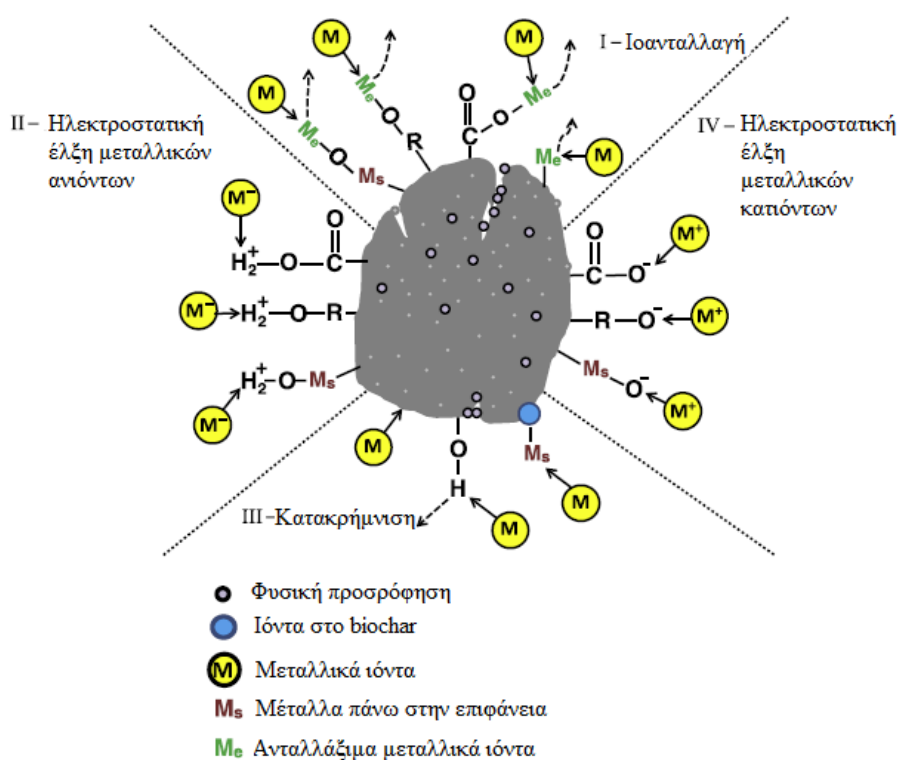
Οι εφαρμογές του biochar στην αποκατάσταση ρυπασμένων νερών αφορούν τόσο οργανικές, όσο και ανόργανες ενώσεις. Στις οργανικές ουσίες περιλαμβάνονται οι χρωστικές ουσίες, οι φαινόλες, τα φυτοφάρμακα, οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες καθώς και τα αντιβιοτικά. Αντίθετα, στις ανόργανες ουσίες περιλαμβάνεται η ομάδα των μετάλλων. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για την απομάκρυνση τέτοιων ουσιών από τα νερά, με την καθεμία να χρησιμοποιεί διαφορετικό είδος biochar (Mohan et al., 2014).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των biochar, οι οποίες επηρεάζονται από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στην απόδοση προσρόφησης των οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η βιομάζα, που έχει πυρολυθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι πιο αποτελεσματική για οργανικούς ρύπους, εξαιτίας της αυξημένης ειδικής

επιφάνειας. Αντιθέτως, το biochar που προέρχεται από χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης είναι αποτελεσματικό για ανόργανους ρύπους, λόγω της παρουσίας περισσότερων οξυγόνων στις λειτουργικές ομάδες και μεγαλύτερης απελευθέρωσης κατιόντων. Έτσι, οι ιδιότητες προσρόφησης των biochar επηρεάζονται ανάλογα με τον ρύπο που απομακρύνεται (Ahmad et al., 2013).

Επίδραση στην ακινητοποίηση μετάλλων

Όσον αφορά τα μέταλλα, τα biochar είναι ικανά να συγκρατούν τα ιόντα μετάλλων στις επιφάνειές τους, μειώνοντας έτσι τη διαθεσιμότητά τους (Beesley et al., 2011). Όταν έρθουν σε επαφή με ανόργανους ρύπους και πραγματοποιούν φυσική προσρόφηση, αναπτύσσουν κάποιους μηχανισμούς. Αυτοί οι μηχανισμοί είναι οι ακόλουθοι: ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μεταλλικού στόχου και ανταλλάξιμων μετάλλων στο biochar, ηλεκτροστατική έλξη των ανιόντων του μετάλλου, κατακρήμνιση του μεταλλικού στόχου και ηλεκτροστατική έλξη κατιονικού μετάλλου (Ahmad, 2013).



Εικόνα 2: Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης biochar με ανόργανους ρύπους (Ahmad et al., 2013)

2.1.5 Biochar από απόβλητα καφέ

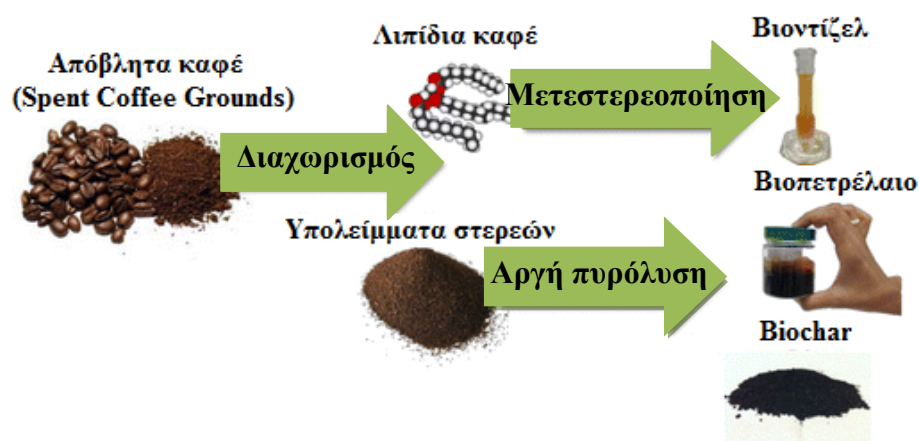
Ο καφές είναι ένα από τα αφθονότερα γεωργικά προϊόντα και το δεύτερο αγαθό με μεγαλύτερη διακίνηση σε όλο τον κόσμο, μετά από το πετρέλαιο (Petrik et al, 2014) . Είναι ένα δημοφιλές αρωματικό ρόφημα με κατανάλωση περίπου 500 δισεκατομμύρια φλιτζάνια ετησίως (Li et al., 2014) και εκτιμάται ότι τα επόμενα χρόνια θα φτάσει μέχρι τα 600 δισεκατομμύρια το χρόνο (Petrik et al., 2014). Η αυξημένη χρήση καφέ δημιουργεί συχνά σημαντικές ποσότητες στερεών υπολειμμάτων ή αλλιώς αποβλήτων καφέ, οι οποίες είναι γνωστές ως Spent Coffee Grounds (SCG) και δεν έχουν καμία εμπορική αξία (Tsai et al., 2012; Kim et al., 2014; Li et al., 2014).

Τα απόβλητα καφέ (SCG) είναι οι ουσίες που προέρχονται από την επεξεργασία της πρώτης ύλης του καφέ με ζεστό νερό ή ατμό για την προετοιμασία του στιγμιαίου καφέ (Petrik et al., 2014). Είναι, δηλαδή, τα κονιοποιημένα οργανικά υπολείμματα που δημιουργούνται μετά την εκχύλιση καφέ από τους κόκκους χρησιμοποιώντας ατμό υψηλής πίεσης. Αυτά τα απόβλητα είναι μικρά σωματίδια ($\approx 20 \mu\text{m}$) του οργανικού υλικού, που αποτελούνται από ίνες ($>50\%$), πολύπλοκες δομές λιγνίνης και μικρές περιοχές επιφάνειας ($7.5 \text{ m}^2/\text{g}$). Επιπροσθέτως, τα SCG περιέχουν ένα υλικό την ταννίνη, η οποία έχει πολυϋδροξύδια και πολυφαινόλες, ομάδες οι οποίες είναι σε θέση να προσροφούν μέταλλα (Kim et al., 2014).

Οι εφαρμογές των αποβλήτων SCG έχουν μελετηθεί σε διάφορα ερευνητικά πεδία. Σύμφωνα με τους Kim et al. (2012) οι πρόσφατες μελέτες με την χρήση αποβλήτων καφέ έχει επικεντρωθεί κυρίως στην εξαγωγή χρήσιμων ουσιών ή απομάκρυνση ρύπων στην υδατική φάση (όπως μέταλλα, μεταλλοειδή, οργανικές ουσίες). Άλλοι, χρησιμοποιούν τα απόβλητα του καφέ για την παραγωγή βιοντίζελ, σφαιριδίων καυσίμου (pellets) και κόμποστ, καθώς και σε ζωοτροφές (Kim et al., 2014; Cruz et al., 2014).

Τα απόβλητα καφέ περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων, όπως λιπαρά οξέα, λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, και άλλους πολυσακχαρίτες, που λόγω αυτών δικαιολογείται η αξιοποίησή τους (Pujol et al., 2013). Ακόμα, λόγω του ότι αποτελούνται από οργανικό υλικό που απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου για να αποσυντεθεί, όταν απορρίπτεται απευθείας στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσουν οικολογική τοξικότητα. Αυτή οφείλεται στο ότι προκαλείται σήψη της οργανικής ύλης, η οποία περιέχει διάφορες τοξικές ενώσεις, όπως φαινόλες, χλωρογενικό οξύ, υδροξυκινναμικό οξύ, παράγωγα κυνικού οξέος, καθώς και καφεΐνη και τανίνη (Kim et al., 2014; Limousy et al., 2013; Padmapriya et al., 2013). Έχει αναφερθεί ακόμα ότι αν τα απόβλητα καφέ συσσωρευτούν σε μεγάλες ποσότητες μπορούν να ζυμωθούν και να προκαλέσουν αυτανάφλεξη (Silva et al., 1998).

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει αρχίσει να μελετά τις ιδιότητες των αποβλήτων καφέ και τη χρήση biochar από αυτή τη βιομάζα ως προσροφητικό υλικό. Βέβαια, η μελέτη αυτή δεν είναι εκτεταμένη, αλλά βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Οι Pujol et al. (2013) μελέτησαν τη χημική σύνθεση αποβλήτων καφέ με διάφορες μεθόδους ώστε να εκτιμηθεί η πιθανή χρήση αυτού του υλικού ως πηγή των ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας κατάλληλη για διαφορετικές εφαρμογές. Αντίθετα, οι Kim et al. (2014) επιδίωξαν να αξιολογήσουν τις επιδράσεις του biochar από SCG για την απομάκρυνση μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα (από όξινες απορροές ορυχείων) και έδαφος με τη χρήση χημικών και βιολογικών εκτιμήσεων. Τέλος, οι Vardon et al., (2013), αξιοποίησαν πλήρως τα κατακάθια καφέ (SCG) για την παραγωγή βιοντίζελ, βιοπετρελαίου και biochar, χαρακτηρίζοντας πλήρως τις ιδιότητες του τελευταίου και χρησιμοποιώντας τον ως τροποποιητή εδάφους.



Εικόνα 3: Προϊόντα επεξεργασίας αποβλήτων καφέ (Vardon et al., 2013)

2.2 Μέταλλα

2.2.1 Γενικά στοιχεία

Ο όρος μέταλλα αναφέρεται σε οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο που έχει μια σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικό ή δηλητηριώδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αν και στη σημερινή εποχή 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 τοξικά μέταλλα όπως το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), το χαλκό (Cu), τον υδράργυρο (Hg), το νικέλιο (Ni), το μόλυβδο (Pb) και τον ψευδάργυρο (Zn).

Τα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης και ως εκ τούτου δεν μπορούν να αποδομηθούν ή να καταστραφούν. Είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στα εδάφη, σε ιζήματα και σε ζωντανούς οργανισμούς. Σε ένα μικρό ποσοστό εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Ως ιχνοστοιχεία (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για τη διατήρηση του μεταβολισμού του ανθρώπινου σώματος. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να οδηγήσουν σε δηλητηρίαση.

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 (<http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>, http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_greek.php).

Η ρύπανση των υδάτων που προκαλείται από μέταλλα αποτελεί μείζονα απειλή σε όλο τον κόσμο με συσσωρευτικές, χρόνιες και βλαβερές συνέπειες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (Elaigwu et al., 2014). Τα μέταλλα είναι ενώσεις κυρίως διαλυτές και δυνητικά τοξικές σε υψηλά επίπεδα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τους άλλους ζωντανούς οργανισμούς (Regmi et al., 2012).

Η διάχυση των μετάλλων στο περιβάλλον επέρχεται κυρίως από ανθρώπινες ενέργειες, όπως η επιμετάλλωση, οι εργασίες εξόρυξης και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι υψηλές συγκεντρώσεις τους στο περιβάλλον οφείλονται στο ότι η συσσώρευση τους δεν είναι βιοδιασπώμενη και μπορεί έτσι να μεταφερθεί στους ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας τοξικότητα (Kim et al., 2014).

Ο χαλκός είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους ρύπους στο περιβάλλον και θεωρείται ότι είναι πολύ τοξικός για τους ζωντανούς οργανισμούς (Pellera et al., 2012).

Ο μόλυβδος είναι τοξικό μέταλλο και αντιμετωπίζεται ως ρύπος προτεραιότητας. Στην ατμόσφαιρα εκπέμπεται από την καύση ορυκτών καυσίμων και θειούχων μεταλλευμάτων τήξης, ενώ η εμφάνισή τους στις λίμνες και στα ρυάκια οφείλεται σε όξινη απορροή. Το όριο μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι 0.05 mg/L, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), την American Water Works Association (AWWA) και το Προεδρείο Ινδικών Προτύπων (BIS). Επιπλέον, η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (USEPA) έχει ορίσει μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό τα 15 ppb (Mohan et al., 2014).

Για την απομάκρυνση των μετάλλων από το νερό έχουν χρησιμοποιηθεί συμβατικές μέθοδοι και τεχνολογίες όπως: χημική καθίζηση, ανταλλαγή ιόντων, χημική οξειδωση και αναγωγή και διήθηση. Άλλοι τρόποι απομάκρυνσης μετάλλων αποτελούν η τεχνολογία μεμβράνης, η αντίστροφη ώσμωση, η εξουδετέρωση, η ηλεκτροχημική επεξεργασία, η ηλεκτροδιάλυση και η επίπλευση. Τέλος, τέτοιες τεχνολογίες είναι ακόμα η ηλεκτροεπίπλευση, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα (Pellera et al., 2012).

2.2.2 Χαλκός (copper)

Προέλευση

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα. Το μέταλλο αυτό έχει ένα κοκκινωπό χρώμα, με ένα ολοεδρικό κεντρωμένο κυβικό πλέγμα και ατομικό αριθμό 29. Βρίσκεται στην ομάδα Ib του περιοδικού πίνακα, μαζί με ασήμι και χρυσό και έχει πολύ υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλή αντιδραστικότητα.

Τα κράματα ορείχαλκου και μπρούντζου του, που δημιουργεί με τα αντίστοιχα ορυκτά, είναι πολύ σημαντικά. Σε υγρό αέρα σχηματίζει μια πρασινωπή επιφάνεια, που ονομάζεται πατίνα, με σκοπό να προστατευτεί από περαιτέρω προσβολή. Οι ενώσεις του συναντώνται συχνά ως άλατα Cu(II), τα οποία συχνά προσδίδουν μπλε ή πράσινο χρώμα στα ορυκτά, όπως ο αζουρίτης, και χρησιμοποιούνται ευρέως από τα ιστορικά χρόνια ως χρωστικές ουσίες.

Ο χαλκός ανήκει στα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος και οι ενώσεις του είναι ευρέως καταναεμημένες στη φύση, συμπεριλαμβανομένων των επιφανειακών και κάποιων υπόγειων υδάτων. Εμφανίζεται με τη μορφή διαλυμένων ή αδιάλυτων ενώσεων. Σε νερά με μεγάλες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, ο χαλκός βρίσκεται υπο μορφή Cu^{2+} και συμπλόκων. Σχηματίζει ενώσεις και σύμπλοκα με τα πυριτικά άλατα, σουλφίδια, νιτρικά και φωσφορικά άλατα. Μεταξύ των οργανικών ενώσεων υπάρχουν σύμπλοκα Cu με αμινοξέα, πολυπεπτίδια και χουμικές ουσίες. Μείωση του διαλυμένου οξυγόνου του νερού, της σκληρότητας, της θερμοκρασίας, του pH μπορούν να αυξήσουν την τοξικότητα του Cu^{2+} .

Οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού αποτελούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Συνήθως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις χαλκού εμφανίζονται στο περιβάλλον κατά την αποδέσμευσή τους κατά τη διάρκεια γεωργικών εφαρμογών. Η μέση τιμή σε μεγάλους ποταμούς παγκοσμίως είναι 1.48 $\mu\text{g/L}$.

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο συστατικό για τον ανθρώπινο μεταβολισμό. Η καθημερινή απαίτηση Cu από έναν ενήλικα ισούται με 1.25 mg (WHO 1996). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού είναι επιβλαβείς για την υγεία. Επειδή ο χαλκός δεν συσσωρεύεται στον οργανισμό τόσο εύκολα όπως ο υδράργυρος ή ο μόλυβδος, έχει καθοριστεί πως για να είναι επιβλαβής, η ημερήσια δόση χαλκού πρέπει να ανέλθει στα 100 mg. Συγκεντρώσεις χαλκού πάνω από 1 mg/L μπορεί να είναι επιβλαβείς για τα ψάρια και να περιορίζουν την ανάπτυξη της βλάστησης. Η τοξική επίδραση στα ψάρια περιλαμβάνει επίσης αλλαγές στην βιοχημεία, ανατομία, φυσιολογία, ανάπτυξη και συμπεριφορά τους.

Το μέγιστο επιτρεπτό όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το πόσιμο νερό είναι 0.1-3.0 mg/L αλλά για τα ψάρια και την υδρόβια ζωή είναι πολύ χαμηλότερο (0.005-0.112 mg/L). Η αντίστοιχη τιμή του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας για τα πόσιμα νερά έχει καθοριστεί σε 3 mg/L (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>, www.ecodonet.gr).



Εικόνα 4: Αντιδραστήριο χαλκού, δίνει ένα βαθύ μπλε χρώματισμό παρουσία αμμωνίας (<http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>)

Εφαρμογές και χρήσεις

Ο χαλκός χρησιμοποιείται κυρίως για κατασκευές ηλεκτρικού εξοπλισμού, όπως στέγες και υδραυλικές εγκαταστάσεις, και για βιομηχανικά μηχανήματα, όπως οι εναλλάκτες θερμότητας και κράματά τους. Αποτελεί το ιδανικότερο μέταλλο για την ηλεκτρική καλωδίωση, καθώς μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί και να τροποποιηθεί. Επιπλέον, μπορεί να μετατραπεί εύκολα σε λεπτό σύρμα και έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Υπάρχουν πολυάριθμα κράματα χαλκού με πολλές σημαντικές χρήσεις. Κύρια κράματα χαλκού αποτελούν ο ορείχαλκος (μείγμα χαλκού με ψευδαργύρου), το κράμα χαλκός - κασσίτερος – ψευδάργυρος, το οποίο είναι αρκετά ισχυρό για την κατασκευή όπλων και κανονιών, και το κράμα χαλκού – νικελιού, γνωστό ως χαλκονικέλιο, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για την εξωτερική επένδυση νομισμάτων μικρής ονομαστικής αξίας.

Ο χαλκός αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά στα κράματα χρυσού και αργύρου, τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία κοσμημάτων, τροποιώντας το χρώμα, τη σκληρότητα και το σημείο τήξης τους.

(<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>, en.wikipedia.org/wiki/Copper).

Εμφάνιση στο περιβάλλον

Ο χαλκός είναι μια από τις πιο συνηθισμένες ουσίες που εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον και εξαπλώνεται μέσω των φυσικών φαινομένων. Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν ευρέως το χαλκό στις δραστηριότητές τους, όπως στη γεωργία και τη βιομηχανία. Γι αυτό το λόγο η εξόρυξη του χαλκού έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες και κατ' επέκταση οι ποσότητές του στο περιβάλλον.

Έχει παρατηρηθεί ότι τα ποτάμια εναποθέτουν ιλύ στις όχθες τους, η οποία είναι ρυπασμένη με χαλκό, εξαιτίας των λυμάτων που περιέχουν μεγάλες ποσότητες χαλκού και καταλήγουν σε αυτά. Ο χαλκός εισέρχεται στον αέρα, κυρίως μέσω της απελευθέρωσης κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και παραμένει εκεί μέχρι να οδηγηθεί στο έδαφος μέσω της βροχής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το έδαφος να ενισχυθεί με μεγάλες ποσότητες χαλκού, τόσο μέσω των υδάτων όσο και μέσω της ατμόσφαιρας.

Η απελευθέρωση του χαλκού στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Παραδείγματα των φυσικών πηγών είναι η σκόνη του αέρα, η αποσυντεθειμένη βλάστηση και οι δασικές πυρκαγιές. Παραδείγματα από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι η εξόρυξη, η παραγωγή μετάλλων, η παραγωγή ξυλείας και παραγωγής φωσφορικού λιπάσματος. Ο χαλκός εντοπίζεται συχνά κοντά σε ορυχεία, βιομηχανικούς χώρους, χώρους υγειονομικής ταφής και διάθεσης αποβλήτων.

Οι περισσότερες ενώσεις του δεσμεύονται είτε από ιζήματα νερού ή από σωματίδια του εδάφους. Οι διαλυτές ενώσεις του αποτελούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Συνήθως, υδατοδιαλυτές ενώσεις χαλκού εμφανίζονται στο περιβάλλον μετά την απελευθέρωσή του μέσω της εφαρμογής στη γεωργία.

Η παγκόσμια εξόρυξη χαλκού ανέρχεται σε 12 εκατομμύρια τόνους το χρόνο και τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα είναι περίπου 300 εκατομμύρια τόνους. Από αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα αποθέματα του αναμένεται να διαρκέσουν μόνο για

άλλα 25 χρόνια. Περίπου 2 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο επανακυλούνται με την ανακύκλωση. Στη σημερινή εποχή ο χαλκός εξορύσσεται σε σημαντικές ποσότητες στη Χιλή, την Ινδονησία, τις ΗΠΑ, την Αυστραλία και τον Καναδά, που από κοινού αυτά τα μέρη αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής χαλκού. Τέλος, το κύριο μέταλλευμα είναι ένα κίτρινο θειούχου χαλκο-σιδήρου που ονομάζεται χαλκοπυρίτη (CuFeS_2) (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>).

2.2.3 Μόλυβδος (lead)

Προέλευση

Ο μόλυβδος είναι ένα μπλε-λευκό λαμπερό μέταλλο, το οποίο αποτελεί χημικό στοιχείο της ομάδας του άνθρακα με ατομικό αριθμό 82 και ατομικό βάρος 207.2 g/mol. Έχει τον υψηλότερο ατομικό αριθμό από όλα τα σταθερά στοιχεία και τα τέσσερα σταθερά ισοτόπα του αποτελούνται από 82 πρωτόνια, με γνωστότερο το μόλυβδο-208 (lead 208). Τα ισότοπα του είναι τα τελικά προϊόντα από τα τρία φυσικά ραδιενεργά στοιχεία.

Επιπλέον, ο μόλυβδος είναι ένα ιχνοστοιχείο, το οποίο βρίσκεται φυσικά στο έδαφος και το νερό. Η μεταλλική μορφή του δε διαλύεται στο νερό αλλά μπορεί να σχηματίσει ενώσεις ως Pb^{2+} . Ο σχηματισμός των ενώσεων εξαρτάται από την οξύτητα και τη θερμοκρασία του νερού. Είναι από τα πιο παλιά χρησιμοποιούμενα μέταλλα και λόγω της ευρύτατης χρήσης του είναι ευρέως διασκορπισμένο στο περιβάλλον.

Οι πηγές μολύβδου στα φυσικά νερά περιλαμβάνουν επίσης τις εναποθέσεις σκόνης μολύβδου από την ατμόσφαιρα, υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες (κυρίως χαλυβουργίες και παραγωγής μολύβδου), αστικές απορροές και εκροές από μεταλλεία. Τη σημερινή εποχή, μεγαλύτερες ποσότητες μολύβδου παράγονται από την ανακύκλωση παρά από μεταλλεύματα.

Η μέση τιμή σε μεγάλους ποταμούς παγκοσμίως είναι 0.079 $\mu\text{g/L}$ ενώ συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί είναι μέχρι και 30 $\mu\text{g/L}$. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο στα πόσιμα νερά είναι 10 $\mu\text{g/L}$ σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και 50 $\mu\text{g/L}$ για την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Ο μόλυβδος εφόσον εκτεθεί στην φύση και έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε νεφρά, συκώτι και αίμα, δερματίτιδες, αλλεργίες, βλάβη σε πνεύμονες και καρκινογενέσεις. Γι' αυτό τα υλικά τα οποία περιέχουν μόλυβδο, όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, επιβάλλεται να ανακυκλώνονται.

Σε περίπτωση κατάποσης του είναι δηλητηριώδες τόσο για τα ζώα και όσο και για τον άνθρωπο, αφού βλάπτει το νευρικό σύστημα και προκαλεί διαταραχές του

εγκεφάλου. Όπως και το στοιχείο υδραργύρου, ο μόλυβδος είναι μια νευροτοξίνη που συσσωρεύεται τόσο σε μαλακούς ιστούς όσο και σε οστά (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm#Lead>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Lead#Applications>, <http://www.ecodonet.gr/>).



Εικόνα 5: Μετάλλευμα μολύβδου

(<http://en.wikipedia.org/wiki/Lead>)

Εφαρμογές και χρήσεις

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται ως στοιχείο χρωματισμού σε κεραμικά βερνίκια και σε ορισμένες κεριά που χρησιμοποιούνται στα καντλία. Αποτελεί την παραδοσιακή μεταλλική βάση για σωλήνες οργάνων, και χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Άλλες κύριες χρήσεις του μολύβδου είναι στο γυαλί των οθονών των υπολογιστών και των τηλεοράσεων, με σκοπό να προστατεύεται ο θεατής από την ακτινοβολία. Χρησιμοποιείται ακόμα σε καλύμματα, καλώδια, συγκολλητικά κράματα, σε κάποια κρυσταλλικά γυάλινα σκεύη, πυρομαχικά, έδρανα και ως βάρος σε αθλητικό εξοπλισμό.

Επιπλέον, ο μόλυβδος έχει πολλές χρήσεις στον κατασκευαστικό κλάδο. Χρησιμοποιείται στα τούβλα ως προστατευτικό κάλυμμα έναντι ακτινοβολίας και ως στρώμα ηχομόνωσης σε τοίχο, δάπεδο και οροφή στα στούντιο ήχου.

Λόγω της υψηλής του πυκνότητας και αντοχής του στη διάβρωση, ο μόλυβδος χρησιμοποιείται για την καρίνα του έρματος στα ιστιοφόρα και σε μάντες βάρους σε καταδύσεις για την εξουδετέρωση της φυσικής άνωσης του δύτη. Τέλος, ο μόλυβδος προστίθεται στον ορείχαλκο για να μειώσει τη φθορά των εργαλειομηχανών και με τη μορφή ταινιών χρησιμοποιείται στις ρακέτες του τένις (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Lead#Applications>).

Εμφάνιση στο περιβάλλον

Ο μόλυβδος εμφανίζεται σπάνια στη φύση στην καθαρή μορφή του. Συνήθως εντοπίζονται μεταλλεύματα μολύβδου με ψευδάργυρο, άργυρο και χαλκό και έτσι η

εξαγωγή του γίνεται μαζί με αυτά τα μέταλλα. Το κύριο ορυκτό μολύβδου είναι η Galena (PbS) και εξορύσσονται ακόμα κοιτάσματα cerrussite και anglesite. Η Galena εξορύσσεται στην Αυστραλία, στην οποία παράγεται το 19% του μολύβδου παγκόσμια, ακολουθούμενη από τις ΗΠΑ, την Κίνα, το Περού και τον Καναδά. Μικρές ποσότητες μολύβδου εξορύσσονται ακόμα στο Μεξικό και τη Δυτική Γερμανία. Η παγκόσμια παραγωγή του μολύβδου είναι 6 εκατομμύρια τόνους ετησίως, και τα αποθέματα του εκτιμώνται σε 85 εκατομμύρια τόνους, τα οποία φτάνουν το πολύ μέχρι 15 χρόνια.

Ο μολύβδος εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον και οι περισσότερες συγκεντρώσεις του είναι αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως οι βενζινοκινητήρες. Μέσω αυτών δημιουργούνται άλατα (χλωρίου, βρωμίου), τα οποία εισέρχονται στο περιβάλλον από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια πέφτουν στο έδαφος αμέσως και ρυπαίνουν αυτό ή τα επιφανειακά ύδατα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια μετακινούνται μέσω του αέρα και παραμένουν στην ατμόσφαιρα. Μέρος του μολύβδου της ατμόσφαιρας επιστρέφει στην επιφάνεια της γης μέσω της βροχής. Ο κύκλος μολύβδου που προκαλείται από την ανθρώπινη δραστηριότητα είναι πιο εκτεταμένος απ' ό,τι ο φυσικός κύκλος του. Έτσι, η ρύπανση μολύβδου αποτελεί πλέον παγκόσμιο ζήτημα (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>).

Επιδράσεις στην υγεία

Ο μολύβδος αποτελεί ένα από τα τέσσερα μέταλλα που έχουν τις πιο επιζήμιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και μπορεί να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα μέσω της πρόσληψης της τροφής (σε ποσοστό 65%), του νερού (20%) και του αέρα (15%).

Έχει βρεθεί ότι ο μολύβδος δεν διαδραματίζει κανένα ουσιαστικό ρόλο στο ανθρώπινο σώμα και προκαλεί ανεπιθύμητες επιπτώσεις μετά την πρόσληψη του. Κάποιες από τις ανεπιθύμητες ενέργειες είναι η διακοπή της βιοσύνθεσης της αιμοσφαιρίνης, η αναιμία, η αύξηση στην πίεση του αίματος και η νεφρική βλάβη. Άλλες επιπτώσεις είναι η διατάραξη του νεφρικού συστήματος, η βλάβη του εγκεφάλου και οι μειωμένες μαθησιακές ικανότητες παιδιών, όπως η επιθετικότητα, η παρορμητική συμπεριφορά και η υπερκινητικότητα (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>).

Επιδράσεις στο περιβάλλον

Ο μολύβδος συσσωρεύεται στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών και των οργανισμών του εδάφους, οι οποίοι παθαίνουν δηλητηρίαση από αυτόν. Οι συγκεντρώσεις του στο έδαφος διαταράσσουν τις λειτουργίες τους, ιδιαίτερα κοντά σε αυτοκινητόδρομους και καλλιεργήσιμα εδάφη, όπου μπορεί να βρεθούν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις. Όσον αφορά τους υδρόβιους οργανισμούς, τα οστρακοειδή είναι πιο ευαίσθητα, γι

αυτό και με μικρές ποσότητες μολύβδου έχουν επιπτώσεις στην υγεία τους. Το φυτοπλαγκτόν ακόμα μπορεί να διαταραχτεί με τις ποσότητες μολύβδου στη θάλασσα, πράγμα που έχει άμεση επίπτωση σε όλο τον θαλάσσιο κόσμο, αφού αποτελεί σημαντική πηγή παραγωγής οξυγόνου στη θάλασσα. Έτσι, δημιουργούνται ανησυχίες κατά πόσο η ρύπανση μολύβδου μπορεί να επηρεάσει τις παγκόσμιες ισορροπίες. Επομένως, ο μολύβδος είναι μια ιδιαίτερα επικίνδυνη χημική ουσία, καθώς μπορεί να συσσωρευτεί σε κάθε οργανισμό, αλλά και σε ολόκληρη την αλυσίδα τροφίμων (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>).

2.2.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης

Τη σημερινή εποχή η ρύπανση από μέταλλα έχει γίνει ένα από τα πιο σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Η επεξεργασία των μετάλλων είναι ιδιαίτερα ανησυχητική λόγω της δυστροπίας και την επιμονή τους στο περιβάλλον. Έτσι, για την ανταπόκριση στους αυξημένους και όλο πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, ένα ευρύ φάσμα των τεχνολογιών επεξεργασίας έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση μετάλλων από τα ύδατα και τα λύματα. Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν χημική κατακρήμνιση, ανταλλαγή ιόντων, προσρόφηση, διήθηση μεμβράνης, πήξη, κροκίδωση, επίπλευση και ηλεκτροχημικές μεθόδους (Fu F. and Wang Q., 2011).

Συνοπτικά παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι απομάκρυνσης τους:

❖ Χημική κατακρήμνιση

Η χημική κατακρήμνιση είναι αποτελεσματική και μακράν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στη βιομηχανία, λόγω του απλού και ανέξοδου τρόπου λειτουργίας της. Σε αυτή τη μέθοδο οι χημικές ουσίες αντιδρούν με ιόντα μετάλλων και σχηματίζουν αδιάλυτα ιζήματα. Αυτά τα ιζήματα μπορούν να διαχωριστούν από το νερό με καθίζηση ή διήθηση. Στη συνέχεια το επεξεργασμένο νερό μεταγγίζεται και ανάλογα απορρίπτεται ή επαναχρησιμοποιείται. Οι συμβατικές μέθοδοι χημικής κατακρήμνισης περιλαμβάνουν καθίζηση υδροξειδίου και καθίζηση σουλφιδίου (Fu F. and Wang Q., 2011).

❖ Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές λύσεις για την εξυγίανση του νερού και των υγρών αποβλήτων, κυρίως λόγω των πλεονεκτημάτων τους. Τέτοια πλεονεκτήματα είναι η περιβαλλοντική συμβατότητα, η ευελιξία, η υψηλή ενεργειακή απόδοση, η επιδεκτικότητα του αυτοματισμού και της ασφάλειας, καθώς και η αποτελεσματικότητα του κόστους. Αυτές οι τεχνικές θεωρούνται ταχείες και καλά ελεγχόμενες μέθοδοι, που απαιτούν λιγότερες χημικές ουσίες και παρέχουν καλές αποδόσεις μείωσης. Οι ενεργειακές απαιτήσεις και το λειτουργικό κόστος τους

εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως ο επιθυμητός βαθμός μείωσης της συγκέντρωσης των ρύπων και το είδος των προσμίξεων (Pulka et al., 2014).

❖ Αντίστροφη ώσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση είναι μια τεχνική που αναγκάζει ένα διαλύτη να μεταφερθεί από μία περιοχή υψηλής συγκέντρωσης μέσω μιας μεμβράνης σε μία περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης, εφαρμόζοντας μια πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση. Η μεμβράνη είναι ημιπερατή, που σημαίνει ότι επιτρέπει τη διέλευση του διαλύτη αλλά όχι της διαλυμένης ουσίας (Bakalar et al., 2009). Η επιτυχία της τεχνολογίας αυτής οφείλεται στο χαμηλό κόστος, στην απλότητα της λειτουργίας της, στην υψηλή απόδοση και στην εξοικονόμηση χημικών υλών σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Δεν απαιτεί μεγάλο όγκο ισχυρών όξινων και καυστικών χημικών ουσιών, όπως εκείνες που απαιτούνται για τις μεθόδους του συστήματος ανταλλαγής ιόντων και της κατακρήμνισης. Τέλος, η τεχνική αυτή είναι εφαρμόσιμη για τον διαχωρισμό, τη συγκέντρωση και την κλασμάτωση τόσο οργανικών όσων και ανόργανων ουσιών σε υδατικά ή μη υδατικά διαλύματα (Mohsen-Nia et al., 2007).

❖ Ανταλλαγή ιόντων

Οι διαδικασίες αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση μετάλλων από λύματα λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων τους, όπως υψηλή δυναμικότητα επεξεργασίας, υψηλή απόδοση απομάκρυνσης και γρήγορη κινητική. Η ρητίνη ανταλλαγής ιόντων, είτε φυσική είτε συνθετικά στερεή, έχει την ειδική ικανότητα να ανταλλάσσει τα κατιόντα της με τα μεταλλικά ιόντα. Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες αυτές, προτιμώνται συνήθως οι συνθετικές ρητίνες, λόγω το ότι είναι αποτελεσματικές για την σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα (Alyüz and Veli, 2009; Fu F. and Wang Q., 2011). Η πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων επηρεάζεται από ορισμένες παραμέτρους, όπως το pH, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τον χρόνο επαφής. Εκτός από τις συνθετικές ρητίνες, οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα λόγω του χαμηλού κόστους τους και της αφθονίας τους (Fu F. and Wang Q., 2011).

❖ Προσρόφηση

Τα τελευταία χρόνια η προσρόφηση αναγνωρίζεται ως μια αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων με μέταλλα. Η διαδικασία αυτή προσφέρει ευελιξία στο σχεδιασμό και τη λειτουργία και είναι μερικές φορές αναστρέψιμη, αφού προσροφητικά μπορούν να αναγεννηθούν με κατάλληλη διεργασία εκρόφησης (Fu F. and Wang Q., 2011). Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στην συσσώρευση μιας ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, όπως στερεού και υγρού ή στερεού και αερίου. Στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, υπάρχουν ασύμμετρες δυνάμεις έλξης, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την προσρόφηση. Σε περιπτώσεις όπου η προσρόφηση οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις van der Waals, ονομάζεται φυσική προσρόφηση, ενώ όταν υπάρχει χημική σύνδεση

μεταξύ προσροφητικού και προϊόντος προσρόφησης μορίου, ονομάζεται χημειορόφηση (Bhatnagar A. and Sillanpaa, 2010) .

Ακολουθεί πίνακας που παρουσιάζει τα κύρια μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων:

Πίνακας 1: Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κύριων συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα (Ζουβουλής et al., 2004)

<i>Μέθοδος</i>	<i>Μειονεκτήματα</i>	<i>Πλεονεκτήματα</i>
<i>Χημική κατακρήμνιση</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. δύσκολος διαχωρισμός b. διάθεση τοξικών αποβλήτων c. όχι πολύ αποτελεσματική 	<ul style="list-style-type: none"> a. απλή b. σχετικά φθηνή
<i>Ηλεκτροχημικές μέθοδοι</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. εφαρμόζεται για υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων b. ευαίσθητη σε ειδικές συνθήκες 	<ul style="list-style-type: none"> a. ανάκτηση μετάλλου
<i>Αντίστροφη ώσμωση</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. εφαρμογή υψηλής πίεσης b. απολέπιση/ ρύπανση της μεμβράνης c. ακριβή 	<ul style="list-style-type: none"> a. καθαρή εκροή
<i>Ανταλλαγή ιόντων</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. ευαίσθητη στην παρουσία σωματιδίων b. ακριβές ρητίνες 	<ul style="list-style-type: none"> a. αποτελεσματική b. δυνατή ανάκτηση μετάλλου
<i>Προσρόφηση</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. όχι πολύ αποτελεσματική για κάποια μέταλλα 	<ul style="list-style-type: none"> a. συμβατικά προσροφητικά

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Καφές

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής στηρίχθηκε σε απόβλητα χρησιμοποιημένου καφέ, τα οποία προήλθαν από μηχανές εσπρέσσο των κυλικείων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα δείγματα συλλέχτηκαν σε ειδικά δοχεία και μεταφέρθηκαν στο χώρο του εργαστηρίου για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αφού πρώτα έλαβε χώρα ξήρανση στους 105° C. Η ξήρανση είχε σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και την παρασκευή κατάλληλου υλικού προς χρήση.

3.2 Παρασκευή biochar

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το biochar (coffee biochar), το οποίο παρήχθη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία πυρόλυσης. Η παρασκευή του ακολούθησε διαδικασία δύο σταδίων.

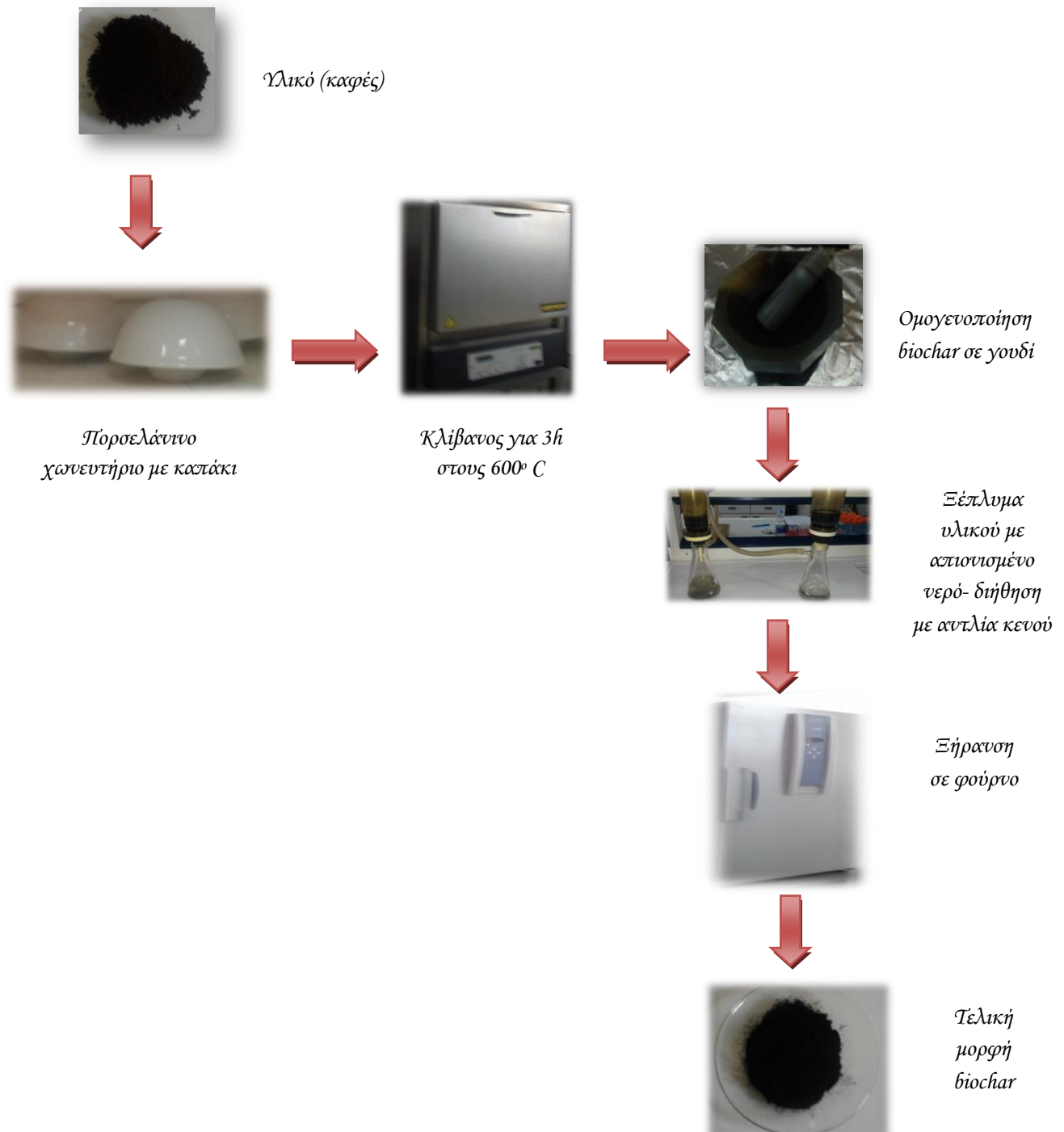
Κατά το πρώτο στάδιο, η πυρόλυση του καφέ έγινε σε συνθήκες περιορισμένης περιεκτικότητας σε οξυγόνο σε θερμοκρασία 600° C. Αρχικά τοποθετήθηκε ικανή ποσότητα από τον καφέ σε ειδικό χωνευτήριο από πορσελάνη μέχρι την πλήρωσή του, συμπιέστηκε ώστε να περιοριστεί η ύπαρξη αέρα μέσα στο χωνευτήριο και καλύφθηκε με ειδικό πορσελάνινο καπάκι. Έπειτα το ειδικό χωνευτήριο με την ποσότητα καφέ και το καπάκι τοποθετήθηκαν στον κλίβανο για τρεις ώρες. Κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας επιτεύχθηκε η θερμοκρασία στο εσωτερικό του κλιβάνου και τις επόμενες δύο ώρες διατηρήθηκε. Το ποσοστό μετατροπής του καφέ σε biochar στη συγκεκριμένη θερμοκρασία δεν ήταν υψηλό, γι αυτό η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε αρκετές φορές, μέχρις ότου συμπληρωθεί ικανή ποσότητα για την διεξαγωγή πειραμάτων συνεχούς ροής και χαρακτηρισμού του υλικού.

Στη συνέχεια, ακολούθησε ομογενοποίηση του biochar μέσω της διάλυσης τυχόντων συσσωματωμάτων σε γουδί, ώστε να διευκολυνθεί το στάδιο της έκπλυσης. Το παραγόμενο υλικό τοποθετήθηκε σε πλαστικές σακούλες με αεροστεγές κλείσιμο και αποθηκεύτηκε σε αφυγραντήρα, μέχρι το επόμενο στάδιο.

Κατά το δεύτερο στάδιο, αυτό της έκπλυσης του προϊόντος της πυρόλυσης, το υλικό τοποθετήθηκε σε κωνικές φιάλες μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1/15 (g/mL). Στη συνέχεια, οι κωνικές φιάλες οδηγήθηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 1 h και μετά το πέρας της ανάδευσης το περιεχόμενο των φιαλών υπέστη διήθηση. Η διήθηση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αντλίας κενού και το στερεό υπόλειμμα (biochar) που παρέμεινε στο φίλτρο ξεπλύθηκε τρεις φορές με ικανή ποσότητα απιονισμένου νερού (300 mL/φορά). Έπειτα, το στερεό υπόλειμμα οδηγήθηκε σε φούρνο ξήρανσης και παρέμεινε εκεί έως ότου να μην υπάρχει κάποιο ίχνος υγρασίας στο biochar. Μετά την ξήρανση το υλικό τοποθετήθηκε σε πλαστικές σακούλες με αεροστεγές κλείσιμο και φυλάχθηκε μέχρι να χρησιμοποιηθούν σε επόμενα πειράματα. Σκοπός του σταδίου έκπλυσης ήταν η απομάκρυνση της

περίσσειας τέφρας και ο καθορισμός της τελικής μορφής biochar. Για συντομία δόθηκε κωδικοποιημένη ονομασία του biochar που χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω: **CB600**.

Ακολουθεί σχηματική περιγραφή της παρασκευής biochar:



Εικόνα 6: Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής biochar

3.3 Χαρακτηρισμός υλικών

Στο σημείο αυτό αναφέρονται και σχολιάζονται οι κύριες ιδιότητες ως προς τις οποίες χαρακτηρίστηκε το υλικό της παρούσας διατριβής. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν τη στοιχειακή ανάλυση (C,H,N,S), τη θερμογόνο δύναμη, την ειδική επιφάνεια BET, την ορυκτολογική ανάλυση (XRD) και τη μελέτη των PAHs. Ακολουθεί εκτενέστερη περιγραφή των ιδιοτήτων:

❖ Στοιχειακή ανάλυση (C,H,N,S)

Με αυτή την ανάλυση προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των υλικών σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S), η οποία έγινε με τη βοήθεια της συσκευής EuroVector, Element Analysis CHNS-O. Η ανάλυση βασίζεται στις αρχές της καύσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των αερίων της καύσης. Αρχικά, περίπου 2 mg του δείγματος biochar τοποθετούνται μέσα σε ειδική κάψα από κασσίτερο. Η κάψα διπλώνεται κατάλληλα για να σφραγιστεί και τοποθετείται στον αυτόματο δειγματολήπτη 40 θέσεων, απ' όπου στη συνέχεια πέφτει αυτόματα στο εσωτερικό του οργάνου. Εκεί η κάψα καίγεται σε στήλη χαλαζία η οποία έχει θερμοκρασία 1020° C. Η ανάλυση του δείγματος διαρκεί 300 sec και ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο. Στη συνέχεια, τα αέρια που προκύπτουν διαχωρίζονται στη χρωματογραφική στήλη και ανιχνεύονται από ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος είναι τοποθετημένος στην έξοδο της χρωματογραφικής στήλης και μετατρέπει τη μέτρηση σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο στέλνεται στο λογισμικό της ανάλυσης.

❖ Θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου θερμιδόμετρου AC300 της LECO. Αρχικά, τοποθετείται 1g του υλικού σε ειδικό υποδοχέα, μέσα από τον οποίο περνά ένα λεπτό σύρμα, που χρησιμεύει για την ανάφλεξη των δειγμάτων. Έπειτα, η όλη συσκευή εισέρχεται σε μια οβίδα υψηλής ανθεκτικότητας σε πίεση 440 psi και σε ατμόσφαιρα καθαρού O₂. Η οβίδα τοποθετείται μέσα σε θάλαμο στο αυτόματο θερμιδόμετρο, όπου περικλείεται με νερό δημιουργώντας ισοθερμικό σύστημα. Ένας μικροεπεξεργαστής καταγράφει τη θερμοκρασία του νερού για 7 min. Τα αποτελέσματα διορθώνονται σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή μεταβολή του νερού, το μήκος του καμένου σύρματος, την περιεκτικότητα N₂S και την υγρασία του δείγματος. Το θερμιδόμετρο υπολογίζει την ανώτερη θερμογόνο δύναμη επί ξηρού δείγματος και η τιμή δίνεται σε μονάδες cal/g.

❖ Ειδική επιφάνεια (BET)

Η ειδική επιφάνεια του δείγματος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET), χρησιμοποιώντας τη συσκευή Nova 2200 της Quanta Chrome στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο όρος ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έρθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο, και μετράται σε m^2/g υλικού. Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στη φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ποσού του αζώτου, το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στη στερεή επιφάνεια, στο κανονικό σημείο βρασμού του (-195.8°C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική. Η θερμοκρασία απαέρωσης του υλικού ήταν 200°C και η ποσότητα που αναλύθηκε 0.5 g.

❖ Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του biochar πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου διάθλασης ακτίνων X (XRD, X-Ray Diffraction) με χρήση συσκευής τύπου D5000 της Siemens, στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η συσκευή αυτή διαθέτει ανοδικό σωλήνα ακτίνων-X από χαλκό και μονοχρωμάτορα. Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση, εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρειάστηκε 1 g δείγματος, το οποίο λειοτριβήθηκε σε γουδί και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ειδικό γυάλινο δειγματοφορέα, όπου ασκήθηκε πίεση ώστε να αποκτήσει επίπεδη επιφάνεια στο πάνω μέρος του.

Η μέτρηση του pH του υλικού και ο προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) δεν έλαβε χώρα στην παρούσα διατριβή, καθώς πραγματοποιήθηκε σε προηγούμενη μελέτη (Μαντωνανάκη, 2013). Παρόλα αυτά οι τιμές τους παρουσιάζονται στον χαρακτηρισμό των υλικών στο κεφάλαιο των *Αποτελεσμάτων*.

3.4 Πειράματα συνεχούς ροής

3.4.1. Γενική μεθοδολογία

Για την διεξαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής πραγματοποιήθηκαν πειράματα συνεχούς ροής (column experiments), τα οποία σχετίζονται με τη μελέτη της ανταγωνιστικότητας δύο μετάλλων (Cu(II) & Pb(II)) στο ίδιο υδατικό διάλυμα, ως προς την κάλυψη θέσεων στην επιφάνεια του biochar, και τη ρόφησή τους κάτω υπό διαφορετικές συνθήκες. Οι πειραματικές συνθήκες που διερευνήθηκαν ήταν η επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης, διαφορετικής ταχύτητας ροής (flow rate) και διαφορετικών τιμών pH.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε σε όλες τις σειρές πειραμάτων ήταν η ίδια, με τη μόνη διαφορά ότι κάθε φορά υπήρχε διαφορετική σταθερή παράμετρος πειράματος. Έτσι, αρχικά για όλα τα πειράματα έλαβε χώρα πλήρωση της στήλης με υαλοβάμβακα, άμμο και biochar. Πιο συγκεκριμένα, στο κάτω μέρος της στήλης τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, το οποίο είναι αδρανές υλικό και από πάνω του άμμος με σκοπό να συγκρατείται το υπερκείμενο υλικό προς εξέταση. Ακολούθησε η τοποθέτηση του υλικού (biochar) και από πάνω άλλο στρώμα άμμου, για να μην υπάρχει διαφυγή του υλικού με τη ροή του διαλύματος. Το ύψος της άμμου ήταν 1.5 και του υλικού 14 cm. Η καθεμία από τις στήλες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ύψος 19.5 και διάμετρο 2.4 cm.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε διάλυμα δύο μετάλλων (χαλκού και μολύβδου), ρυθμίστηκε το pH του ανάλογα, και οι στήλες τοποθετήθηκαν μέσα σε απαγωγό για την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Πριν αρχίσει η ροή του υγρού διαλύματος, πραγματοποιήθηκε κορεσμός της στήλης με απιονισμένο νερό, με σκοπό την επιβεβαίωση λειτουργίας της και την προετοιμασία του υλικού για την ρόφηση των μετάλλων. Η ροή των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αντλιών σε διαφορετικές ταχύτητες. Σε καθεμία από τις αντλίες είχε γίνει βαθμονόμηση, πριν τη χρήση τους, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές ταχύτητες χωρίς σφάλμα.

Ο χρόνος διεξαγωγής του κάθε πειράματος ήταν τρεις μέρες. Στη διάρκεια αυτών των ημερών επαναλαμβανόντουσαν μετρήσεις σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές κάθε δύο ώρες για οχτώ ώρες τη μέρα. Στο δείγμα που συλλεγόταν από κάθε μέτρηση γινόταν η διήθησή του σε ειδικά φιαλίδια και η μέτρηση του pH του. Η διήθησή τους έλαβε χώρα με σκοπό να απομακρυνθούν τα σωματίδια στερεού υλικού και να κρατηθεί μόνο το υγρό, από το οποίο θα εξαχθούν τα αποτελέσματα του πειράματος. Τα διηθήματα οξυνίζονταν με πυκνό (65%) οξύ [HNO₃] σε pH < 2 και φυλάγονταν στο ψυγείο (στους 4° C).

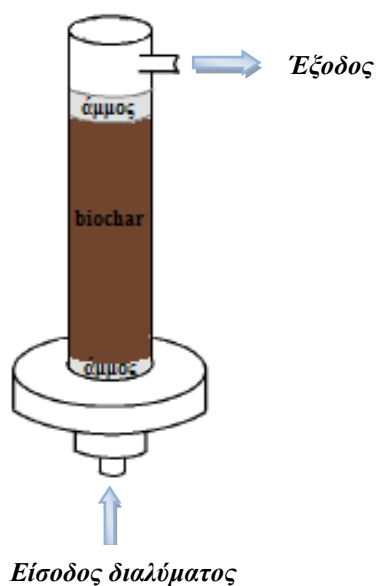
Τέλος, η ανάλυση των διηθημάτων και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης χαλκού και μολύβδου πραγματοποιήθηκε μέσω ατομικής απορρόφησης με φλόγα, χρησιμοποιώντας αναλυτή PERKIN-ELMER AAnalyst 100. Πριν τον προσδιορισμό σε Cu(II) και Pb(II) έγινε η καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα διαλύματα, οι

συγκεντρώσεις των οποίων ήταν 0.5, 1, 2 και 5 ppm, αντίστοιχα. Το όριο ανίχνευσης του συγκεκριμένου οργάνου για το καθένα από τα δύο μέταλλα παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2: Όρια ανίχνευσης οργάνου για τα μέταλλα

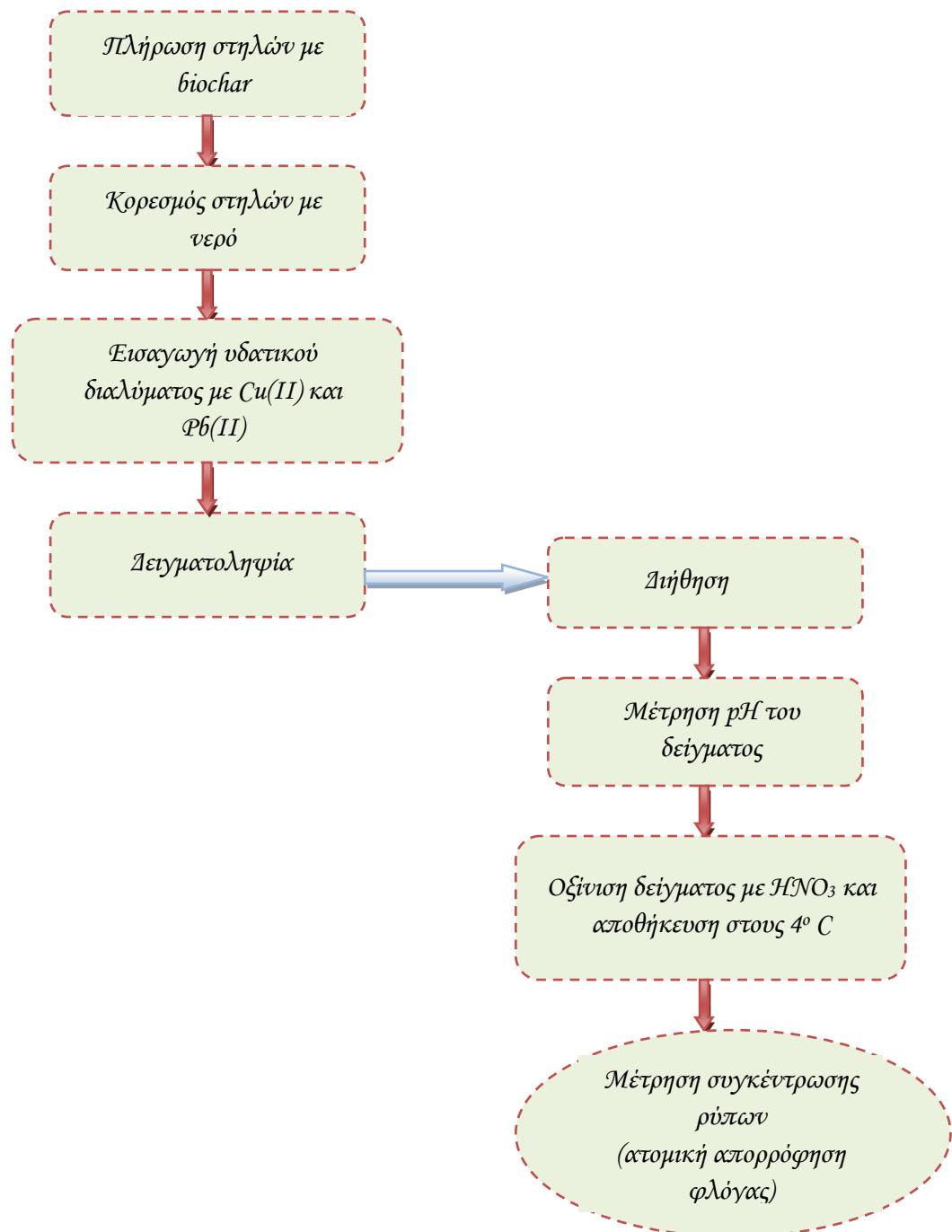
<i>Μέταλλο</i>	<i>Όριο ανίχνευσης οργάνου (mg/L)</i>
Χαλκός (Cu^{2+})	0.005
Μόλυβδος (Pb^{2+})	0.04

Ακολουθεί σχεδιαστική απεικόνιση της στήλης που χρησιμοποιήθηκε στη διεξαγωγή των πειραμάτων:



Εικόνα 7: Σχέδιο πειραματικής στήλης

Στην *Εικόνα 8* παρουσιάζεται η σχηματική περιγραφή των πειραμάτων συνεχούς ροής.



Εικόνα 8: Σχηματική περιγραφή πειραμάτων συνεχούς ροής

3.4.2 Επίδραση pH και επίδραση ρυθμού ροής

Κατά τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων μελετήθηκαν οι επιδράσεις διαφορετικών τιμών pH και διαφορετικών ρυθμών ροής ως προς την απόδοση της προσρόφησης της στήλης. Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων παρέμεναν σταθερές (0.5– 2 mmol/L), καθώς επίσης και το χρονικό διάστημα μελέτης ($t=3360$ min).

Όσον αφορά την επίδραση του pH, αρχικά ρυθμίστηκαν τα διαλύματα σε pH=2 & 5 και στη συνέχεια μελετήθηκαν οι επιδράσεις τους στην ρόφηση των δύο μετάλλων. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκε το κατάλληλο pH που επιφέρει μέγιστο χρόνο πλήρους ρόφησης των μεταλλικών ιόντων από το biochar στο μελετώμενο σύστημα.

Όσον αφορά την επίδραση των ρυθμών ροής, μελετήθηκαν δύο διαφορετικές τιμές σε 0.5 & 4 mL/min, αντίστοιχα, και η επίδραση τους στην απόδοση προσρόφησης της στήλης. Με αυτό τον τρόπο διαπιστώθηκε κατά πόσο η ταχύτητα επηρεάζει την προσρόφηση μετάλλων στο biochar και σε πόσο σύντομο χρονικό διάστημα.

Ακολουθεί πίνακας που εμφανίζει τις συνθήκες των πειραμάτων.

Πίνακας 3: Συνθήκες πειραμάτων συνεχούς ροής

<i>Μέταλλα</i>	<i>pH</i>	<i>Αρχική συγκέντρωση (mmol/L)</i>	<i>Ρυθμός ροής (mL/ min)</i>
Cu (II) & Pb(II)	5	0.5, 1, 2	0.5, 4
	2	0.5, 2	0.5, 4

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Σε αυτό το σημείο παρατίθενται οι εξισώσεις και οι υπολογισμοί που χρειάστηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

Αρχικά, έχοντας ως δεδομένα την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα καθώς και την τελική, η οποία μετρήθηκε από το μηχάνημα ατομικής απορρόφησης με φλόγα, υπολογίστηκε ο δείκτης απομάκρυνσης του κάθε μετάλλου. Ο δείκτης αυτός ισούται με τη διαφορά της αρχικής με αυτή της τελικής συγκέντρωσης, προς την αρχική συγκέντρωση επί εκατό. Η εξίσωση υπολογισμού του είναι η εξής:

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100$$

Όπου: R =απομάκρυνση [%]

C_o = η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mmol/L]

C_e = η τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mmol/L]

Στη συνέχεια, ακολούθησε μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων, με σκοπό την περιγραφή της απόδοσης της στήλης και τον προσδιορισμό του καλύτερου μοντέλου για την πρόβλεψη της δυναμικής συμπεριφοράς της (Chen et al., 2012 ; Tor et al., 2009). Τα μοντέλα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι του Thomas, του Adams-Bohart και του Yoon-Nelson.

➤ Thomas model

Αποτελεί ένα από τα πιο γενικά μοντέλα που χρησιμοποιείται ευρέως για να ερμηνεύσει τα δεδομένα των πειραμάτων συνεχούς ροής. Το μοντέλο αυτό υποθέτει την κινητική του Langmuir για τη ρόφηση-εκρόφηση και την μη ύπαρξη αξονικής διασποράς, και επίσης βασίζεται στην παραδοχή ότι η κινητήρια δύναμη απομάκρυνσης υπακούει στη δεύτερου βαθμού αναστρέψιμη κινητική αντίδραση. Στις περιπτώσεις απουσίας εσωτερικής και εξωτερικής διάχυσης, το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί καλύτερα (Karimi et al., 2012).

Η γενική μορφή της εξίσωσης αυτού του μοντέλου είναι η εξής:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + \exp[k_T (q_T m - C_0 V) / \theta])}$$

Η δε γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου δίνεται από τη σχέση:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t$$

όπου: C_0 = η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος, [mg/L]

C_t = η συγκέντρωση στην έξοδο τη χρονική στιγμή t , [min]

k_{Th} = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης κατά Thomas, [L/mmol h]

q_0 = η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της στήλης, [mmol/g]

m = η μάζα του προσροφητή, [g]

Q = ο ρυθμός ροής του διαλύματος, [ml/min]

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα του $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ συναρτήσει του χρόνου t , προκύπτει

μια ευθεία της μορφής $y=ax+\beta$, από την κλίση και την τομή με τον άξονα y της οποίας υπολογίζονται και προσδιορίζονται οι σταθερές q_0 και k_{Th} (Karim et al., 2012; Nur et al., 2014; Ma et al., 2011; Chen et al., 2012).

Ο συντελεστής R^2 της γραφικής παράστασης αποδεικνύει πόσο καλά η γραμμή τάσης έχει προβλέψει την καμπύλη των δεδομένων του μοντέλου.

➤ Adams-Bohart model

Το μοντέλο προσρόφησης Adams-Bohart εφαρμόζεται συχνά σε πειραματικά δεδομένα για την περιγραφή του αρχικού τμήματος της καμπύλης. Η κύρια υπόθεση του μοντέλου είναι ότι ο ρυθμός προσρόφησης είναι ανάλογος προς την υπολειπόμενη χωρητικότητα του προσροφητή και ότι η ισορροπία δεν λαμβάνει χώρα στιγμιαία (Karimi et al., 2012).

Η εξίσωση του μοντέλου είναι η εξής:

$$\frac{C_t}{C_o} = \exp\left(k_{AB} C_o t - k_{AB} N_o \frac{Z}{U_o}\right)$$

Η δε γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου περιγράφεται από τη σχέση:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = k_{AB} C_o t - k_{AB} N_o \left(\frac{Z}{U_o}\right)$$

όπου: k_{AB} = η κινητική σταθερά, [L/mg·min]

N_o = η συγκέντρωση κορεσμού, [mg/L]

Z = το βάθος του υλικού προσρόφησης μέσα στη στήλη, [cm]

U_o = η επιφανειακή ταχύτητα, [cm/min]

Η ταχύτητα U_o ορίζεται ως ο λόγος του ογκομετρικού ρυθμού ροής Q (cm³/min) προς το εμβαδόν διατομής της κλίνης A (cm²). Οι παράμετροι k_{AB} και N_o υπολογίζονται από την ευθεία της γραφικής παράστασης $\ln(C_i/C_o)$ συναρτήσει του t (Chen et al., 2012; Karimi et al., 2012; Han et al., 2009).

➤ Yoon-Nelson model

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην υπόθεση ότι ο ρυθμός μείωσης της πιθανότητας προσρόφησης κάθε ιόντος είναι ανάλογος προς την πιθανότητα προσρόφησης του (Chen et al, 2012; Nwabanne J.T and Igbokwe P.K, 2012). Η εξίσωση του εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp[K(\tau - t)]}$$

Η δε γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου δίνεται από τη σχέση:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN}$$

όπου: k_{YN} = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης κατά Yoon – Nelson, [min⁻¹]

τ = ο χρόνος που απαιτείται για το 50% της ρήξης του προσροφήματος, [min]

Από την τομή και τη κλίση της γραφικής παράστασης των $\ln\left(\frac{C_t}{C_o - C_t}\right)$ συναρτήσει του t υπολογίζονται οι τιμές των k_{YN} και τ , αντίστοιχα (Chen et al., 2012; Khan et al., 2011).

Τέλος, για την εύρεση των τιμών του κάθε μοντέλου χρησιμοποιήθηκε η γραμμικοποιημένη μορφή του και οι τιμές των σταθερών που βρέθηκαν παρουσιάζονται σε πίνακες, στα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής. Η παρουσίαση αποτελεσμάτων με διαγράμματα δε χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους μοντέλα (Chen et al., 2012; Khan et al., 2011; Ma et al., 2011; Karimi et al., 2012) .

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στο πειραματικό μέρος, τα οποία σχολιάζονται και συγκρίνονται με αποτελέσματα αναλόγων πειραμάτων με διαφορετικά υλικά. Αρχικά σχολιάζονται τα αποτελέσματα για τον χαρακτηρισμό του υλικού, έπειτα των πειραμάτων συνεχούς ροής και τέλος των τριών μοντέλων που εφαρμόστηκαν.

5.1 Χαρακτηρισμός υλικού

Μελετήθηκε ένα είδος biochar, το οποίο προήλθε από υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης (600° C) και εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό.

Αρχικά σημειώνεται ότι το ποσοστό μετατροπής του καφέ σε biochar στους 600° C ήταν χαμηλό της τάξης του 21.8% (*Πίνακας 8, Παράρτημα Α*), λόγω της υψηλής θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η θερμοκρασία πυρόλυσης θεωρείται η πιο σημαντική παράμετρος στον χαρακτηρισμό και τις ιδιότητες του εκάστοτε biochar (Tsai et al., 2011; Ahmad et al., 2014). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρασκευής του αυξάνεται ο βαθμός απανθράκωσης, και κατ'επέκταση αυξάνεται η ικανότητα του υλικού για προσρόφηση ρύπων (Beesley et al., 2011).

Παρατηρήθηκε ακόμα ότι κατά την ομογενοποίηση του υλικού με απιονισμένο νερό η τιμή του pH ήταν μεγαλύτερη απ' ό,τι με διάλυμα KCl. Ωστόσο και οι δύο τιμές pH κυμαίνονται σε αλκαλικά επίπεδα, όπως και η τιμή του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}). Τα αποτελέσματα αυτά σχετίζονται άμεσα με την υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι σε τέτοιες θερμοκρασίες η αποδόμηση της κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης σε στάχτη και ο διαχωρισμός των αλκαλικών αλάτων από τα οργανικά υλικά αυξάνουν το pH του biochar (Meng et al., 2013).

Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι το ποσοστό του άνθρακα είναι πολύ υψηλό ($\approx 70\%$) σε αντίθεση με τα ποσοστά του αζώτου και του υδρογόνου που είναι πολύ χαμηλά της τάξεως του 2-3%. Η ερμηνεία αυτού του αποτελέσματος αποδίδεται στο ότι κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ένα μέρος της πρώτης ύλης χάνεται μαζί με ομάδες υδροξυλίου (OH) και στις υψηλές θερμοκρασίες χάνονται άτομα άνθρακα (C), οξυγόνου και υδρογόνου από τον πυρήνα του υλικού (Meng et al., 2013).

Η τιμή της ειδικής επιφάνειας θεωρήθηκε χαμηλή και ίση με 8.44 m²/g. Από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την επιφάνεια του biochar με τη δημιουργία πόρων στη δομή του, και κατ'επέκταση τις τιμές της ειδικής επιφάνειας (Xue et al., 2012; Lehmann and Joseph, 2009). Σε ταχεία πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας εμφανίζονται χαμηλές (Brewer, 2012).

Αξίζει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση του biochar (Διάγραμμα 34, Παράρτημα Α), αλλά δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη κάποιου ορυκτού μέσα σε αυτό. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των PAHs στα συλλεχθέντα δείγματα των πειραμάτων, χωρίς όμως να επιφέρει κάποιο αποτέλεσμα. Αυτό οφείλεται στην αρχική έκπλυση του biochar με απιονισμένο νερό. Τέλος, δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση πτητικών στερεών του biochar, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό οξυγόνου.

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υλικών:

Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός του υλικού

Ιδιότητες	CB600
<i>Απόδοση σε biochar %</i>	21.8
<i>pH</i>	
Απιονισμένο νερό (DW)	9.58
KCl	9.13
<i>pH_{PZC}</i>	8.25
<i>Θερμογόνος Δύναμη (cal/g)</i>	7246.4
<i>Στοιχειακή ανάλυση(%)</i>	
C	70.154
N	2.903
H	1.873
S	4.125
<i>BET ειδική επιφάνεια (m²/g)</i>	8.44

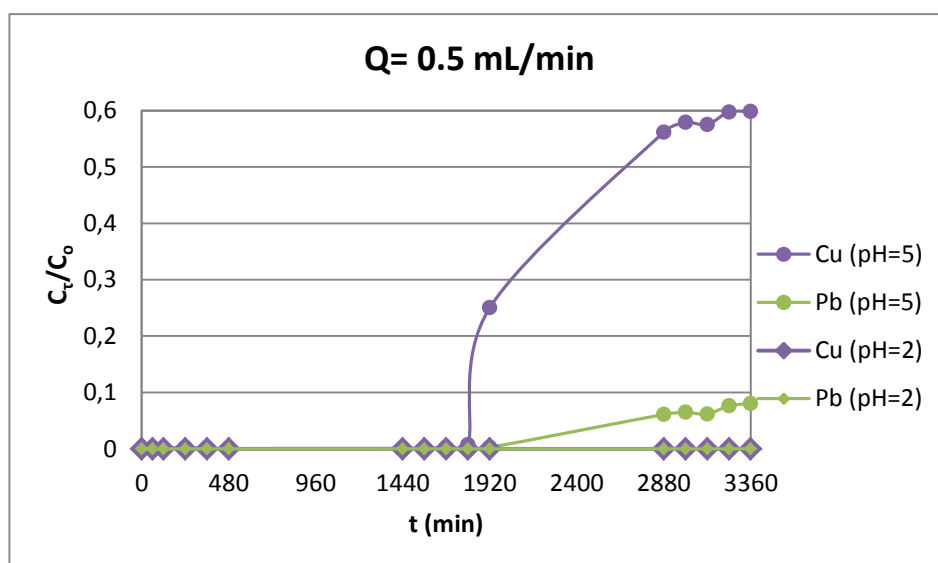
5.2 Πειράματα συνεχούς ροής

5.2.1 Επίδραση pH

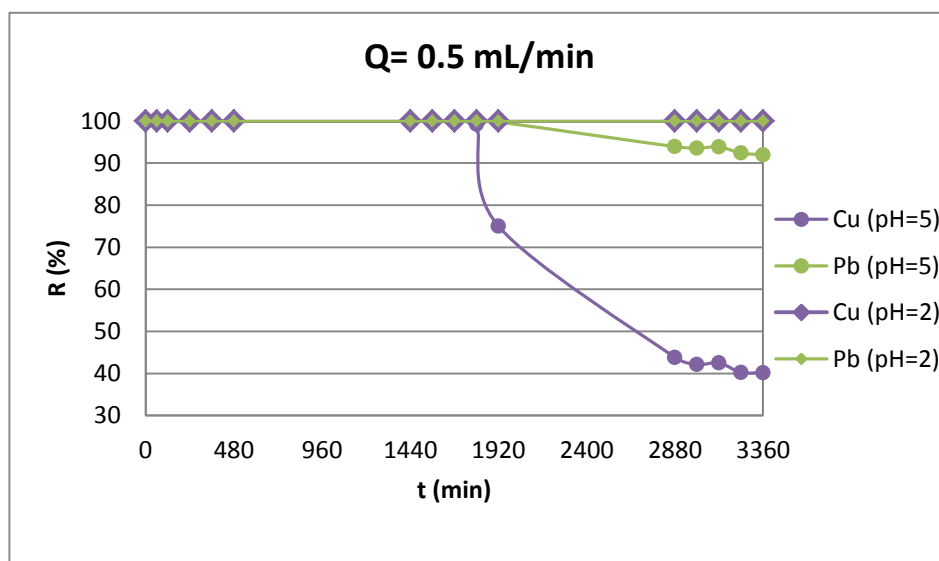
Η τιμή pH του διαλύματος είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τον προσδιορισμό της ικανότητας ρόφησης των μετάλλων. Μέσω αυτής αντικατοπτρίζεται η φύση των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων των ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα και των θέσεων ρόφησης του προσροφητή, και με τη σειρά του επηρεάζει τους μηχανισμούς προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή από το διάλυμα (Uddin et al., 2009; Chao et al., 2014). Η πρόσληψη ρόφησης ιόντων μετάλλου από το προσροφητικό μέσο εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση ιόντων μετάλλου και τη ταυτόχρονη ρόφηση – μείωση στην επιφάνεια του προσροφητικού, πράγμα που συνδέεται στενά με το pH του διαλύματος (Chen et al., 2012).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που δείχνουν τη σχέση pH με την μεταβολή του C_i/C_o και $R(\%)$ συναρτήσει του χρόνου, καθώς και οι σχολιασμοί των αποτελεσμάτων τους. Τα διαγράμματα είναι χωρισμένα σε κατηγορίες ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Στο δε τέλος γίνεται αναφορά των αποτελεσμάτων και αναλόγων παρατηρήσεων.

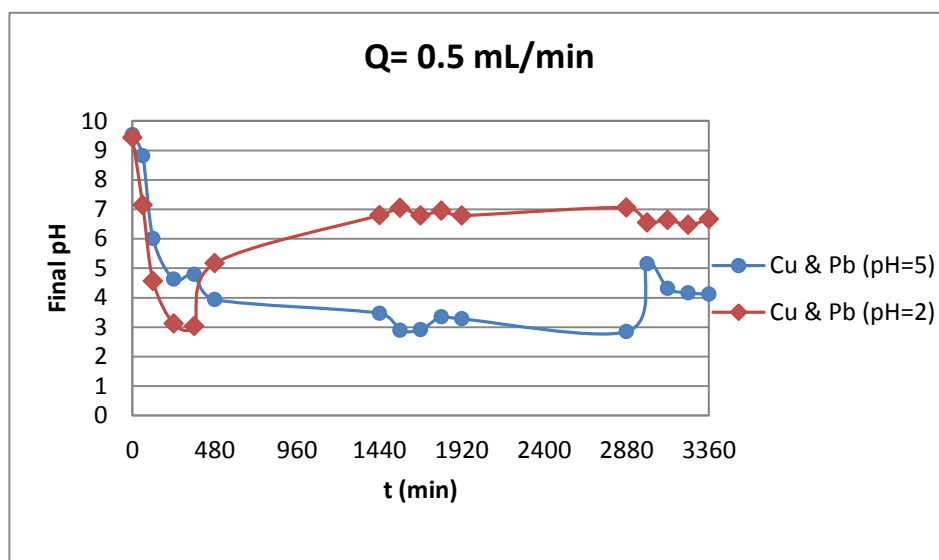
❖ Για αρχική συγκέντρωση $C = 2 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 1: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C = 2 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 2: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$



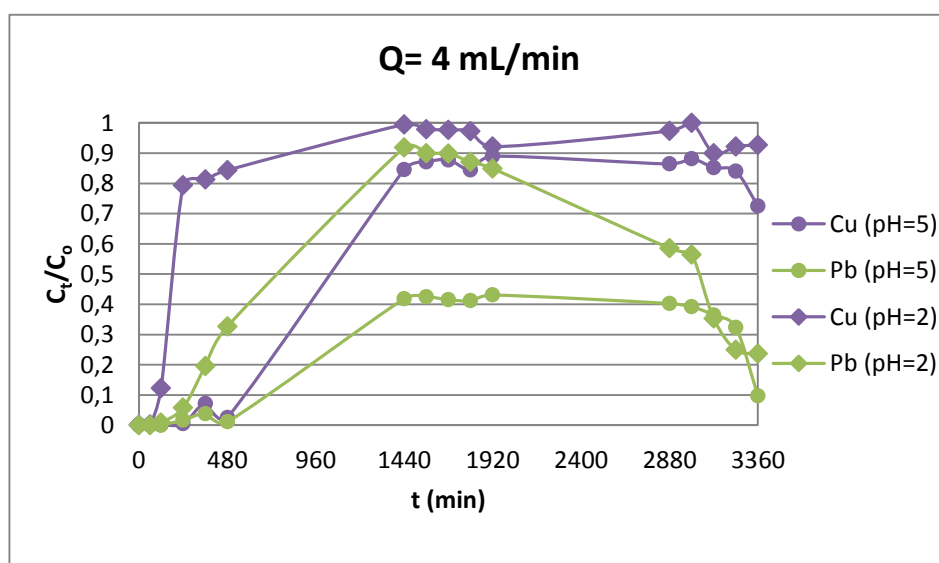
Διάγραμμα 3: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=2 \text{ mmol/L}$

Στο Διάγραμμα 1 καθώς και στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η διαδικασία της ρόφησης και απομάκρυνσης των μετάλλων του διαλύματος σε ένα αργό ρυθμό ροής ίσο με 0.5 mL/min . Από τις καμπύλες των διαγραμμάτων και των τιμών που λαμβάνουν διαπιστώνεται ότι στο μεγαλύτερο μέρος του εξεταζόμενου χρονικού διαστήματος, η πλήρης ρόφηση των ιόντων πραγματοποιείται κανονικά, ενώ η κάλυψη των θέσεων ρόφησης επέρχεται μόνο για τα ιόντα των μετάλλων με $\text{pH}=5$ κατά τη διάρκεια της δεύτερης μέρας και διαρκεί μέχρι το τέλος του μελετώμενου χρόνου. Παρατηρείται ότι αρχικά οι καμπύλες παραμένουν σταθερές, μέχρι $t=1800$

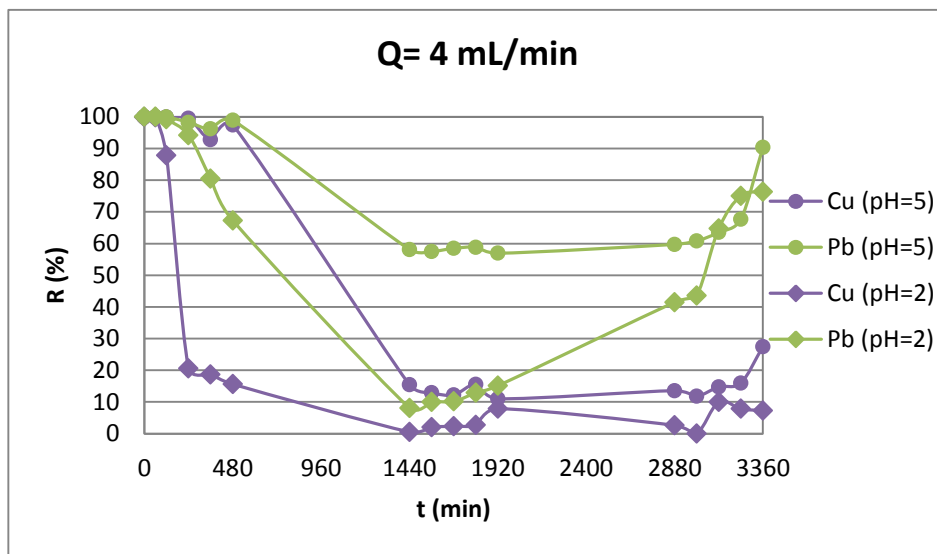
min, και έπειτα αρχίζει μια ανοδική και καθοδική πορεία στις τιμές του αντίστοιχου διαγράμματος. Αυτές οι κλίσεις των καμπυλών δηλώνουν την έναρξη της κάλυψης των θέσεων και την παύση της σωστής λειτουργίας του υλικού.

Αναλυτικότερα, από τα διαγράμματα προκύπτει ότι σε pH=2 τόσο ο χαλκός όσο και ο μόλυβδος ροφώνται πλήρως καθόλη τη διάρκεια του πειράματος, αφού οι τιμές των καμπυλών τους είναι ίσες με $C_i/C_o=0$ και $R\%=100$. Αντίθετα, σε pH=5 παρατηρείται ότι τα ιόντα μολύβδου αρχίζουν να επιφέρουν κάλυψη των ενεργών θέσεων της επιφάνειας του biochar κατά το χρονικό διάστημα $t=1920-3360$ min. Για τα ιόντα χαλκού στο ίδιο pH παρατηρείται ότι η κάλυψη των ενεργών θέσεων που καταλαμβάνουν αρχίζει σε χρόνο $t=1800$ και διατηρείται μέχρι το τέλος του πειράματος, αυξάνοντας τις τιμές C_i/C_o και μειώνοντας τις αντίστοιχες τιμές $R\%$. Επομένως, διαπιστώνεται ότι ο χαλκός και ο μόλυβδος σε pH=5 δεν επιφέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα για την πλήρη ροφητική ικανότητα του biochar.

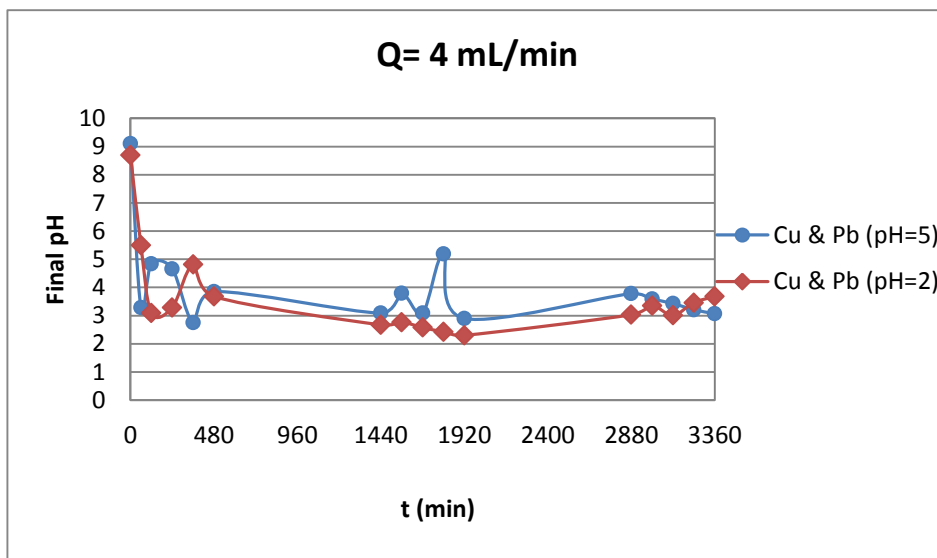
Στο Διάγραμμα 3 εμφανίζονται οι μεταβολές των τιμών των τελικών pH του διαλύματος εκροής από το biochar. Η αρχική μέτρηση και για τις δυο καμπύλες (pH=2 & 5) είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με το αρχικό pH του διαλύματος, που οφείλεται στην ηλεκτροστατική επίδραση των μεταλλικών ιόντων με τη φύση του biochar. Στη συνέχεια και για τα δύο pH παρατηρείται μείωση των τελικών τιμών τους για ένα μικρό χρονικό διάστημα, μέχρι $t=320$ & 480 min για τα pH=2 & 5 αντίστοιχα, και έπειτα μια μικρή αύξηση των τιμών τους. Μέσω αυτής της διακύμανσης των τιμών διαπιστώνεται ότι οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται η ρόφηση είναι η ιονταλλαγή, κατά τη μείωση των pH_{final}, και η κατακρήμνιση, κατά τη διάρκεια της αύξησης τους. Σημειώνεται ότι αναλυτικότερη περιγραφή των μηχανισμών αυτών γίνεται στο Κεφαλαίο 5.2.3.



Διάγραμμα 4: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4$ mL/min και $C=2$ mmol/L



Διάγραμμα 5: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4$ mL/min και $C=2$ mmol/L



Διάγραμμα 6: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=4$ mL/min και $C=2$ mmol/L

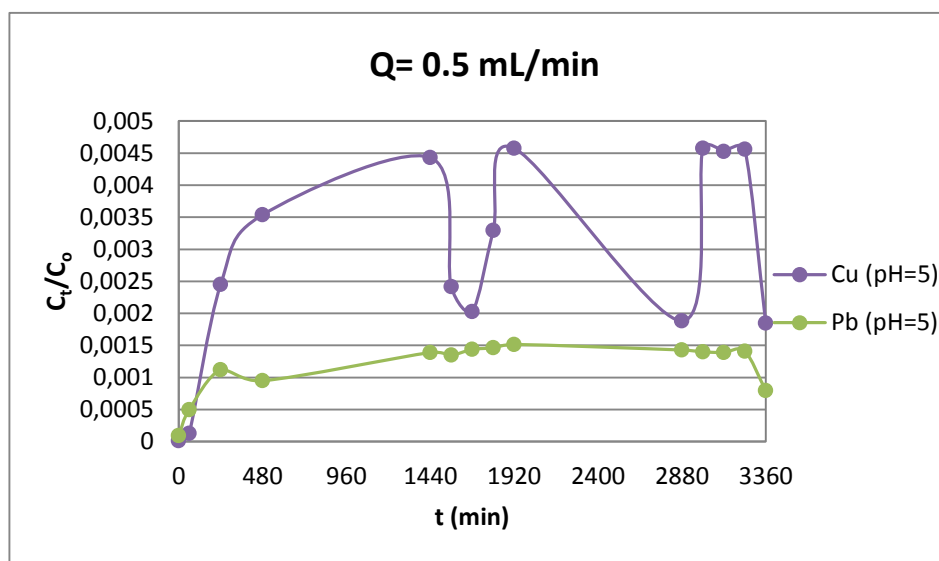
Στο *Διάγραμμα 4* και στο *Διάγραμμα 5* παρατηρείται ότι η ρόφηση και η απομάκρυνση των μετάλλων του διαλύματος πραγματοποιεί διαδικασία τριών σταδίων και στις δυο τιμές pH στο γρήγορο ρυθμό ροής. Κατά το πρώτο στάδιο, οι τιμές $C_t/C_0=0$ και οι αντίστοιχες τιμές $R\%=100$ φανερώνουν πλήρη ρόφηση των ιόντων, ενώ η αύξηση και μείωση τους αντίστοιχα κατά το δεύτερο στάδιο δηλώνουν την έναρξη της κάλυψης των ενεργών θέσεων. Όταν εμφανίζονται οι μέγιστες C_t/C_0 και οι ελάχιστες $R\%$ τιμές υποδηλώνεται πλήρης κάλυψη των ενεργών θέσεων. Από τα δύο προαναφερθέντα διαγράμματα διαπιστώνεται ότι μόνο ο χαλκός σε $pH=5$ επιτυγχάνει τιμές πλήρους κάλυψης. Το τρίτο στάδιο υποδηλώνεται με την έναρξη της μείωσης των θέσεων που έχουν καλυφθεί πάνω στην επιφάνεια του biochar και αύξηση των αντίστοιχων ποσοστών απομάκρυνσης. Επομένως, διεξάγεται το συμπέρασμα ότι σε αυτές τις εξεταζόμενες συνθήκες η πλήρης ρόφηση των ιόντων των μετάλλων από το biochar και η ορθή λειτουργία του συστήματος διαρκεί μικρό χρονικό διάστημα.

Αναλυτικότερα, από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι για το $pH=2$ τα ιόντα χαλκού παύουν να ροφώνται πλήρως σε $t=120$ min, ενώ για τον μόλυβδο σε $t=240$ min, υποδηλώνοντας την έναρξη του κορεσμού. Αντίθετα, για $pH=5$ παρατηρείται ότι από $t=360$ min αρχίζει η κάλυψη των ενεργών θέσεων και για τα δύο μέταλλα.

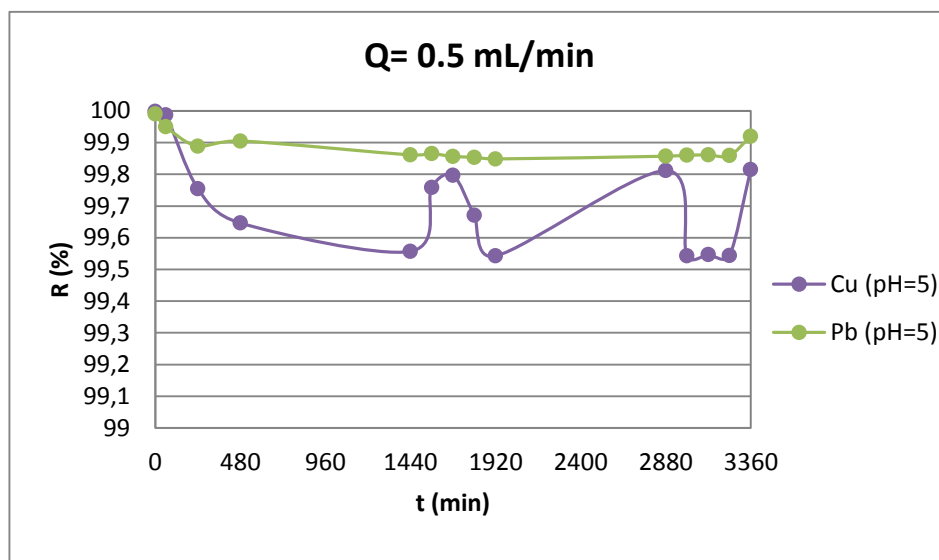
Στα *Διαγράμματα 4* και *5* παρατηρείται απότομη κλίση των καμπυλών του Pb ($pH=2$) και μια αντίστοιχα μικρότερη κλίση του Cu ($pH=2$) στο χρονικό διάστημα $t=1920-2880$ min. Αυτές οι κλίσεις πιθανόν να οφείλονται στην αλλαγή του υδατικού διαλύματος που πραγματοποιήθηκε μετά τα 1920 min, με σκοπό να διατηρηθεί η λειτουργία του συστήματος κατά τη διάρκεια της νύχτας. Τα δύο αυτά διαλύματα ενδέχεται να μην είχαν την ίδια ακριβώς σύσταση από κάποιο πειραματικός λάθος (αν και είχε προνοηθεί οι αποκλίσεις τους να κυμαίνονται $\pm 5\%$).

Τέλος, στο *Διάγραμμα 6* παρουσιάζονται οι τελικές τιμές pH που είχε το διάλυμα εκροής κατά τη διάρκεια του πειράματος. Διαπιστώνεται ότι στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας οι τιμές pH εμφανίζονται αρκετά αυξημένες σε σχέση με τις αρχικές τιμές τους, στην πορεία μειώνονται αρκετά για μικρό χρονικό διάστημα και έπειτα αυξάνονται προς το τέλος του μελετώμενου χρόνου. Οι διακυμάνσεις αυτές υποδηλώνουν τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται η ρόφηση των μετάλλων πάνω στο υλικό.

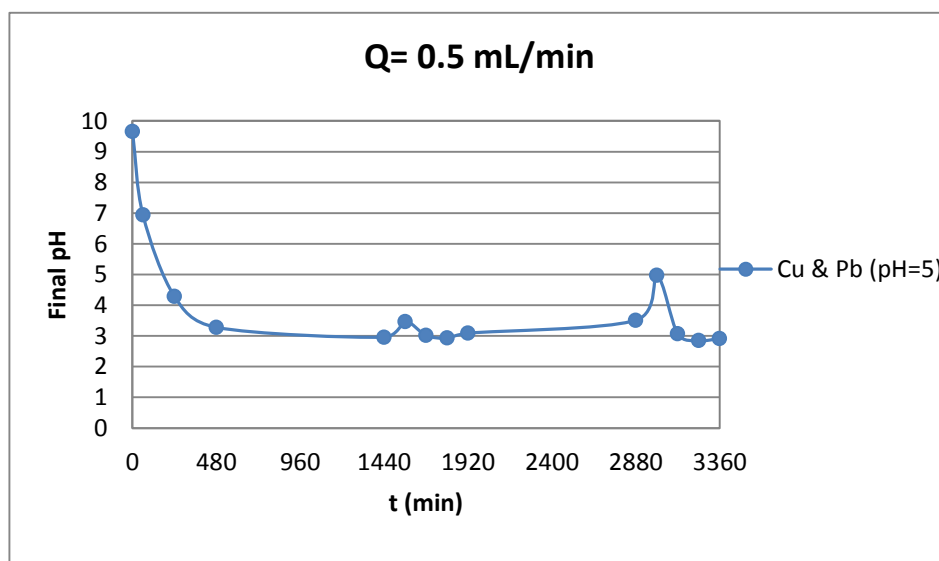
❖ Για αρχική συγκέντρωση $C = 1 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 7: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόρηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 8: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$

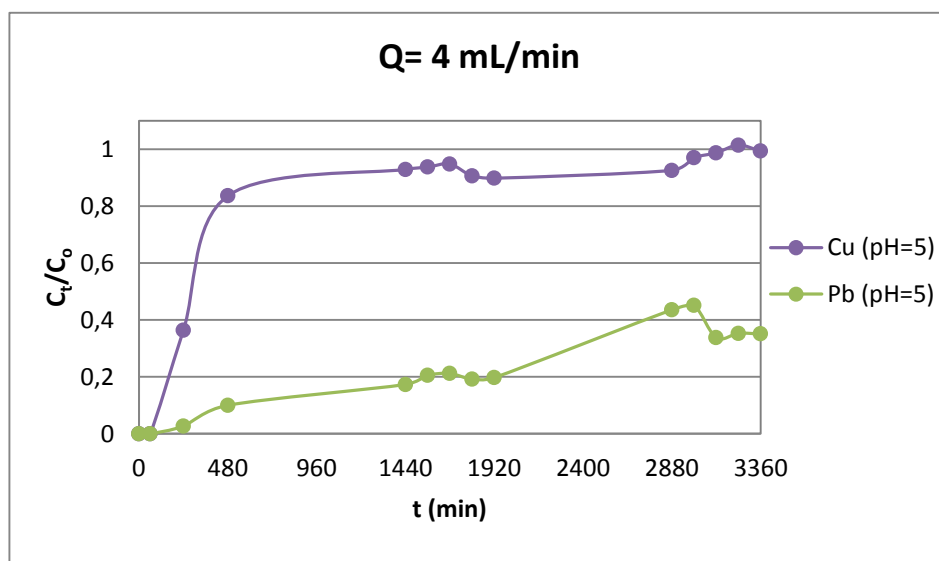


Διάγραμμα 9: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$

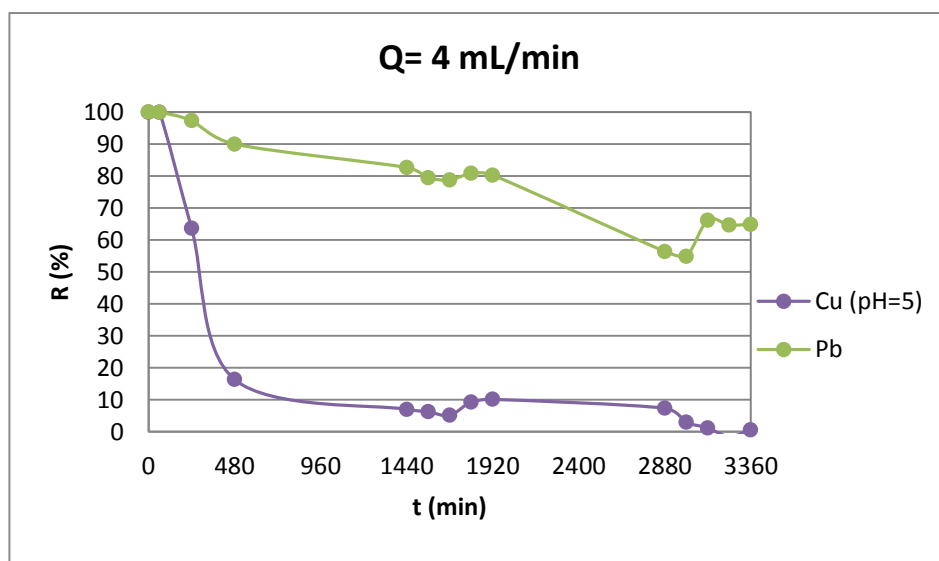
Από τα Διαγράμματα 7 και 8 διαπιστώνεται ότι η πλήρης ρόφηση των μετάλλων σε $pH=5$ και μικρή ταχύτητα ροής, πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό, καθώς οι τιμές του λόγου C_i/C_o βρίσκονται πολύ κοντά στο μηδέν και τα ποσοστά της απομάκρυνσης ($R\%$) χαρακτηρίζονται από σχεδόν πλήρη απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου. Αυτό οφείλεται στη μικρή αρχική συγκέντρωση του διαλύματος (1 mmol/L) που σε συνδυασμό με τον μικρό ρυθμό ροής επιτρέπουν στο σύστημα να λάβει σχεδόν ολοκληρωτική ρόφηση στο μελετώμενο χρονικό διάστημα παρόλο που το pH δεν είναι χαμηλό. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η ρόφηση πραγματοποιεί διαδικασία τριών σταδίων, όπως έχει προαναφερθεί σε αντίστοιχα προηγούμενα διαγράμματα.

Η καμπύλη του χαλκού ($pH=5$) εμφανίζει διακυμάνσεις στις τιμές της, τόσο στο Διάγραμμα 7 όσο και στο Διάγραμμα 8. Ωστόσο, οι διακυμάνσεις αυτές δεν πρέπει να θεωρηθούν σημαντικές, καθώς είναι μικρές και σε μεγαλύτερη κλίμακα δε θα ήταν τόσο εμφανείς. Αντίθετα, η καμπύλη του μολύβδου στο ίδιο pH παρουσιάζει ομαλότητα με πολύ μικρές διαφορές τιμών.

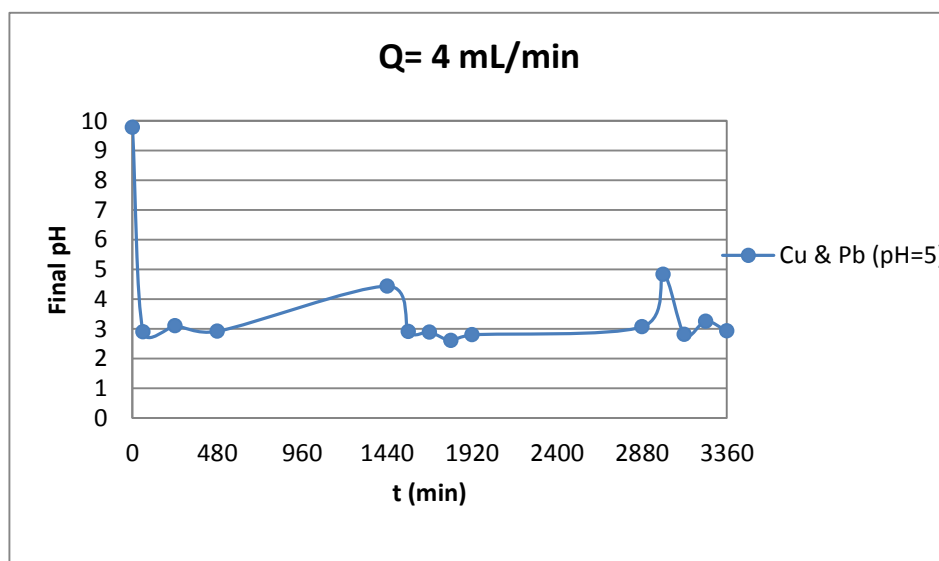
Στο Διάγραμμα 9 καταγράφεται η σχέση τελικού pH των δειγμάτων μέτρησης με το πέρας του χρόνου. Παρατηρείται ότι αρχικά οι τιμές του pH_{final} εμφανίζονται αυξημένες σε σχέση με την αρχική τιμή, ενώ στην πορεία μειώνονται αρκετά και στο τέλος αυξάνονται. Επομένως, η παρατήρηση αυτή συναρτήσει με τα τρία στάδια ρόφησης που προαναφέρθηκαν καταδεικνύουν τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται η ρόφηση.



Διάγραμμα 10: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόγηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4$ mL/min και $C=1$ mmol/L



Διάγραμμα 11: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4$ mL/min και $C=1$ mmol/L

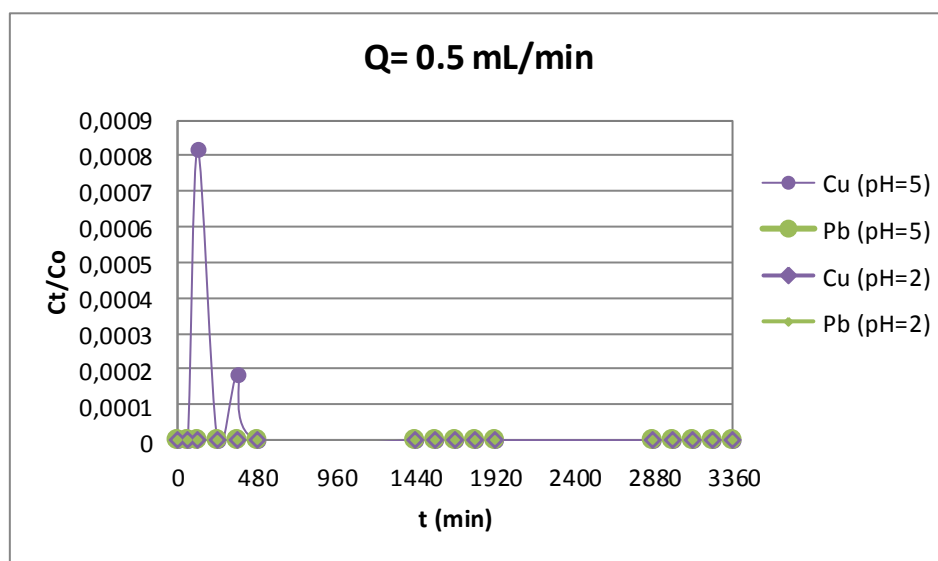


Διάγραμμα 12: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=1 \text{ mmol/L}$

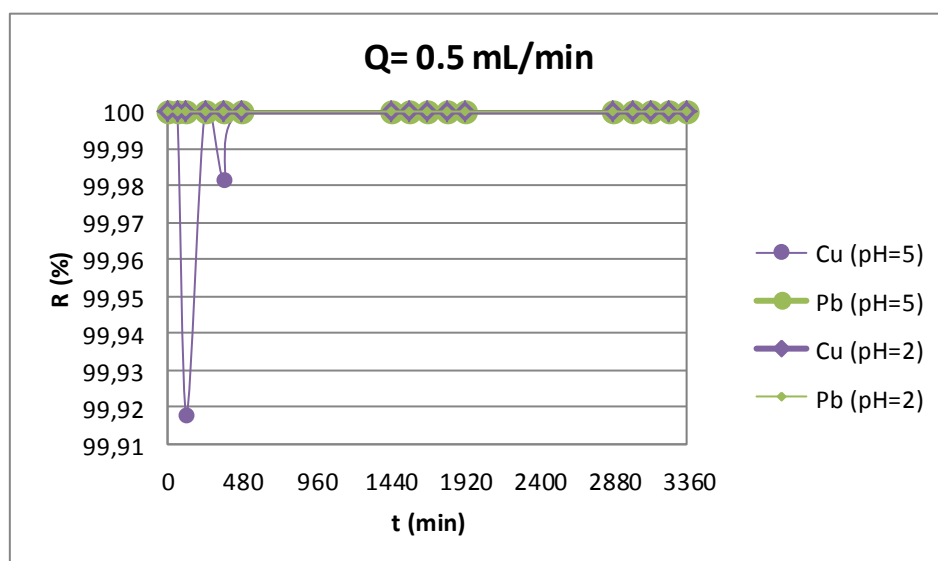
Στο Διάγραμμα 10 καθώς και στο Διάγραμμα 11 παρατηρείται ότι η διαδικασία της ρόφησης και απομάκρυνσης των δύο μετάλλων σε pH=5 με γρήγορο ρυθμό ($Q=4 \text{ mL/min}$) ακολουθεί διαδικασία τριών σταδίων, η οποία είναι ίδια με αυτή που έχει αναφερθεί σε προηγούμενα διαγράμματα. Σύμφωνα με αυτά τα διαγράμματα, τόσο τα ιόντα χαλκού όσο και τα ιόντα μολύβδου ροφώνται πλήρως από το biochar μέχρι $t=60 \text{ min}$ και έπειτα εμφανίζονται φαινόμενα κάλυψης των θέσεων του υλικού. Παρατηρείται ακόμα ότι οι τιμές του C_t/C_0 για τον χαλκό είναι αυξημένες σε αντίθεση με αυτές του μολύβδου, λόγω της ανταγωνιστικότητας των μετάλλων, και ότι προσεγγίζουν τιμές πλήρους κάλυψης των θέσεων. Επομένως, διαπιστώνεται ότι στο μελετώμενο χρονικό διάστημα το σύστημα (ρόφηση μετάλλων από το biochar) λειτουργεί αποδοτικά μόνο κατά την πρώτη ώρα.

Στο Διάγραμμα 12 εμφανίζεται η μεταβολή των τιμών των τελικών pH των συλλεχθέντων δειγμάτων. Παρατηρείται ότι κατά την πρώτη μέτρηση η τιμή ήταν αυξημένη κατά πολύ και στη συνέχεια εμφανίζονται μικρότερες τιμές με μικρές διακυμάνσεις. Κάποιες απότομες διακυμάνσεις σε χρόνους $t=1440$ & 3000 min πιθανότατα οφείλονται σε πειραματικά λάθη.

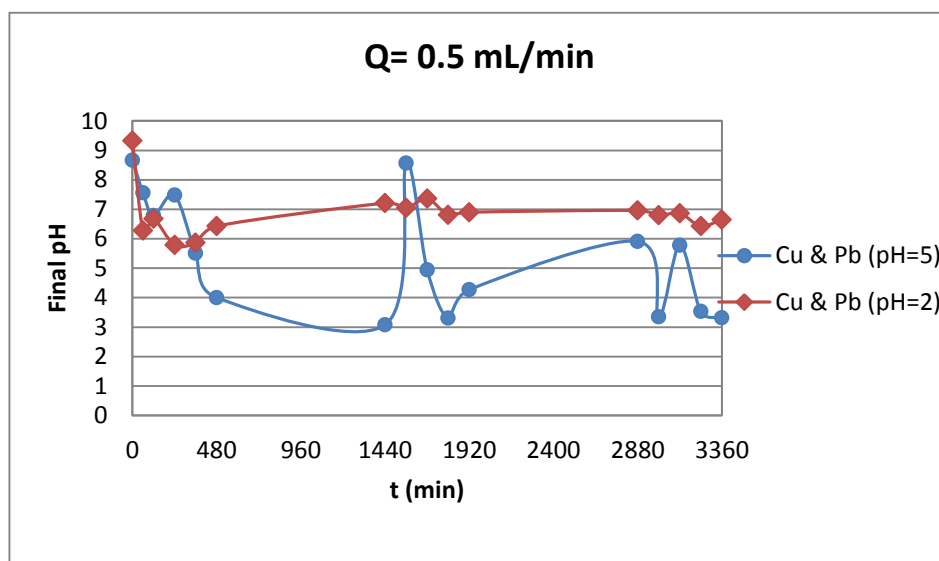
❖ Για αρχική συγκέντρωση $C = 0.5 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 13: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 14: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$

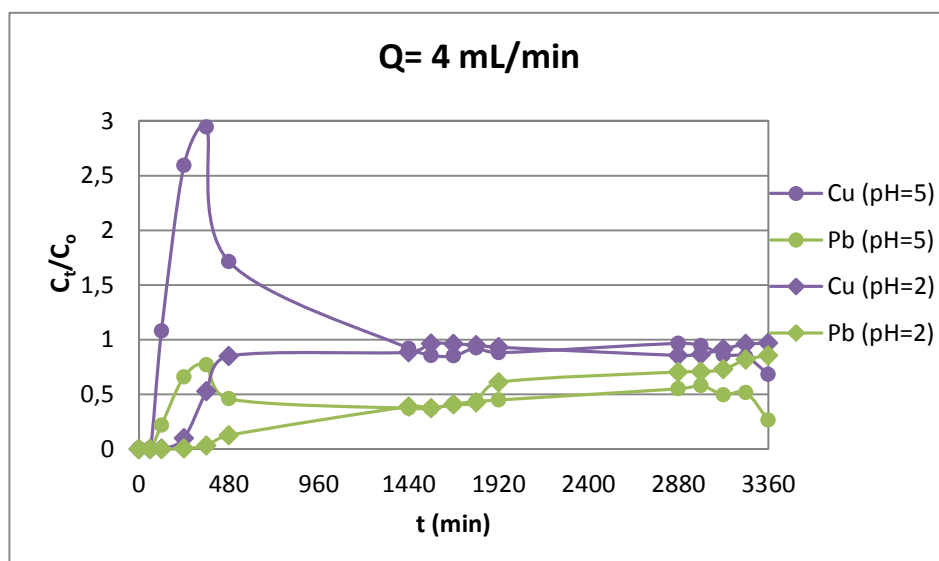


Διάγραμμα 15: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=0.5 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$

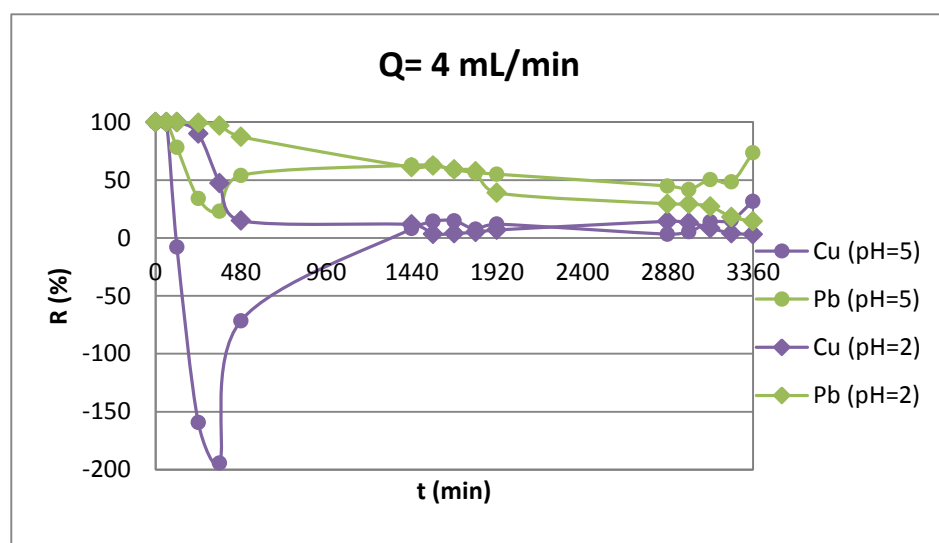
Από το Διάγραμμα 13 και το Διάγραμμα 14 προκύπτει ότι στις συνθήκες που μελετώνται, η ρόφηση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του biochar πραγματοποιείται πλήρως, με εξαίρεση κάποιες χρονικές στιγμές στα ιόντα χαλκού σε $\text{pH}=5$, οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες καθώς είναι της τάξης του τετάρτου δεκαδικού. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό ρυθμό ροής του διαλύματος που διαπερνά τη στήλη, καθώς και στη μικρή αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Έτσι, ο συνδυασμός αυτών των παραμέτρων επιτρέπει την πραγματοποίηση πλήρους ρόφησης, ανεξαρτήτως της αρχικής τιμής του pH, καθόλη τη μελετώμενη διάρκεια. Από αυτά τα δύο διαγράμματα, προκύπτει ότι οι εξεταζόμενες καμπύλες είναι σταθερές σε μηδενική τιμή για τον λόγο C_t/C_0 και σε 100% απομάκρυνση αντίστοιχα και ότι μόνο οι καμπύλες του Cu ($\text{pH}=5$) παρουσιάζουν κάποιες διακυμάνσεις κατά τους αρχικούς χρόνους.

Στο Διάγραμμα 15 παρατηρείται ότι τα μέταλλα που είχαν χαμηλό αρχικό pH κατά τη διάρκεια του πειράματος εμφάνισαν αρκετά ανεβασμένο τελικό pH, που οφείλεται στην πλήρη ρόφησή τους κατά τη διάρκεια του πειράματος, και γενικότερα παρουσίασαν μια σταθερότητα στις τιμές τους. Αντίθετα, τα μέταλλα με αρχικό $\text{pH}=5$ εμφάνισαν μικρότερες τιμές και διακυμάνσεις. Κάποιες απότομες διακυμάνσεις, όπως σε $t=1560$ & 3000 min , πιθανότατα οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα.

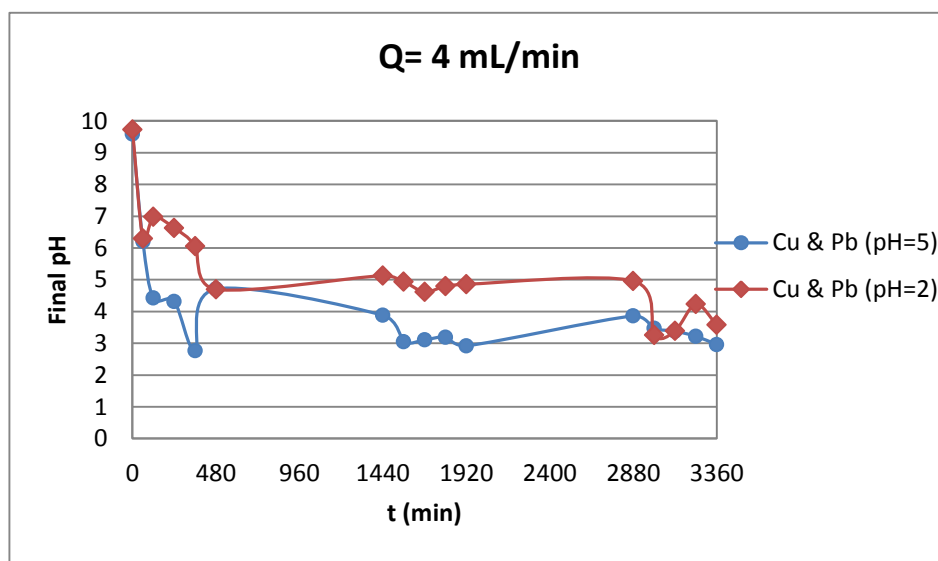
Επομένως, από τα τρία παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι στο χαμηλότερο pH πραγματοποιείται πλήρης ρόφηση των μετάλλων σε όλο το μελετώμενο χρονικό διάστημα.



Διάγραμμα 16: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στη ρόγηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 17: Επίδραση διαφορετικών τιμών pH στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$



Διάγραμμα 18: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH με $Q=4 \text{ mL/min}$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$

Στο Διάγραμμα 16 και Διάγραμμα 17 φαίνεται ότι στις συνθήκες που επικρατούν, πραγματοποιείται πλήρης ρόφηση σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, ενώ η κάλυψη των θέσεων επιφάνειας του biochar από τα ιόντα των μετάλλων πραγματοποιείται σχεδόν σε όλο το μελετώμενο χρόνο. Παρατηρείται ακόμα ότι οι τιμές C_t/C_o των καμπυλών του χαλκού σε pH=5 κυμαίνονται κοντά στο ένα και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις είναι ίσες με μηδέν, υποδεικνύοντας έτσι την πλήρη κάλυψη των ενεργών θέσεων. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζουν τα ιόντα του χαλκού σε pH=2. Αντιθέτως, όσον αφορά τον μόλυβδο οι τιμές των αντιστοιχών μεγεθών κυμαίνονται σε χαμηλότερες περιοχές και για τα δύο pH, οι οποίες όμως δε χαρακτηρίζονται ως περιοχές πλήρους ρόφησης.

Αναλυτικότερα, τα ιόντα χαλκού και μόλυβδου σε pH=5 έχουν ροφηθεί πλήρως από το υλικό σε λίγα λεπτά μόνο ($t < 60 \text{ min}$), ενώ σε pH=2 η πλήρης ρόφηση των ιόντων διαρκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέχρι $t=120 \text{ min}$ για τον χαλκό και $t=240 \text{ min}$ για τον μόλυβδο, αντίστοιχα. Επομένως, από τη μία το σύστημα ικανοποιείται καλύτερα από το χαμηλότερο pH, αλλά από την άλλη δεν ικανοποιείται πλήρως, αφού σε σύντομο χρονικό διάστημα παρατηρούνται φαινόμενα κάλυψης των θέσεων ρόφησης του biochar.

Στο Διάγραμμα 16 είναι εμφανές ότι σε χρόνο $t=120 - 480 \text{ min}$ η καμπύλη του χαλκού σε pH=5 εμφανίζει τιμές $C_t/C_o > 1$, με μέγιστη την τιμή 3. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο σε κάποιο σφάλμα της πειραματικής διαδικασίας. Κατά τη διάρκεια της πρώτης μέρας του πειράματος παρατηρήθηκε ότι καθώς διερχόταν το διάλυμα με γρήγορη ροή από τη στήλη, το biochar δεχόταν αυξανόμενη πίεση από το κάτω μέρος, η οποία το ωθούσε προς τα πάνω ανυψώνοντας το κάποια εκατοστά. Για την αντιμετώπιση της ανύψωσής του, έλαβε χώρα παρέμβαση στο σύστημα με άσκηση πίεσης του biochar προς τα κάτω μέχρι να σταθεροποιηθεί στην αρχική του θέση. Επομένως, οι αυξημένες αυτές τιμές μπορεί να οφείλονται σε συσσώρευση μετάλλων

εξαιτίας της μετακίνησης του biochar και έτσι με την ώθηση προς τα κάτω υπήρξε συσσώρευση επιβαρυμένου υγρού στην επιφάνεια.

Από το *Διάγραμμα 17* προκύπτει η εμφάνιση αρνητικών απομακρύνσεων λόγω των αυξημένων τιμών του λόγου C_i/C_o σε εκείνο το χρονικό διάστημα, για τις οποίες τιμές η επεξήγηση τους έγινε στην προηγούμενη παράγραφο.

Η σχέση του τελικού pH των δειγμάτων με το χρόνο παρουσιάζεται στο *Διάγραμμα 18*. Διαπιστώνεται ότι τα ιόντα χαλκού και μολύβδου σε pH=2 έχουν υψηλότερες τελικές τιμές απ' ό,τι τα ιόντα των αντίστοιχων μετάλλων σε pH=5. Τονίζεται ακόμα ότι με τις διακυμάνσεις των τιμών των pH και στις δύο καμπύλες διαπιστώνονται οι μηχανισμοί ρόφησης.

Ολοκληρώνοντας το σχολιασμό των διαγραμμάτων για την επίδραση δύο διαφορετικών τιμών pH σε διαφορετικές συνθήκες τονίζονται τα ακόλουθα:

- Στην πλειοψηφία των διαγραμμάτων, οι καμπύλες C_i/C_o συναρτήσει του χρόνου μετατοπίζονται προς τα δεξιά με αύξηση του αρχικού pH του διαλύματος, γεγονός που δείχνει ότι μπορούν να αφαιρεθούν περισσότερα μεταλλικά ιόντα. Επομένως, σε pH=2 θα χρειαστεί περισσότερος χρόνος για να επέλθει πλήρης κάλυψη των θέσεων ρόφησης του biochar και κατ' επέκταση κορεσμός. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν το pH του διαλύματος είναι χαμηλό, τα ιόντα H^+ αυξάνονται και ανταγωνίζονται με αυτά του μετάλλου για τις ίδιες θέσεις, δηλαδή για την περιοχή που θα λάβει χώρα η ρόφηση. Έτσι, τα ιόντα H^+ δεν επιτρέπουν στα κατιόντα των μετάλλων να καταλάβουν τις συγκεκριμένες θέσεις και οι τιμές του λόγου C_i/C_o μειώνονται. Παρόλο που τα ιόντα υδρογόνου δίστανται από τη λειτουργική ομάδα της επιφάνειας σε ένα διάλυμα υψηλού pH, η κατακρήμνιση του υδροξειδίου του μετάλλου επηρεάζει την ικανότητα ρόφησης (Chao et al., 2014; Han et al., 2006a). Επομένως, το pH=2 ικανοποιεί πλήρως τον σκοπό των πειραμάτων με τη σωστή λειτουργία του συστήματος (ρόφησης μετάλλων- biochar).
- Όσον αφορά τα διαγράμματα του ποσοστού απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου ($R\% - t$) παρατηρήθηκε ότι με το πέρας του χρόνου μειώθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων των μετάλλων. Αυτό πραγματοποιήθηκε λόγω του κορεσμού των ενεργών θέσεων της επιφάνειας του biochar (Li et al., 2010). Η αύξηση των ποσοστών κατά τους τελευταίους εξεταζόμενους χρόνους αποδόθηκε στο μηχανισμό της κατακρήμνισης των μεταλλικών ιόντων στους πόρους του υλικού.
- Τέλος, διαπιστώθηκε ότι ο χαλκός εμφάνισε υψηλότερες τιμές κάλυψης θέσεων του biochar, λόγω της ανταγωνιστικότητας μεταξύ των δύο μετάλλων. Κατά τη ροή του διαλύματος μέσα στη στήλη οι ελεύθερες θέσεις δέσμευσης για το χαλκό καλύφθηκαν, παρόλα αυτά τα ιόντα του μολύβδου δεν αντέδρασαν μόνο με τις υπόλοιπες διαθέσιμες θέσεις αλλά μετατόπισαν και

ένα τμήμα από τα ασθενή δεσμευμένα ιόντα χαλκού, έτσι ώστε η εκροή συγκέντρωσης χαλκού ήταν μεγαλύτερη από την εισροή. Αυτό δείχνει ακόμα ότι οι ομάδες της λειτουργίας πάνω στην επιφάνεια του biochar είχαν μια σχετικά ισχυρότερη συνάφεια για τα ιόντα μολύβδου από τα ιόντα χαλκού (Han et al., 2006b).

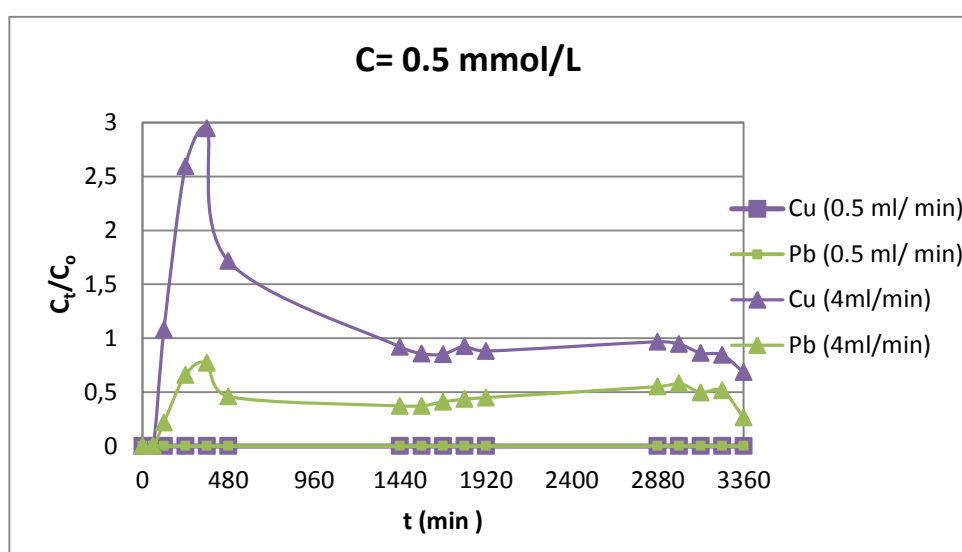
Σύμφωνα με τα προηγούμενα συμπεραίνεται ότι η πλήρης ρόφηση και απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων είναι αποτελεσματικότερη σε **pH=2**. Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με βιβλιογραφικές πηγές (Han et al., 2006b; Chen et al., 2012; Chao et al., 2014).

Πρέπει να σημειωθεί ότι το biochar που χρησιμοποιήθηκε καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων παρήχθη σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Αυτό μπορεί να συντέλεσε στη δημιουργία ορισμένων πειραματικών σφαλμάτων λόγω της ανομοιογένειας που μπορεί να υπήρξε. Παρόλα αυτά, οι συνθήκες πυρόλυσης, έκπλυσης και ξήρανσης του biochar ήταν όμοιες κάθε φορά.

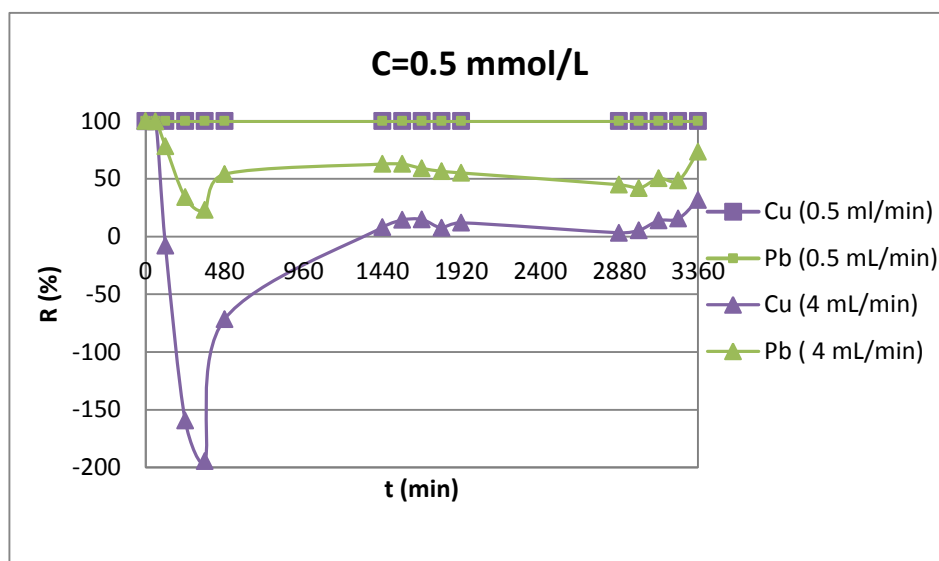
5.2.2 Επίδραση ρυθμού ροής

Σε αυτό το σημείο παρατίθενται τα διαγράμματα που δείχνουν τη σχέση του ρυθμού ροής του διαλύματος με την μεταβολή του C_t/C_o και $R(\%)$ συναρτήσει του χρόνου, καθώς και οι σχολιασμοί των αποτελεσμάτων τους. Τα διαγράμματα αυτά είναι χωρισμένα σε κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του αρχικού pH του διαλύματος. Ακολουθούν επίσης αναφορές σε γενικές παρατηρήσεις και συμπεράσματα της μελέτης.

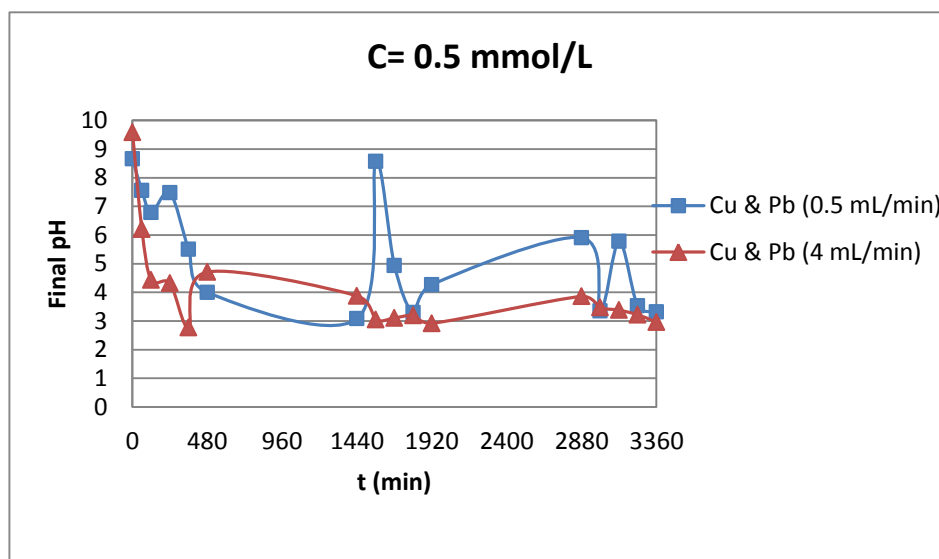
❖ Για αρχικό pH=5



Διάγραμμα 19: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε pH=5 και $C=0.5$ mmol/L



Διάγραμμα 20: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$



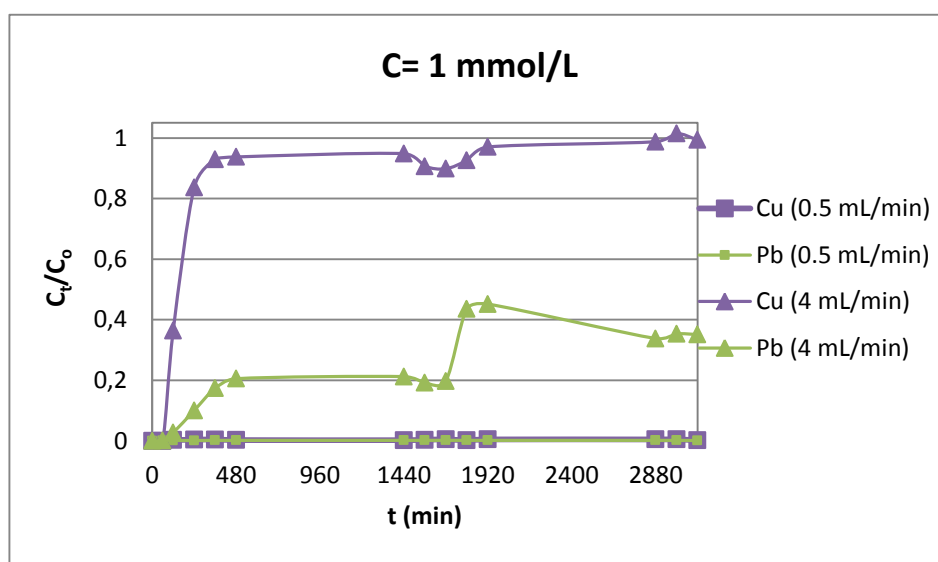
Διάγραμμα 21: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $\text{pH}=5$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$

Στο Διάγραμμα 19 παρατηρείται ότι σε αργό ρυθμό ροής τα ιόντα του χαλκού και του μολύβδου ροφώνται πλήρως καθώς το διάλυμα διέρχεται από το biochar, γι αυτό εμφανίζουν μηδενικές τιμές στο λόγο C/C_0 σε όλο το πέρας του μελετώμενου χρόνου. Αντιθέτως, σε μεγαλύτερο ρυθμό ροής η πλήρης ρόφιση των ιόντων πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα, καθώς από $t=120 \text{ min}$ επέρχεται

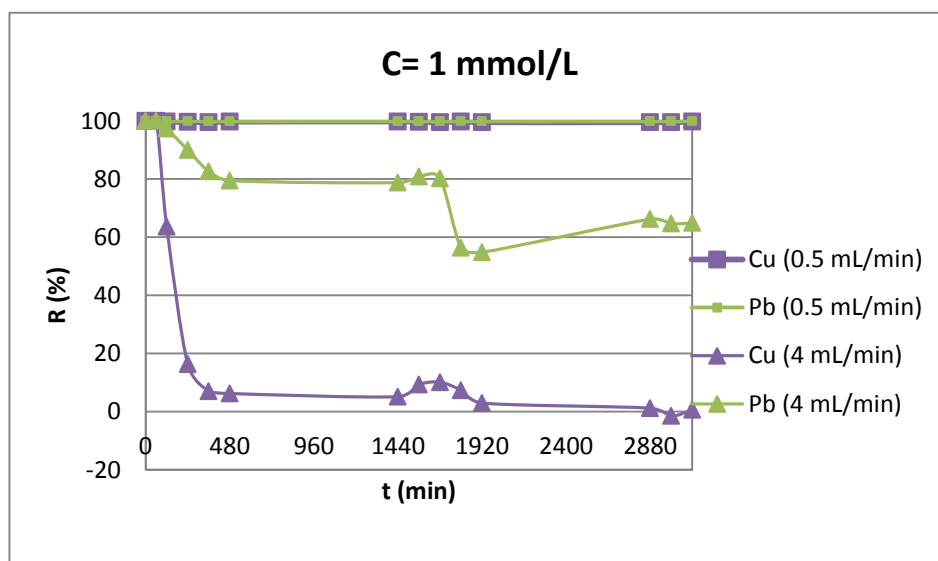
κάλυψη των ενεργών θέσεων (με $C_i/C_o > 0$). Έτσι, συμπεραίνεται ότι στον αργό ρυθμό ροής (0.5 mL/min) ευνοείται η λειτουργία του συστήματος με την πλήρη ρόφηση των ιόντων σε όλο το μελετώμενο χρονικό διάστημα.

Από το Διάγραμμα 20 προκύπτει ότι τα μέταλλα με χαμηλό ρυθμό ροής διαλύματος εμφανίζουν τιμές πλήρους απομάκρυνσης καθόλο το μελετώμενο χρονικό διάστημα, σε αντίθεση με το γρήγορο ρυθμό ροής. Έτσι, ενισχύεται το παραπάνω συμπέρασμα ότι δηλαδή η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ευνοείται από χαμηλότερες ταχύτητες ογκομετρικής ροής, καθώς χαμηλότερα ποσοστά ροής οδηγούν σε υψηλούς χρόνους παραμονής στη στήλη. Σημειώνεται ότι στην καμπύλη του χαλκού για γρήγορο ρυθμό ροής, τιμές του λόγου $C_i/C_o > 1$ και αρνητικών ποσοστών απομακρύνσεων (R%) οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα, όπως ήδη έχει γίνει αναφορά.

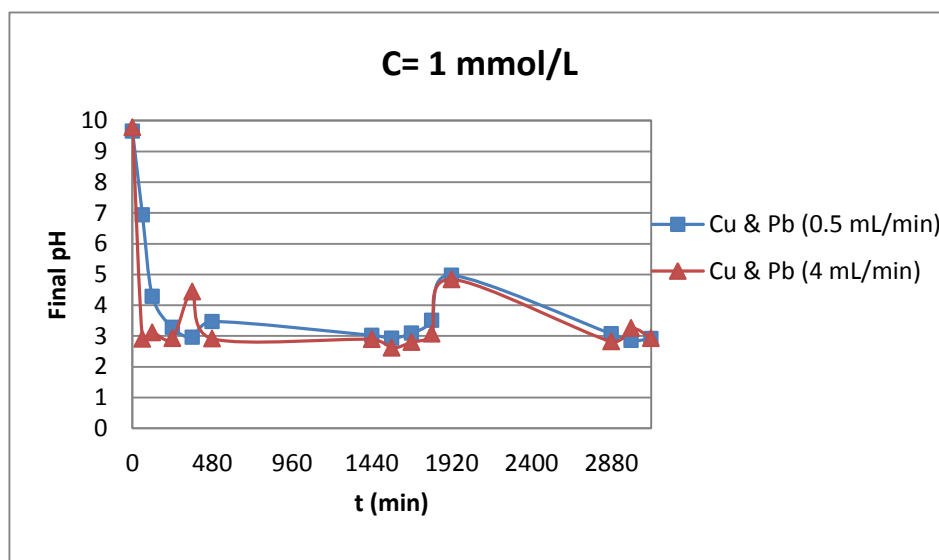
Στο Διάγραμμα 21 παρουσιάζεται η σχέση τελικού pH των δειγμάτων σε σχέση με το χρόνο. Παρατηρείται ότι οι τιμές του pH και στις δύο καμπύλες αρχικά είναι αυξημένες, έπειτα μειώνονται για ένα χρονικό διάστημα και στη συνέχεια αυξάνονται πάλι. Κάποιες απότομες αυξήσεις του pH (όπως σε $t=1560$ min) πιθανότατα οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα. Τέλος, παρατηρείται ότι οι τιμές του pH σε αργό ρυθμό ροής είναι αυξημένες σε σύγκριση με το γρήγορο ρυθμό ροής. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι σε αργό ρυθμό ροής το διάλυμα έρχεται σε επαφή με το biochar περισσότερο χρόνο, ροφώντας πλήρως τα ιόντα του και αποδίδοντας υψηλότερες τιμές pH.



Διάγραμμα 22: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $pH=5$ και $C=1$ mmol/L



Διάγραμμα 23: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $pH=5$ και $C=1\text{ mmol/L}$

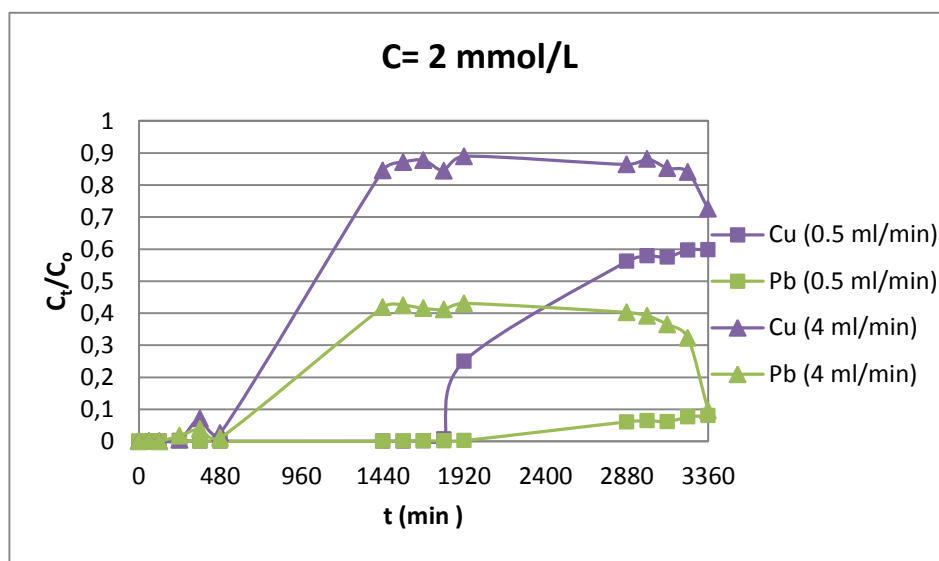


Διάγραμμα 24: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $pH=5$ και $C=1\text{ mmol/L}$

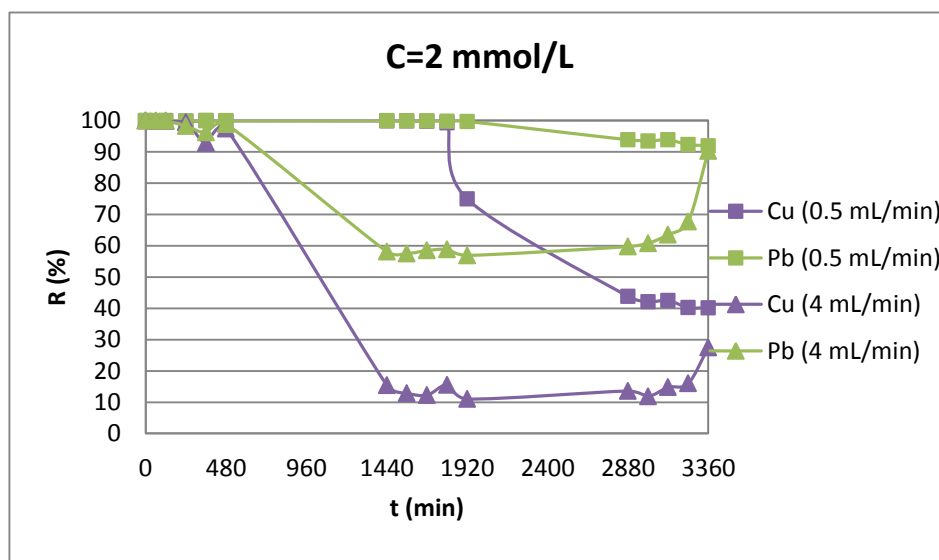
Από το *Διάγραμμα 22* διαπιστώνεται ότι σε υψηλό ρυθμό ροής, το σύστημα πραγματοποιεί πλήρη ρόφηση κατά την πρώτη ώρα λειτουργίας του ($t=60$ min), αφού από εκεί και έπειτα αρχίζει κάλυψη των ενεργών θέσεων της επιφάνειας. Αυτό παρατηρείται και για τα δύο εξεταζόμενα μέταλλα, χαλκό και μόλυβδο, με τον χαλκό να εμφανίζει τιμές πλήρης κάλυψης. Αντίθετα, σε αργό ρυθμό ροής ο χαλκός και ο μόλυβδος εμφανίζουν μηδενικές τιμές του λόγου C_t/C_0 , που σημαίνει ότι η ρόφηση των ιόντων είναι πλήρης. Επομένως, σε συνθήκες αργού ρυθμού ροής το σύστημα λειτουργεί ευνοϊκά καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων, χωρίς να επέλθει κάλυψη θέσεων του υλικού και το biochar χρησιμεύει ως καλός προσροφητής, χωρίς να χρειάζεται ενδεχόμενη αλλαγή του.

Από τις καμπύλες απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (*Διάγραμμα 23*) παρατηρείται ότι με το πέρας του χρόνου σε μεγαλύτερη παροχή επέρχεται ισορροπία με το διάλυμα πιο γρήγορα (από $t=60$ min και μετά). Έτσι οι χρόνοι παραμονής στη στήλη μειώνονται, καθώς μόλις καλυφθούν πλήρως οι θέσεις στην επιφάνεια του υλικού, αυτό αρχίζει να απομακρύνει τα ιόντα μετάλλων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας του biochar και τη μη σωστή λειτουργία του συστήματος. Αντίθετα, σε χαμηλή παροχή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος η απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων είναι πλήρης, χωρίς μεταβολές στις τιμές, δηλώνοντας ότι πραγματοποιείται πλήρης ρόφηση και σωστή λειτουργία του συστήματος.

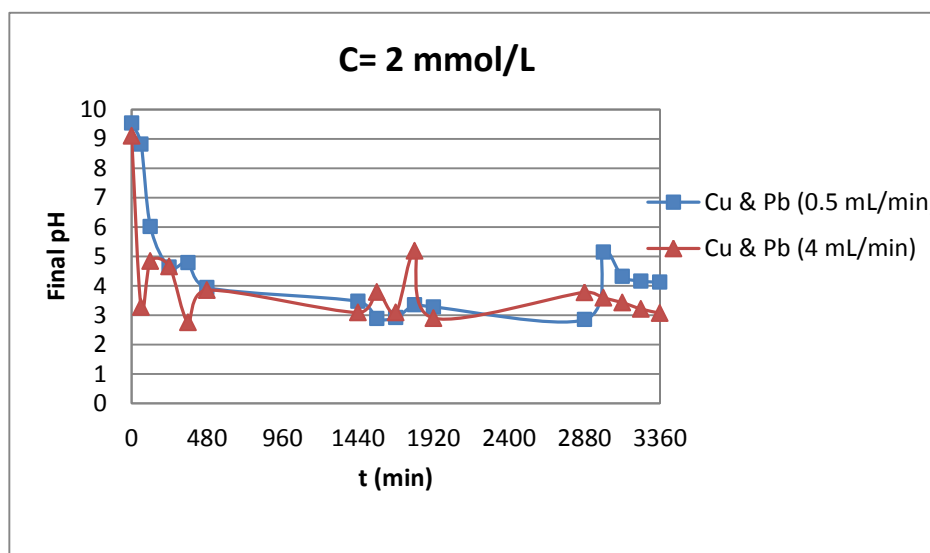
Στο *Διάγραμμα 24* παρατηρείται ότι οι τιμές των τελικών pH είναι σχεδόν ανεξάρτητες από την ταχύτητα ροής του διαλύματος σε συγκέντρωση μετάλλων 1 mmol/L, καθώς οι τιμές των καμπυλών τους είναι παραπλήσιες. Διαπιστώνεται ακόμα η διακύμανση των τιμών του τελικού pH και η ύπαρξη των μηχανισμών ρόφησης.



Λιάγραμμα 25: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C=2$ mmol/L



Λιάγραμμα 26: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=5$ και $C=2$ mmol/L

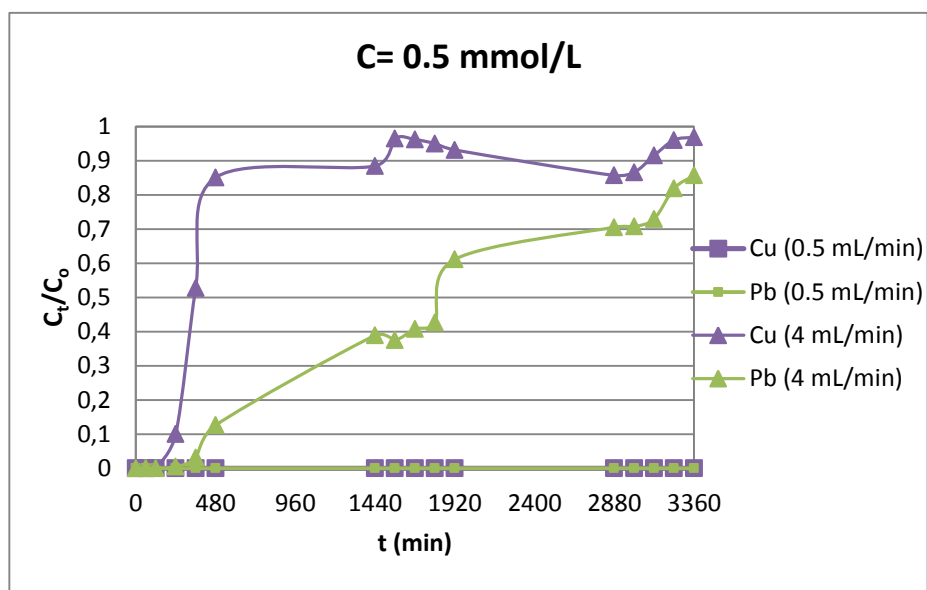


Διάγραμμα 27: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό pH=5 και C=2 mmol/L

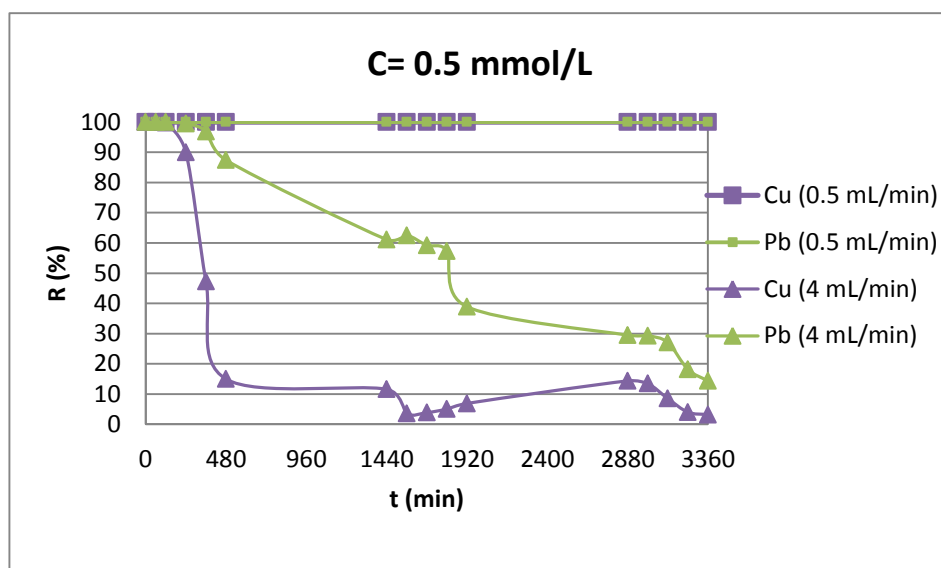
Από τα Διαγράμματα 25 και 26 παρατηρείται ότι σε γρήγορο ρυθμό ροής η πλήρης ροφητική ικανότητα του συστήματος διακόπτεται σε σύντομο χρονικό διάστημα (μετά από $t=480$ min), και ακολουθεί κάλυψη των ενεργών θέσεων. Απ' την άλλη, σε αργό ρυθμό ροής το biochar ροφά πλήρως τα ιόντα μέχρι $t=1800$ min και έπειτα εμφανίζει φαινόμενα κάλυψης θέσεων, με υψηλές τιμές του λόγου C_i/C_o και χαμηλές τιμές R%. Οι παρατηρήσεις αυτές ισχύουν και για τα δύο εξεταζόμενα μέταλλα, χαλκό και μόλυβδο. Επομένως, συμπεραίνεται ότι σε αυτές τις μελετώμενες συνθήκες (pH=5 και C=2 mmol/L) η πλήρης ρόφηση των ιόντων και κατ' επέκταση η ορθή λειτουργία του συστήματος πραγματοποιείται για περιορισμένο χρονικό διάστημα και στις δύο ταχύτητες ροής.

Από το Διάγραμμα 27 προκύπτει ότι οι τιμές του pH_{final} και για τους δύο ρυθμούς ροής αρχικά εμφανίζονται αρκετά αυξημένες σε σχέση με την αρχική τιμή, στην πορεία μειώνονται και προς το τέλος αυξάνονται. Σύμφωνα με αυτή την παρατήρηση και σε συνδυασμό με τα Διαγράμματα 25 και 26 γίνονται αντιληπτοί οι μηχανισμοί ρόφησης των μεταλλικών ιόντων.

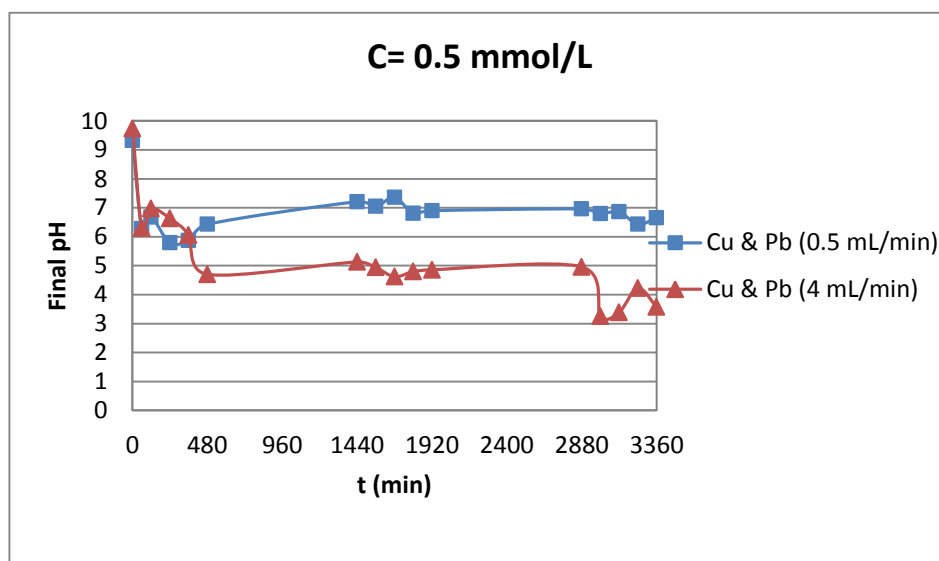
❖ Για αρχικό $pH=2$



Διάγραμμα 28: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $pH=2$ και $C=0.5$ mmol/L



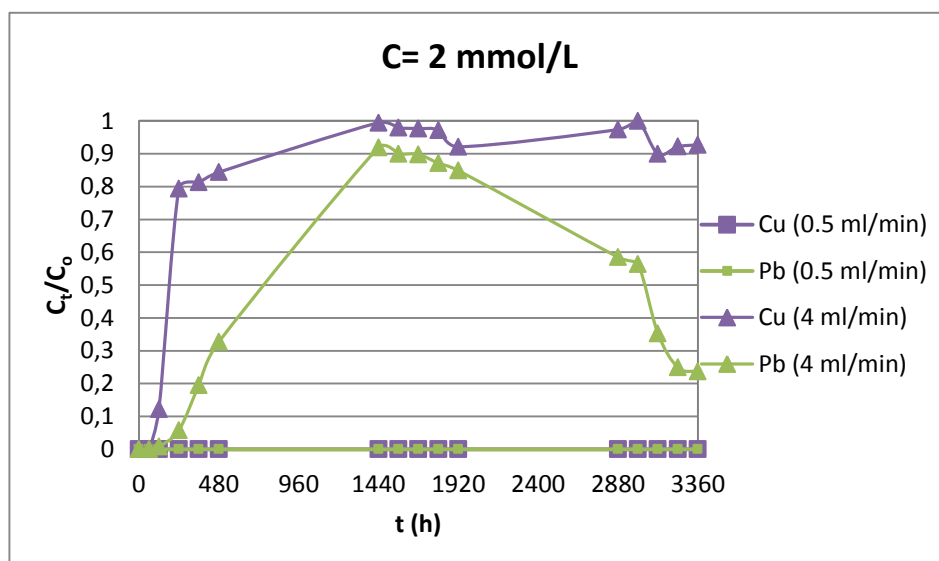
Διάγραμμα 29: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $pH=2$ και $C=0.5$ mmol/L



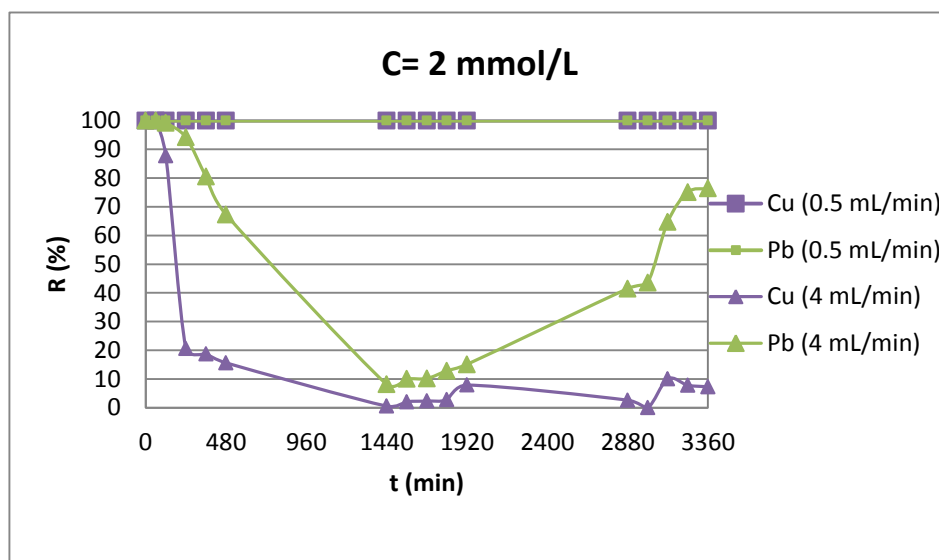
Διάγραμμα 30: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό pH=2 και C=0.5 mmol/L

Στο Διάγραμμα 28 καθώς και στο Διάγραμμα 29 διαπιστώνεται ότι σε αργό ρυθμό ροής η ρόφηση και η απομάκρυνση των μετάλλων παραμένει σταθερή και πλήρης, χωρίς να υφίστανται ενδείξεις κάλυψης των θέσεων ρόφησης του biochar σε όλο το μελετώμενο χρονικό διάστημα. Έτσι, συμπεραίνεται ότι το σύστημα, δηλαδή η ροφητική ικανότητα του biochar, λειτουργεί κανονικά σε αυτές τις συνθήκες (pH=2 και C=0.5 mmol/L) στο μέγιστο χρονικό διάστημα που μελετήθηκε. Αντιθέτως, σε γρήγορη ροή παρατηρείται ότι η πλήρης ρόφηση των ιόντων πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα μέχρι t=240 & 360 min για τον χαλκό και μόλυβδο, αντίστοιχα. Έπειτα, εμφανίζονται φαινόμενα κάλυψης των θέσεων του υλικού, με τα ιόντα του χαλκού να πραγματοποιούν πλήρη κάλυψη στο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έτσι, συμπεραίνεται ότι σε γρήγορη ροή η πλήρης ροφητική ικανότητα του biochar διαρκεί μικρό χρονικό διάστημα, και κατ' επέκταση η ορθή λειτουργία του συστήματος.

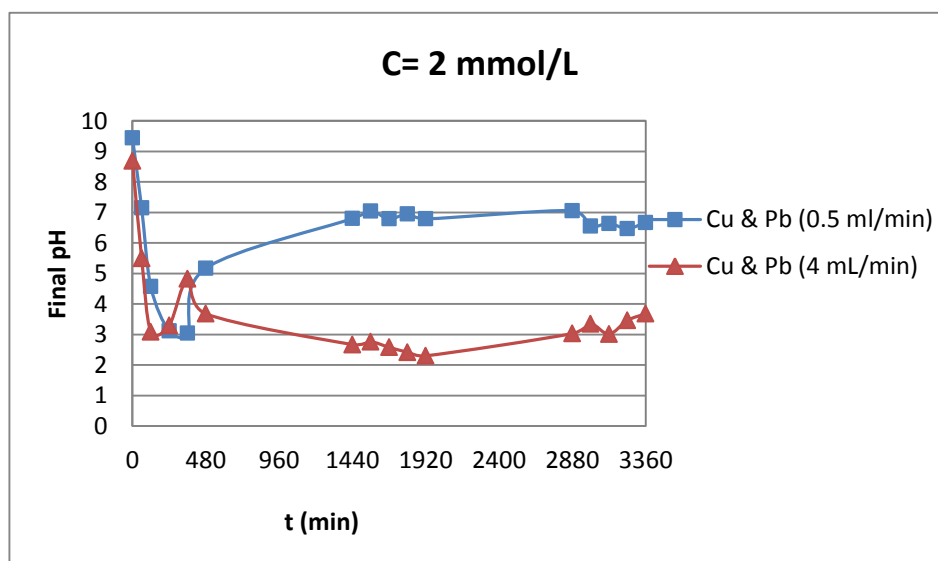
Από το Διάγραμμα 30 προκύπτει ότι τόσο σε αργό όσο και σε γρήγορο ρυθμό ροής οι τιμές των τελικών pH εμφανίζονται πολύ αυξημένες σε σχέση με την αρχική. Παρατηρείται ότι οι πρώτες τιμές είναι ιδιαίτερα υψηλές, έπειτα μειώνονται και τέλος αυξάνονται.



Λιάγραμμα 31: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στη ρόφηση των Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=2$ και $C=2$ mmol/L



Λιάγραμμα 32: Επίδραση διαφορετικών ρυθμών ροής στην απομάκρυνση $R(\%)$ για Cu^{2+} και Pb^{2+} σε $\text{pH}=2$ και $C=2$ mmol/L



Διάγραμμα 33: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ροής σε αρχικό $pH=2$ και $C=2\text{ mmol/L}$

Από το Διάγραμμα 31 καθώς και το Διάγραμμα 32 παρατηρείται ότι σε ρυθμούς γρήγορης ροής καθώς αυξάνεται ο χρόνος μειώνεται η ικανότητα ρόφησης του biochar ($C_t/C_o > 0$ & $R\% < 100\%$) και σε σύντομο χρονικό διάστημα από την λειτουργία του πειράματος επέρχεται κάλυψη των θέσεων. Πιο συγκεκριμένα, για τον χαλκό παύει η ροφητική ικανότητα του biochar από $t=120\text{ min}$, ενώ για τον μόλυβδο από $t=240\text{ min}$ αντίστοιχα. Αντιθέτως, σε αργό ρυθμό ροής διαπιστώνεται ότι υπάρχει πλήρης ρόφηση και απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων ($C_t/C_o=0$ & $R\%=100\%$) και άρα το σύστημα λειτουργεί κανονικά στο μέγιστο χρονικό διάστημα. Επομένως, η πλήρης απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων και κατ' επέκταση η ορθή λειτουργία του συστήματος εκφράζονται από τον αργό ρυθμό ροής στις υπό μελέτη συνθήκες ($pH=2$ & $C=2\text{ mmol/L}$).

Στο Διάγραμμα 33 παρατηρείται ότι το διάλυμα μετάλλων σε αργό ρυθμό ροής επιτυγχάνει μεγαλύτερες τιμές pH_{final} από το αντίστοιχο διάλυμα σε γρήγορη ροή συναρτήσει του χρόνου. Αυτό ενισχύει το συμπέρασμα για ορθή λειτουργία του συστήματος σε αργή ροή, καθώς στη συγκεκριμένη ροή το διάλυμα παραμένει μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε επαφή με το biochar, προσροφώντας όλα τα μεταλλικά ιόντα και δίνοντας αλκαλικές τιμές pH στην εκροή. Επιπλέον, μέσω των τιμών που παίρνουν οι καμπύλες του pH διαπιστώνονται οι μηχανισμοί ρόφησης.

Ολοκληρώνοντας το σχολιασμό των διαγραμμάτων για την επίδραση δύο διαφορετικών ρυθμών ροής του διαλύματος σε διαφορετικές συνθήκες διαπιστώνονται τα ακόλουθα:

- Η αργή ταχύτητα ροής απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα, καθώς συναρτήσει του χρόνου δεν υπήρξαν ενδείξεις κάλυψης των θέσεων ρόφησης του υλικού. Όταν το σύστημα ελέγχθηκε σε χαμηλό ρυθμό ροής, το προσρόφημα είχε περισσότερο χρόνο για να έλθει σε επαφή με τον προσροφητή, με

αποτέλεσμα να απομακρυνθούν μεγαλύτερες ποσότητες ιόντων των μετάλλων από το διάλυμα.

- Σε γρήγορο ρυθμό ροής η πλήρης ρόφηση πραγματοποιήθηκε για μικρό χρονικό διάστημα, καθώς γρήγορα επήλθε κάλυψη των ενεργών θέσεων του biochar. Η αυξημένη ταχύτητα ροής δηλαδή αύξησε τον όγκο του διαλύματος που διερχόταν από το biochar σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο και ως εκ τούτου μείωσε το χρόνο της πλήρους ρόφησης. Έτσι, οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης μειώθηκαν καθώς αυξήθηκε ο ρυθμός ροής.
- Επιπλέον, όταν ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης ήταν ταχύτερος, η ποσότητα δέσμευσης μετάλλων πάνω στο biochar ήταν μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα περισσότερα ιόντα υδρογόνου απελευθερώνονται εντός του διαλύματος. Γι αυτό το λόγο το pH του διαλύματος μειώθηκε ταχέως στους αρχικούς χρόνους (Han et al., 2006b).
- Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ευνοήθηκε από χαμηλότερες ταχύτητες ογκομετρικής ροής καθώς χαμηλότερα ποσοστά ροής οδηγούν σε υψηλούς χρόνους παραμονής στη στήλη. Σε μεγαλύτερο ρυθμό ροής, η αντίσταση της εξωτερικής μεμβράνης της μάζας της επιφάνειας του προσροφητή (biochar) τείνει να μειώνεται καθώς μειώνεται και ο χρόνος παραμονής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο χρόνος κορεσμού να μειώνεται, και με τη σειρά της να επέρχεται χαμηλότερη απομάκρυνση (Chen et al., 2014; Karimi et al., 2012).
- Γενικά, αυξάνοντας το ρυθμό ροής, ενδέχεται να υπάρξει ανισοκατανομή του υγρού στην κλίνη, το οποίο μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στην αποτελεσματικότητα της ρόφησης. Με αυτό τον τρόπο η ροή μπορεί να διέλθει από το biochar μέσω προτιμησιακών οδών, έχοντας ως αποτέλεσμα τμήματα της στήλης να παραμένουν στεγνά. Αυτό εν μέρει αντιμετωπίζεται με την αρχική ύγρανση της στήλης με απιονισμένο νερό.
- Συνοψίζοντας, ο ρυθμός ροής του εισρέοντος διαλύματος επηρεάζει έντονα την ικανότητα πρόσληψης των μετάλλων και τη λειτουργία του συστήματος σε σχέση με το χρόνο. Όπως διαπιστώθηκε σε όλα τα διαγράμματα, το σύστημα λειτουργεί κανονικά στο μέγιστο χρονικό διάστημα μελέτης χωρίς να εμφανίζονται φαινόμενα κορεσμού, όταν η ταχύτητα ροής του διαλύματος είναι μικρή (**0.5 mL/min**). Ίδιες διαπιστώσεις έχουν επιβεβαιωθεί και σε άλλες μελέτες (Chen et al., 2014; Aguayo-Villarreal et al., 2011; Chao et al., 2014; Ma et al., 2011).

5.2.3. Μηχανισμοί ρόφησης και ανταγωνιστικότητα μετάλλων

Σε αυτό το τμήμα του κεφαλαίου παρατίθεται αναλυτική περιγραφή και επεξήγηση των μηχανισμών με τους οποίους έλαβε χώρα η ρόφηση των μετάλλων στο biochar καθώς και του φαινομένου του ανταγωνισμού των ιόντων τους για τις θέσεις ρόφησης.

➤ Μηχανισμοί ρόφησης

Η ρόφηση του μελετώμενου συστήματος διαπιστώνεται ότι είναι διεργασία τριών μηχανισμών: ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων, ιοντικής ανταλλαγής και κατακρήμνισης. Από τα διαγράμματα τελικού pH συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33), αρχικά παρατηρείται ότι η τιμή του pH_{final} στις δύο καμπύλες και των δύο μετάλλων είναι πολύ υψηλή, ξεπερνώντας ακόμα και την τιμή του σημείου μηδενικού φορτίου ($pH_{PZC}=8.25$). Αυτές οι τιμές οφείλονται στο μηχανισμό της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών του biochar (Nartey and Zhao, 2014; Lee et al., 2014). Το όξινο διάλυμα διέρχεται από το υλικό ρόφησης, το οποίο χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό ($pH_{biochar}=9.58$), και τα ιόντα των μετάλλων του αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του υλικού για να δεσμεύσουν τις ενεργές θέσεις και να ροφηθούν από το υλικό. Έτσι, αυξάνονται οι τιμές των pH στην εκροή των διαλυμάτων. Τονίζεται ακόμα, ότι σε αυτές τις περιοχές εμφανίζεται σημαντική ηλεκτροστατική έλξη των μεταλλικών κατιόντων προς την επιφάνεια στερεού (Kim et al., 2013; Abdel- Ghani and EI-Chaghab, 2014).

Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας, παρατηρείται ότι οι τιμές των pH_{final} μειώνονται και σταθεροποιούνται σε χαμηλότερα pH για κάποιο χρονικό διάστημα. Ο μηχανισμός ρόφησης που κυριαρχεί σε εκείνο το χρονικό διάστημα, που το pH μειώθηκε μετά τη ρόφηση των μεταλλικών ιόντων (με $pH < pH_{PZC}$) είναι η ανταλλαγή ιόντων (Nartey and Zhao, 2014; Wan Ngan and Hanafiah, 2009; Han et al., 2006a; Abdel-Ghano and EI-Chaghab, 2014). Σύμφωνα με αυτήν, τα κατιόντα των μετάλλων από την υγρή φάση (υδατικό διάλυμα) αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή φάση (biochar). Με αυτόν τον τρόπο, το κυρίαρχο είδος του κάθε μετάλλου (M^{2+}), που είναι θετικά φορτισμένο, ροφάται μέσω του μηχανισμού $H^+ - M^{2+}$ (Abdel-Ghano and EI-Chaghab, 2014).

Σημειώνεται ότι τα μέταλλα με αρχικό $pH=2$, εμφανίζουν μικρότερες τιμές pH_{final} καθόλη τη μελετώμενη διάρκεια. Αυτό οφείλεται στο ότι η θετικά φορτισμένη επιφάνεια του biochar, λόγω πρωτονίωσης ορισμένων λειτουργικών ομάδων της επιφανείας του, είναι πιο έντονη σε χαμηλότερες τιμές pH καθώς οι συγκεντρώσεις H^+ στο διάλυμα είναι υψηλότερες (Abdel-Ghano and EI-Chaghab, 2014). Υπό εξαιρετικά όξινες συνθήκες δηλαδή, ο σχηματισμός των δεσμών μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των δραστικών θέσεων περιορίζεται από τη μεγάλη πρωτονίωση των δραστικών θέσεων, που τελικά οδηγεί σε χαμηλότερη προσρόφηση (Shafaghat et al., 2012). Επιπλέον όσον αφορά το προαναφερόμενο pH, η

χωρητικότητα ρόφησης των μετάλλων στο υλικό είναι χαμηλή, διότι μεγάλες ποσότητες πρωτονίων ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά κατιόντα για τις θέσεις προσρόφησης. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες τιμές pH (όπως pH=5), κάποιος αριθμός πρωτονίων διαχωρίζεται από τις λειτουργικές ομάδες με τις αυξήσεις του κυτταρικού τοιχώματος και έτσι παρέχονται περισσότερες αρνητικές ομάδες για συμπλοκοποίηση των μεταλλικών κατιόντων (Iqbal and Edyvean, 2004; Abdel-Ghano and El-Chaghabay, 2014).

Προς το τέλος του μελετώμενου χρόνου διαπιστώνεται κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του biochar. Οι επί των πλείστων τελικές μειώσεις των τιμών C_i/C_o στα αντίστοιχα διαγράμματα, οι αντίστοιχες αυξήσεις των ποσοστών απομάκρυνσης και κάποιες αυξήσεις των pH_{final} στους τελευταίους χρόνους του πειράματος, τεκμηριώνουν αυτό το συμπέρασμα. Ο μηχανισμός της κατακρήμνισης στο τελευταίο στάδιο της ρόφησης έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Lee et al., 2014; Han et al., 2006a; Chao et al., 2014).

➤ Ανταγωνιστικότητα μετάλλων

Η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα για τις θέσεις ρόφησης μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης. Τόσο τα κατιόντα του μολύβδου, όσο και του χαλκού αντιδρούν έντονα με τις ομάδες καρβοξυλίων και υδροξυλίων της επιφάνειας του υλικού, προκαλώντας ανταγωνισμό γι αυτές τις θέσεις.

Αν και η μοριακή συγκέντρωση του χαλκού στα διαλύματα των δύο μετάλλων ήταν πολύ υψηλότερη απ' ό,τι εκείνη του μολύβδου, από τα διαγράμματα διαπιστώθηκε ότι ο ανταγωνισμός των δύο μετάλλων μειώνει κατά πολύ το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού. Έτσι, συμπεραίνεται ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες του biochar έχουν υψηλότερη συγγένεια προς τα κατιόντα μολύβδου απ' τα αντίστοιχα του χαλκού στα υδατικά διαλύματα (Tian et al., 2012). Τα ιόντα μολύβδου δηλαδή έχουν ισχυρή χημική συγγένεια με τα ιόντα του υλικού, γι αυτό και αφαιρούνται εντελώς από τα υδατικά διαλύματα.

Οι διαφορές στα ποσοστά απομάκρυνσης οφείλονται ακόμα στο ότι ο μηχανισμός ρόφησης του χαλκού και του μολύβδου δεν ήταν εντελώς ίδιος. Ενδεχομένως αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν διαφορετικό ατομικό βάρος, ηλεκτραρνητικότητα, ιοντική ακτίνα και έχουν διαφορετική ενέργεια σύνδεσης με το biochar (Iqbal and Edyvean, 2004; Wong et al., 1993). Ο μόλυβδος εμφανίζει υψηλότερες τιμές ατομικού βάρους, ηλεκτραρνητικότητας ($Pb=2.33$, $Cu=1.90$) και ιοντικής ακτίνας ($Pb^{2+}=119$, $Cu^{2+}=73$) από τον χαλκό. Η παρατηρούμενη μείωση της ρόφησης του χαλκού υπό την παρουσία του μολύβδου θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφορετική τάξη συμπεριφοράς τους στη βάση των ομοιοπολικών δεικτών τους, σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν (Nieboer and McBryde, 1973).

Επιπλέον, τα ιόντα μολύβδου έχουν ταξινομηθεί σε διαφορετική κατηγορία από τα ιόντα του χαλκού, γι αυτό η συμπεριφορά της ρόφησης τους δεν είναι εντελώς η ίδια (Han et al., 2006; Iqbal and Edyvean, 2004). Βάσει αυτού του επιχειρήματος είναι

δυνατόν να εξηγηθεί περεταίρω το φαινόμενο ανταγωνισμού των μετάλλων που παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη. Αφού ο μόλυβδος ανήκει σε μια διαφορετική κατηγορία ιόντων από τα άλλα κατιόντα (χαλκού), δεν ασκούνται στα ιόντα του επιδράσεις κατά τη ρόφησή τους, και σε συνδυασμό με τη χημική συγγένεια ως προς το υλικό, τα ιόντα αυτά ροφώνται πλήρως.

Αναφέρεται, ακόμα, ότι τα κυρίαρχα είδη των μετάλλων ήταν διαφορετικά ανάλογα με το pH που είχε το κάθε διάλυμα. Έτσι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε pH=2 ο χαλκός εμφανίζεται ως Cu^{2+} και ο μόλυβδος ως Pb^{2+} , ενώ σε pH=5 οι κυρίαρχες μορφές των μετάλλων είναι $\text{Cu}(\text{OH}^+)$ και Pb^{2+} , αντίστοιχα (Abdel-Ghano and El-Chagaby, 2014; Lodeiro et al., 2006).

Η μεγαλύτερη ικανότητα ρόφησης των ιόντων μολύβδου από των αντίστοιχων του χαλκού έχει διαπιστωθεί και από άλλες μελέτες (Rao et al., 2007; Han et al., 2006a; Tian et al., 2012; Sousa et al., 2010; Iqbal and Edyvean, 2004).

Τέλος, σημειώνεται ότι η ανταγωνιστική ρόφηση είναι σημαντική στα νερά, επειδή τα περισσότερα μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στα διαλύματα και θέλουν να προσροφηθούν συνυπάρχουν με άλλα μεταλλικά ιόντα. Σε περιπτώσεις που δεν υπάρχει ανταγωνισμός μετάλλων η ικανότητα ρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη (Rao et al., 2007).

5.3 Μοντέλα πειραμάτων συνεχούς ροής

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των μοντέλων που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα. Η εφαρμογή αυτή γίνεται καθώς είναι δύσκολο να περιγραφεί η δυναμική συμπεριφορά του συστήματος σε μια σταθερή στήλη υπό καθορισμένες συνθήκες λειτουργίας, αφού στην πραγματικότητα η διαδικασία δεν λαμβάνει χώρα σε σταθερή κατάσταση και η εισροή εξακολουθεί να διέρχεται διαμέσου της στήλης (Tor et al., 2009).

Παρατίθενται οι πίνακες των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν και βρέθηκαν για κάθε μοντέλο. Σημειώνεται ότι για τους υπολογισμούς η αρχική συγκέντρωση (Co) του διαλύματος μετατράπηκε σε γραμμομοριακή συγκέντρωση του κάθε μετάλλου με βάση το μοριακό του βάρος (Cu: 1 mmol/L=63.546 mg/L και Pb: 1 mmol/L=207.2 mg/L). Παρόλα αυτά στους πίνακες αναφέρεται σε mmol/L.

Thomas model

Πίνακας 5: Πάράμετροι μοντέλου Thomas για διάλυμα Cu(II) και Pb(II)

Co (mmol/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	pH	Cu(II)			Pb(II)		
				Thomas model		R ²	Thomas model		R ²
				k _{Th} × 10 ⁻² (mL/min·mg)	q ₀ (mg/g)		k _{Th} × 10 ⁻² (mL/min·mg)	q ₀ (mg/g)	
0.5	4	14	5	-6.61	0.81	0.5768	-7.72	4.41	0.1954
2	4	14	5	-2.04	31.15	0.6994	-3.19	213.23	0.5776
2	0.5	14	5	-125.18	0.10	0.8249	-24.68	0.53	0.8781
2	4	14	2	-1.77	10.91	0.4237	-0.15	93.89	0.1021
0.5	4	14	2	-4.72	3.47	0.4295	-1.64	27.94	0.8381
1	4	14	5	-4.84	9.89	0.6161	-0.69	80.31	0.6051
1	0.5	14	5	-1.29	9.25	0.3417	-0.38	35.86	0.3417

Από τον Πίνακα 5 διαπιστώνεται ότι το μοντέλο του Thomas αντιπροσωπεύει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα του χαλκού από του μολύβδου στο διάλυμα δύο μετάλλων, καθώς το εύρος τιμών του συντελεστή συσχέτισης περιλαμβάνει υψηλότερες τιμές ($0.4237 < R_{Cu^{2+}}^2 < 0.8178$ και $0.1021 < R_{Pb^{2+}}^2 < 0.8792$). Ίδια διαπίστωση έχει πραγματοποιηθεί και σε άλλη μελέτη με δύο μέταλλα, στην οποία ο μολύβδος εμφάνιζε μικρότερες τιμές συντελεστή συσχέτισης (Lim A.P and Aris A.Z, 2013).

Επιπλέον, για τον μολύβδο παρατηρείται ότι η τιμή της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης q_0 είναι υψηλότερη στο μεγαλύτερο ρυθμό ροής (4 mL/min) και την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση (2 mmol/L), δηλώνοντας έτσι την ανάλογη εξάρτηση αυτών των παραμέτρων. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές του χαλκού. Αυτή η διαπίστωση συμφωνεί με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας για το ίδιο μοντέλο και τα ίδια μέταλλα (Nwabanne J.T and Igboke P.K, 2012; Acheampong M.A. et al., 2013; Han et al., 2006; Tofan et al., 2013; Lim A.P and Aris A.Z, 2013; Long et al.,

2014). Σημειώνεται ότι αυτές οι υψηλές τιμές εμφανίζονται στο pH=5 και είναι ίσες με $q_{oPb^{2+}}=213.23$ mg/g και $q_{oCu^{2+}}=31.15$ mg/g, αντίστοιχα.

Τέλος, παρατηρείται ότι και στα δύο μέταλλα η χαμηλότερη τιμή του k_{Th} αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη τιμή αρχικής συγκέντρωσης. Γενικότερα προκύπτει ότι η σταθερά ρυθμού κατά Thomas μειώνεται όταν αυξάνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες (Tofan et al., 2013; Lim and Aris, 2013; Long et al., 2014). Και οι δύο τιμές εμφανίζονται στη χαμηλότερη ταχύτητα (0.5 mL/min) και pH=5.

Adams-Bohart model

Πίνακας 6: Παράμετροι μοντέλου Adams-Bohart για διάλυμα Cu(II) και Pb(II)

Co (mmol/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	pH	Cu(II)			Pb(II)		
				Adams-Bohart model		R^2	Adams-Bohart model		R^2
				$k_{AB} \times 10^{-5}$ (L/mg·min)	N_0 (mg/L)		$k_{AB} \times 10^{-6}$ (L/mg·min)	N_0 (mg/L)	
0.5	4	14	5	1.89	5,308.35	0.1209	7.72	22,172.51	0.2257
2	4	14	5	1.57	21,468.7	0.6791	2.86	126,058.2	0.5782
2	0.5	14	5	1.81	3,620.79	0.8178	4.10	16,263.07	0.8792
2	4	14	2	0.84	20,121.93	0.3158	1.26	104,493.7	0.2193
0.5	4	14	2	2.52	5,657.31	0.3114	10.6	20,584.83	0.6843
1	4	14	5	2.67	9,890.36	0.4148	6.4	50,667.04	0.5509
1	0.5	14	5	1.29	4,708.70	0.3417	1.45	40,837.93	0.3017

Στον Πίνακα 6 παρατηρείται ότι οι περισσότεροι συντελεστές συσχέτισης είναι χαμηλοί, εξάγοντας το συμπέρασμα ότι αυτό το μοντέλο δεν αντιπροσωπεύει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Ο υψηλότερος συντελεστής συσχέτισης εμφανίζεται στον μόλυβδο, ενώ ο χαμηλότερος στο χαλκό. Αυτοί οι συντελεστές είναι ίσοι με $R_{Pb^{2+}}^2 = 0.8792$ και $R_{Cu^{2+}}^2 = 0.1209$, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τις τιμές της κινητικής σταθεράς k_{AB} διαπιστώνεται ότι ο μόλυβδος εμφανίζει τις χαμηλότερες. Η μεγαλύτερη τιμή k_{AB} εμφανίζεται στο συνδυασμό υψηλότερου ρυθμού ροής (4 mL/min) και μικρότερης συγκέντρωσης (0.5 mmol/L) και για τα δύο μέταλλα. Οι τιμές αυτές είναι ίσες με $k_{AB_{Cu^{2+}}} = 1.89 \cdot 10^{-5}$ L/mg·min και $k_{AB_{Pb^{2+}}} = 7.72 \cdot 10^{-6}$ L/mg·min, και εμφανίζονται σε pH=5. Παρατηρείται ακόμα ότι οι τιμές k_{AB} των μετάλλων μειώνονται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης και ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού ροής. Έτσι διεξάγεται το συμπέρασμα ότι η ολική κινητική του συστήματος κυριαρχείται από εξωτερική μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού της στήλης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες (Khan et al., 2011; Chen et al., 2012; Ahmad and Hameed, 2010; Han et al., 2009; Sharma and Singh, 2013).

Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι τιμές του N_0 και για τα δύο μέταλλα είναι μεγαλύτερες στον υψηλότερο ρυθμό ροής και τη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση. Αυτό οφείλεται στο ότι όταν ο ρυθμός ροής αυξάνεται, ο όγκος του διαλύματος που εισέρχεται στη στήλη είναι μεγαλύτερος με αποτέλεσμα να προκαλεί πιο γρήγορο κορεσμό στο υλικό. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ο κορεσμός αυτός πραγματοποιείται με υψηλότερο φορτίο μετάλλων, απ' ότι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Έτσι, συμπεραίνεται ότι μέσω της κινητικής της ρόφησης πραγματοποιήθηκε φυσική μεταφορά της μάζας του συστήματος (Lim and Aris, 2013).

Τέλος, τονίζεται ότι παρόλο που το μοντέλο Adams-Bohart παρέχει μια απλή και περιεκτική προσέγγιση για τη διεξαγωγή και την αξιολόγηση των πειραμάτων ρόφησης σε στήλη, η ισχύς του περιορίζεται στο φάσμα των όρων που χρησιμοποιούνται για την υλοποίησή του (Chen et al., 2012; Ahmad and Hameed, 2010; Han et al., 2009; Khan et al., 2011; Karimi et al., 2012). Επομένως, τα αποτελέσματά του θεωρούνται λιγότερο αντιπροσωπευτικά, καθώς εξαρτώνται από συγκεκριμένες παραμέτρους.

Yoon-Nelson model

Πίνακας 7: Πάράμετροι μοντέλου Yoon- Nelson για διάλυμα $Cu(II)$ και $Pb(II)$

Co (mmol/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	pH	Cu(II)			Pb(II)		
				Yoon-Nelson model		R^2	Yoon-Nelson model		R^2
				$k_{YN} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	τ (min)		$k_{YN} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	τ (min)	
0.5	4	14	5	0.21	1,638.28	0.5768	0.08	2,744.5	0.1954
2	4	14	5	0.26	1,973.27	0.6994	0.19	2,955.63	0.5776
2	0.5	14	5	0.27	3,146.37	0.8249	0.17	4,976.82	0.8781
2	4	14	2	0.18	904.39	0.3883	0.06	1,909.5	0.1026
0.5	4	14	2	0.14	803.43	0.3722	0.17	2,174.29	0.8417
1	4	14	5	0.3	1,316.76	0.6393	0.14	3,180.21	0.5972
1	0.5	14	5	0.08	9,671.62	0.3417	0.03	25,035.0	0.3017

Από τον Πίνακα 7 παρατηρείται ότι οι συντελεστές συσχέτισης των μετάλλων (Cu^{2+} & Pb^{2+}) έχουν μεγάλο εύρος τιμών, με $0.3722 < R_{Cu^{2+}}^2 < 0.8249$ και $0.1026 < R_{Pb^{2+}}^2 < 0.8781$, αντίστοιχα. Το μικρότερο εύρος τιμών έχει ο χαλκός, ενώ την υψηλότερη τιμή την εμφανίζει ο μόλυβδος σε $pH=5$ και ισούται με $R_{Pb^{2+}}^2 = 0.8781$.

Διαπιστώνεται ακόμα ότι οι τιμές του χρόνου τ που απαιτείται για 50% μείωσή του, μειώνονται καθώς αυξάνονται οι τιμές του ρυθμού ροής και μειώνεται ταυτόχρονα η αρχική συγκέντρωση. Όσον αφορά τις τιμές των δύο μετάλλων του διαλύματος, παρατηρείται ότι ο μόλυβδος έχει μικρότερες τιμές απ' ότι ο χαλκός. Αυτό ενισχύεται και από άλλες μελέτες (Lim and Aris, 2014). Η μεγαλύτερη τιμή του εμφανίζεται στην μικρότερη συγκέντρωση (1 mmol/L) με το μικρότερο ρυθμό ροής (0.5 mL/min)

και για κάθε μέταλλο είναι ίση με $\tau_{Cu^{2+}}=9671.62$ και $\tau_{Pb^{2+}}=25035$, αντίστοιχα. Οι διαπιστώσεις αυτές συμφωνούν επίσης και με άλλες μελέτες της βιβλιογραφίας (Nwabanne and Igbokwe et al., 2012; Long et al., 2014).

Τέλος, παρατηρείται ότι η σταθερά k_{YN} του ρυθμού προσρόφησης και των δύο μετάλλων αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε pH=5. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων των μετάλλων αυξάνει τον ανταγωνισμό μεταξύ των μορίων για τις θέσεις ρόφησης, και οδηγεί σε ένα υψηλότερο ποσοστό κατακράτησης (Tofan et al., 2013). Η μεγαλύτερη τιμή για κάθε μέταλλο είναι $k_{YN_{Cu^{2+}}}=0.27$ και $k_{YN_{Pb^{2+}}}=0.10$, αντίστοιχα.

Ίδιες διαπιστώσεις έχουν επιβεβαιωθεί και από άλλες μελέτες (Tofan et al., 2013; Long et al., 2014; Nwabanne and Igbokwe et al., 2012; Sivakumar and Palanisamy, 2009).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Το biochar που παράγεται από υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης (600° C) εμφανίζει τιμές αλκαλικού pH και pH_{PZC} , υψηλή τιμή θερμογόνου δύναμης και χαμηλή τιμή ειδικής επιφάνειας. Ακόμα, το μεγαλύτερο μέρος του αποτελείται από άνθρακα σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση ($C \approx 70\%$).
- ✓ Για τα πειράματα συνεχούς ροής διαπιστώνεται ότι οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος (pH, αρχική συγκέντρωση μετάλλων, ρυθμός ροής διαλύματος) επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του στο εξεταζόμενο χρονικό διάστημα.
 - Όσον αφορά την επίδραση του pH προέκυψε ότι με την αύξηση των τιμών του μειώθηκε η ικανότητα ρόφησης μεταλλικών ιόντων από το biochar. Σε $pH=2$ (χαμηλότερη εξεταζόμενη τιμή) διαπιστώθηκε ότι το biochar προσρόφησε πλήρως τα ιόντα των μετάλλων με διάρκεια μεγαλύτερων χρόνων απ' ότι $pH=5$, προσδίδοντας έτσι καλύτερη λειτουργία του συστήματος σε μεγαλύτερους χρόνους με χαμηλότερες τιμές pH.
 - Ο ρυθμός ροής του εισρέοντος διαλύματος επηρέασε έντονα την πρόσληψη μετάλλων από το προσροφητικό υλικό. Διαπιστώθηκε ότι μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα πλήρους ρόφησης των μεταλλικών ιόντων από το biochar, χωρίς εμφάνιση κάλυψης των ενεργών θέσεων της επιφάνειας, πραγματοποιήθηκαν στον αργό ρυθμό ροής, ο οποίος είναι ίσος με 0.5 mL/min. Επομένως, αυτός ο ρυθμός ροής ενδείκνυται για τέτοιου είδους μελέτες.
- ✓ Η ρόφηση των μεταλλικών ιόντων πραγματοποιείται μέσω τριών μηχανισμών: ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων, ιοανταλλαγής και κατακρήμνισης. Η δράση κάθε μηχανισμού διαπιστώθηκε σε διαφορετικό χρονικό διάστημα. Έτσι, αρχικά παρατηρήθηκε ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση κατά τους πρώτους χρόνους του πειράματος, έπειτα ιοανταλλαγή κατά το μεγαλύτερο μέρος του και τέλος κατακρήμνιση.

- ✓ Σε περιπτώσεις δύο μετάλλων στο ίδιο διάλυμα προκαλείται ανταγωνιστικότητα μεταξύ τους ως προς την κάλυψη θέσεων στην επιφάνεια του biochar, με αποτέλεσμα τα ιόντα τους να ροφώνται σε διαφορετικό ποσοστό. Έτσι, παρατηρήθηκε ότι σε όλα τα πειράματα ο χαλκός εμφάνιζε υψηλότερες τιμές C_t/C_o και χαμηλότερες τιμές απομάκρυνσης (R%) από τον μόλυβδο, δηλαδή κάλυπτε περισσότερες θέσεις στην επιφάνεια του υλικού.
- ✓ Το μοντέλο του Thomas αντιπροσωπεύει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, αλλά όχι σε βέλτιστο βαθμό, καθώς οι τιμές των συντελεστών συσχέτισής του κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος τιμών ($0.4237 < R_{Cu^{2+}}^2 < 0.8178$ και $0.1021 < R_{Pb^{2+}}^2 < 0.8792$, αντίστοιχα).
- ✓ Τέλος, το biochar της παρούσας εργασίας εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα, αποδεικνύοντας ότι biochar που προέρχονται από απόβλητα οικιακής χρήσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ρόφηση μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα.

6.2 Προτάσεις

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής γίνονται προτάσεις για περαιτέρω μελέτη και έρευνα αυτού του αντικειμένου. Αυτά που προτείνονται είναι τα εξής:

- ✓ Διεξαγωγή εκτενέστερης μελέτης των πειραμάτων συνεχούς ροής, μελετώντας διαφορετικές συνθήκες, μέταλλα και biochar. Καλό θα ήταν να διεξαχθούν πειράματα σε στήλες μεγαλύτερης χωρητικότητας και διαφορετικού υλικού, όπως το γυαλί. Ακόμα, να μεταβληθεί το ύψος του υλικού μέσα στη στήλη και να μελετηθούν οι επιπτώσεις τους στη ρόφηση μετάλλων. Να πραγματοποιηθεί επίσης μελέτη του χρησιμοποιούμενου υλικού σε πειράματα συνεχούς ροής με διαφορετικών ειδών ρύπους, όπως είναι οι βαφές και οι οργανικοί ρύποι, ώστε να διαπιστωθεί σε τι είδος ρύπων έχει καλύτερα αποτελέσματα.
- ✓ Επιπλέον πειράματα χαρακτηρισμού του υλικού, όπως θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA), κατιοντενταλλακτική ικανότητα (CEC) και ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του υλικού με την τεχνική φθορισμού ακτινών (XRF) θα ήταν καλό να γίνουν. Μετρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) θα δώσουν καλύτερη εικόνα στο τι γίνεται στους πόρους του biochar μετά τη ρόφηση. Έτσι, με τα στοιχεία που θα προκύψουν θα διαπιστωθούν καλύτερα οι ιδιότητες του υλικού και θα υπάρξει μεγαλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς τους.
- ✓ Σε περίπτωση προσομοίωσης αποκλειστικά και μόνο υπόγειου νερού, να διεξαχθούν πειράματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάλογες με αυτές που επικρατούν σε τέτοιου είδους ύδατα.
- ✓ Τέλος, προτείνεται η εφαρμογή μοντέλων με χρήση μη γραμμικής παλινδρόμησης στα πειραματικά δεδομένα για την καλύτερη κατανόηση του συστήματος και καλύτερη προσομοίωση του από μοντέλα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A. Ελληνική βιβλιογραφία

Βασιλική Μάστακα, «Μικροβιακή διαδοχή κατά την κομποστοποίηση ιλύος από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου, με τη μέθοδο των αναστρεφόμενων σωρών», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2007.

Αντωνία Μαντωνανάκη, «Αξιολόγηση βιοεξανθρακωμάτων (biochar) αποβλήτων καφέ ως μέσο απομάκρυνσης Zn^{2+} από υδατικά διαλύματα», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2013.

Γεώργιος Μπουράς, «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιοεξανθρακώματος», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2012.

Φραντσέσκα-Μαρία Πελλέρα, «Προσρόφηση $Cu(II)$ από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010.

B. Ξένη βιβλιογραφία

Abdel-Ghani N.T., El-Chaghaby G.A., (2014), Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: A review of recent studies, International Journal of Latest Research in Science and Technology 3, 40-42.

Acheampong M.A., Pakshirajan K., Annachhatre A.P., Lens P.N.L, (2013), Removal of $Cu(II)$ by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 841-848.

Agrafioti E., Kalderis D., Diamantopoulos E., (2014), Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk , organic solid waste and sewage sludge, Journal of Environmental Management 133, 309-314

Aguayo-Villarreal I.A., Bonilla-Petriciolet A., Hernandez-Montoya V., Montes-Moran M.A., Reynel-Avila H.E., (2011), Batch and column studies of Zn^{2+} removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents, Chemical Engineering Journal 167, 67-76.

Ahmad A.A., Hameed B.H, (2010), Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, Journal of Hazardous Material 175, 298-303.

- Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S., (2014), Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere* 99, 19-33.
- Alyuz B. and Veli S., (2009), Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Material* 167, 482-488.
- Amonette J.E., Joseph, S., (2009), Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management*, Earthscan, London, 33-52.
- Antal, M., Gronli, M., (2003), The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial engineering chemistry research* 42, 1619-1640.
- Atkinson C.J., Fitzgerald J.D., Hipps N.A., (2010), Potential Mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review, *Plant soil* 337, 1-18.
- Bakalar T., Bugel M., Gajdosova L., (2009), Heavy metal removal using reverse osmosis, *Acta Montanistica Slovaca*, 14 (3), 250-253.
- Beesley L., Jimenez E.M., Gomez-Eyles J.L, Harris E., Robinson B., Sizmur T., (2011), A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soil, *Environmental Pollution* 159, 3269-3282.
- Bhatnagar A., Sillanpaa M., (2010), Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbent from water treatment- A review, *Chemical Engineering Journal* 157, 277-296.
- Boudrahem F., Soualah A., and Aissani-Benissad F., (2011), Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, *Journal of Chemical Engineering Data*, xxx, 000-000.
- Brewer C.E., (2012), Biochar characterization and engineering, Ph.D dissertation, Iowa State University.
- Bruun E.W., (2011), Application of Fast Pyrolysis biochar to a Loamy soil- Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration, Ph.D thesis, Technical University of Denmark (DTU).
- Bulgariu D., Bulgariu L., (2013), Sorption of Pb(II) onto a mixture of algae waste biomass and exchanger resin in a packed-bed column, *Bioresource Technology* 129, 374-380.

- Chao H.-P., Chang C.-C., Nieva A., (2014), Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3408-3414.
- Chen S., Yue Q., Gao B., Li Q., Xu X., Fu K., (2012), Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study, *Bioresource Technology* 113, 114-120.
- Chhity Y. and Kemiha M., (2013), Thermal Conversion of Biomass, Pyrolysis and Gasification: A review, *The International Journal of Engineering and Science (IJES)* 2(3), 75-85.
- Cruz R., Morais S., Mendes E., Pereira J.A., Baptista P., Casal S., (2014), Improvement of vegetables elemental quality by espresso coffee, *Food Chemistry* 148, 294-299.
- Duku M.H., Gu S., Hagan E.B., (2011), Biochar production potential in Ghana- A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2539-3551.
- Elaigwu S.E., Rocher V., Kyriakou G., Greenway G.M., (2014), Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis Africana* shell, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3467-3473.
- Evangelou M.W.H, Brem A., Ugolini F., Abiven S., Schulin R., (2014), Soil application of biochar produced from biomass grown on trace element contaminated land, *Journal of Environmental Management* 146, 100-106.
- Fu F., Wang Qi, (2011), Removal of heavy metal ions from wastewater: A review, *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- Gaskin J.W., Speir R.A., Harris K., Das K.C., Lee R.D., Morris L.A., Fisher D.S., (2010), Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients, corn nutrients status, and yield, *Agronomy Journal* 102, 623-633.
- Han R., Zhang J., Zou W., Xiao H., Shi J., Liu H., (2006a), Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials B* 133, 262-268.
- Han R., Zou W., Li H., Li Y., Shi J., (2006b), Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite, *Journal of Hazardous Materials B* 137, 934-942.
- Han R.P., Zou L.N., Zhao X., Xu Y.F., Li Y.L, Wang Y., (2009), Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column, *Chemical Engineering Journal* 149, 123-131.

- Ippolito J.A., Laird D.A., Busscher W., (2012), Environmental Benefits of biochar, Journal of Environmental Quality, Special Section.
- Iqbal M., Edyvean R.G.J., (2004), Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, Minerals Engineering 17, 217-223.
- Jiang T.Y., Jiang J., Xu R.K., Li Z., (2012), Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar, Chemosphere 89, 249-256.
- Karimi M., Shojaei A., Nematollahzadeh A., Abdekhodaie M.J., (2012), Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica- polyacrylamide microspheres composite, Chemical Engineering Journal 210, 280-288.
- Kastanaki E., Gidarakos E., (2014), Determination of 16 EPA Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in seawater by solid-phase Microextraction coupled to GC/MS, 4th International Conference “Industrial and Hazardous Waste Management”, 2-5 September 2014, Chania, Greece.
- Khare P., Dilshad U., Rout P.K., Yadav V., Jain S., (2013), Plant refuses driven biochar: Application as metal adsorbent from acid solutions, Arabian Journal of Chemistry xxx, xxx-xxx.
- Kim M.-S., Min H.-G, Koo N., Park J., Lee S.-H., Bak G.-I., Kim J.-K., (2014), The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments, Journal of Environmental Management 146, 124-130.
- Lee S.M, Lalhmunsiam, Tiwari D., (2014), Sericite in the remediation of Cd(II)-and Mn(II)-contaminated waters: batch and column studies, Environmental Science Pollution Research 21, 3686-3696.
- Lehmann J. and Joseph S., (2009), Biochar for Environmental Management: An Introduction, Science and Technology, Google Books.
- Li X., Strezov V., Kan T., (2014), Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis xxx, xxx-xxx.
- Lim A.P., Aris A.Z., (2014), Continuous fixed-bed column study and adsorption modelling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeleton, Biochemical Engineering Journal 87, 50-61.
- Limousy L., Jeguirim M., Dutournie P., Kraimer N., Lajili M., Said R., (2013), Gaseous products and particulate matter emission of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets, Fuel 107, 323-329.

- Liu Z. and Zhang F.S., (2009), Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefactions of biomass, *Journal of Hazardous Materials* 167, 933-939.
- Long Y., Lei D., Ni J., Ren Z., Chen C., Xu H., (2014), Packed bed column studies on lead(II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*, *Bioresource Technology* 152, 457-463.
- Luo X., Liu F., Deng Z., Lin X., (2011), Removal of copper(II) from aqueous solution in fixed-bed column by carboxylic acid functionalized deacetylated konjac glucomannan, *Carbohydrate Polymers* 86, 753-759.
- Ma Y., Shi F., Zheng X., Ma J., Gao C., (2011), Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite (GHB): Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials* 185, 1073-1080.
- Manya J.J., (2012), Pyrolysis for Biochar Purpose: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs, *Environmental Science & Technology* 46, 7939-7954.
- Mohan D., Pittman C., Steele P., (2006), Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy fuels* 20, 848-889.
- Mohan D., Kumar H., Sarswat A., Alexander-Franco M., Pittman-Jir C.U., (2014), Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars, *Chemical Engineering Journal* 236, 513-528.
- Mohsen M.N., Montazeri P., Modaress H., (2007), Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination* 217, 276-281.
- Nartey O.D., Zhao B., (2014), Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-12.
- Nieboer E., McBryde W.A.E., (1973), Free-energy relationships in Coordination Chemistry. III. A Comprehensive Index to Complex Stability, *Canadian Journal of Chemistry* 51, 2512-2524.
- Nur T., Loganathan P., Nguyen T.C., Vigneswaran S., Singh S., Kandasamy J., (2014), Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling, *Chemical Engineering Journal* 247, 93-102.
- Nwabanne J.T., Igboke P.K., (2012), Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead(II) using oil Palm Fibre, *International Journal of Applied Science and Technology* 2 (5), 106-115.

- Olgun A., Atar N., Wang S., (2013), Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solid containing boron impurity, *Chemical Engineering Journal* 222, 108-119.
- Padmapriya R., Tharian J.A., Thirunalasundari T., (2013), Coffee waste management- An overview, *International Journal of Current Science* 9, 83-91.
- Pellera F.-M, Giannis A., Kalderis D., Anastasiadou K., Stegmann R., Wang J.-Y, Gidakos E., (2012), Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products, *Journal of Environmental Management* 96, 35-42.
- Petric S., Obruca S., Benesova P., Marova I., (2014), Bioconversion of spent coffee grounds into carotenoids and other valuable metabolites by selected red yeast strains, *Biochemical Engineering Journal* 90, 307-315.
- Pujol D., Liu C., Gominho J., Olivella M.A., Fiol N., Villaescusa I., Pereira H., (2013), The chemical composition of exhausted coffee waste, *Industrial Crops and Products* 50, 423-429.
- Pullka S., Martikainen M., Bhatnagar A., Sillanpaa M., (2014), Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review, *Separation and Purification Technology* 132, 252-271.
- Rao G.P., Lu C., Su F., (2007), Sorption of divalent metals from aqueous solution by carbon nanotubes: A review, *Separation and Purification Technology* 58, 224-231.
- Regmi P., Moscoso J.L.G., Kumar S., Cao X., Mao J., Schafran G., (2012), Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process, *Journal of Environmental and Management* 109, 61-69.
- Sharma R., Singh B., (2013), Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed-bed column, *Bioresource Technology* 146, 519-524.
- Silva M.A., Nebra S.A., Machado Silva M.J., Sanchez C.G., (1998), The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry, *Biomass and Bioenergy* 14, 457-467.
- Sims R.E.H., (2002), *The brilliance of Bioenergy In business and in practice*.
- Sivakumar P., Palanisamy P.N., (2009), Adsorptive removal of Reactive and Direct dyes using non-conventional adsorbent- Column studies, *Journal of Scientific & Industrial Research* 68, 894-899.
- Sousa F.W., Oliveira A.G., Ribeiro J.P., Rosa M.F., Keukeleire D., Nascimento R.F., (2010), Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions

- using fixed-bed column technology, *Journal of Environmental Management* 91, 1634-1640.
- Tian Y., Gao B., Morales V.L., Wu L., Wang Y., Munoz-Carpena R., Cao C., Huang Q., Yang L., (2012), Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 210, 557-563.
- Tofan L., Teodosiu C., Paduradu C., Wenkert R., (2013), Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies, *Applied Surface Science* 285P, 33-39.
- Tor A., Danaoglou N., Arslan G., Cengeloglu Y., (2009), Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials* 164, 271-278.
- Tsai W.T., Liu S.C, Hsieh C.H., (2012), Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 63-67.
- Vardon D.R., Moser B.R., Zheng W., Witkin K., Evangelista R.L., Strathmann T.J., Rajagopalan K., Sharma B. K., Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio- Oil, and Biochar, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (10), 1286-1294, (2013).
- Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C, Velde M., Diafas I., (2010), Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. European Communities.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., (2008), Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology* 99, 3935-3948.
- WHO, (2011), Lead in Drinking water, SDE/WSH/03.04/09/Rev1.
- WHO, (2004), Copper in Drinking water, SDE/WSH/03.04/88.
- Wong P.K., Lam K.C., So C.M., (1993), Removal and recovery of Cu(II) from industrial effluent by immobilized cells of *Pseudomonas putida* II-11, *Applied Microbiology and Biotechnology* 39, 127-131.
- Xue Y., Gao B., Yao Y., Inyang M., Zhang M., Zimmerman A.R., Ro K.S., (2012), Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests, *Chemical Engineering Journal* 200-202, 673-678.

Yang Y., Wei Z., Zhang X., Chen X., Yue D., Yin Q., Xiao L., Yang L., (2014), Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently, Bioresources Technology 171, 227-232.

Zoumboulis A.I., Loukidou M.X., Matis K.A., (2004), Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, Process Biochemistry 39, 909-916.

Γ. Διαδίκτυο

<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>

<http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>

<http://www.biochar-international.org/biochar>

<http://www.ecodonet.gr/>

<http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrols.htm>

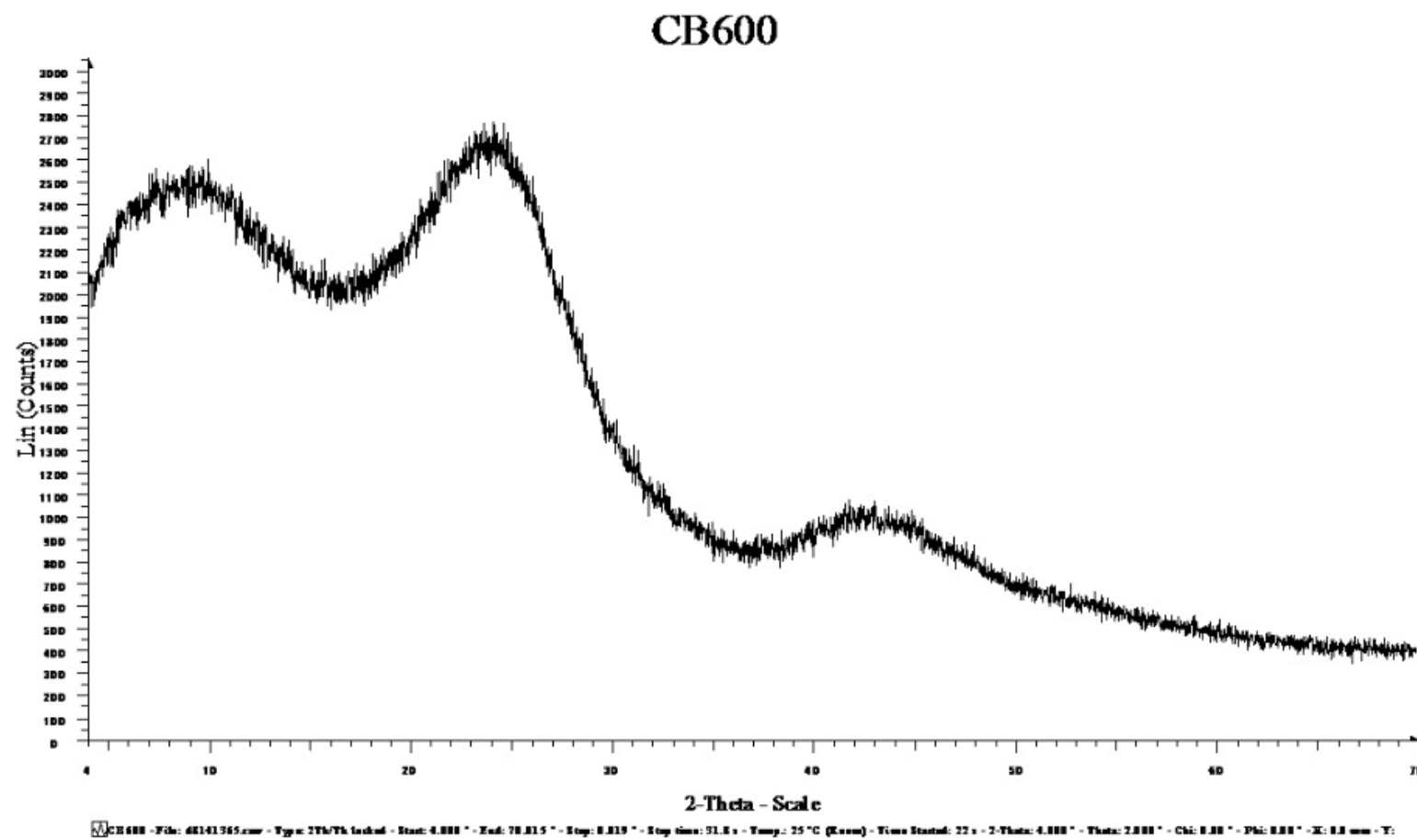
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σε αυτό το σημείο παρατίθενται όλοι οι πίνακες με τις μετρήσεις των πειραμάτων και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή γραφικών παραστάσεων

Α. Δεδομένα χαρακτηρισμού υλικών

Πίνακας 8: Μετρήσεις μετατροπής καφέ σε *biochar*

<i>ΥΛΙΚΟ</i>	<i>Βάρος χωνευτηρίου (g)</i>	<i>Καθαρό Βάρος πριν (g)</i>	<i>Μεικτό Βάρος μετά (g)</i>	<i>Καθαρό Βάρος μετά (g)</i>	<i>Ποσοστό απώλειας μάζας (%)</i>
CB600					
<i>1</i>	47.019	45.581	92.600	10.028	77.999
<i>2</i>	34.986	39.348	74.334	8.541	78.294
<i>3</i>	39.298	39.043	78.340	8.458	78.337



Διάγραμμα 34: Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

Μελέτη των PAHs

❖ Μέθοδος μικροεκχύλισης SPME

Η Ανάλυση SPME έγινε με εμπορικά διαθέσιμες 100 μm PDMS ίνες, οι οποίες ήταν διαθέσιμες στο εργαστήριο. Η διαδικασία εκχύλισης για την εύρεση PAHs ήταν η ακόλουθη: μια ποσότητα υγρού δείγματος (20 ml) τοποθετήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο των 22 ml (Supelco. Bellefonte. USA), το οποίο έκλεινε με καπάκι PTFE στο οποίο πάνω υπήρχε διάφραγμα 20 mm για την εισχώρηση της ράβδου μαγνητικής ανάδευσης. Τα φιαλίδια του δείγματος τοποθετήθηκαν πάνω σε θερμή πλάκα ανάδευσης με ελεγχόμενη θερμοκρασία. Για να ελεγχθεί η θερμοκρασία, ένας ανιχνευτής εισήχθη σε ένα άλλο φιαλίδιο που περιέχει νερό υπό τις ίδιες συνθήκες. Το δείγμα αναδεύτηκε με ταχύτητα 1400 rpm και θερμάνθηκε στους 60°C. Μετά από 50 λεπτά εκχύλιση, κατά την οποία η ίνα εμβαπτιζόταν στο δείγμα, η ίνα οδηγήθηκε στον εγχυτήρα GC για εκρόφιση και εύρεση των PAHs.

❖ Ανάλυση GC-MS

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010, σε συνδυασμό με ένα QP-2010 Plus φασματογράφο μάζας. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα Agilent J&W DB-EUPAH, η οποία παρέχει καλή ανάλυση για τα σημαντικά ζεύγη των PAH. Η θερμοκρασία του εγχυτήρα ρυθμίστηκε στους 300° C, και θεωρήθηκε ως η θερμοκρασία που ήταν αναγκαία για την πλήρη εκρόφιση των στοιχείων από την 100 μm PDMS ίνα. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ήλιο, με ένα σταθερό ρυθμό ροής 0.69 mL/min και γραμμική ταχύτητα 35 cm/s. Η θερμοκρασία της στήλης αρχικώς διατηρήθηκε στους 45° C για 0.8 λεπτά. και στη συνέχεια αυξήθηκε στους 200° C με ρυθμό 45° C/min. στους 225° C με 2.5° C/min, στους 266° C με 3° C/min, στους 300° C με 5° C/min και στους 320° C με 10° C/min. όπου κρατήθηκε για 4.5 λεπτά. Το φασματόμετρο μάζας λειτούργησε σε κατάσταση ιονισμού των ηλεκτρονίων με ενέργεια των 70 eV. Η θερμοκρασία πηγής ιόντων ήταν 300° C, και η θερμοκρασία διεπαφής GC/MS ήταν 330° C. Η ανάλυση διεξήχθη σε πλήρη λειτουργία σάρωσης, με δύο σαρώσεις τη φορά. Τέλος, η ποσοτικοποίηση επιτεύχθηκε με την πλήρη λειτουργία σάρωσης με τη χρήση των θραυσμάτων ιόντων και η συλλογή των δεδομένων διεξήχθη χρησιμοποιώντας ένα πραγματικού χρόνου ανάλυσης λογισμικό σύστημα από την Shimadzu (Kastanaki and Gidarakos, 2014).

B. Δεδομένα πειραμάτων διερεύνησης

B.1 Επίδραση αρχικού pH

❖ Για $C=2 \text{ mmol/L}$

Πίνακας 9: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με $C=2 \text{ mmol/L}$ και $Q=0.5 \text{ mL/min}$

$Q=0.5 \text{ mL/min}$										
$t \text{ (min)}$	pH_{final}	$pH=2$				pH_{final}	C_t/C_{oCu}	$pH=5$		
		C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu} \%$	$R_{Pb} \%$			C_t/C_{oPb}	$R_{Cu} \%$	$R_{Pb} \%$
0	9.44	0	0	100	100	9.53	0	0.00029	100	99.97
60	7.15	0	0	100	100	8.82	0.00077	0.00035	99.92	99.96
120	4.57	0	0	100	100	6.01	0.00053	0.00072	99.95	99.93
240	3.12	0	0	100	100	4.63	0.00244	0.00066	99.76	99.93
360	3.04	0	0	100	100	4.79	0.00046	0.00045	99.95	99.95
480	5.17	0	0	100	100	3.94	0.00054	0.00045	99.94	99.95
1440	6.8	0	0	100	100	3.47	0.00075	0.00042	99.92	99.96
1560	7.05	0	0	100	100	2.89	0.00113	0.00133	99.88	99.87
1680	6.79	0	0	100	100	2.92	0.00198	0.00152	99.80	99.85
1800	6.95	0	0	100	100	3.35	0.00750	0.00174	99.25	99.83
1920	6.79	0	0	100	100	3.28	0.25021	0.00265	74.98	99.73
2880	7.06	0	0	100	100	2.85	0.56180	0.06099	43.82	93.90
3000	6.55	0	0	100	100	5.15	0.57891	0.06491	42.11	93.51
3120	6.64	0	0	100	100	4.32	0.57517	0.06165	42.48	93.83
3240	6.47	0	0	100	100	4.16	0.59740	0.07631	40.26	92.37
3360	6.67	0	0	100	100	4.12	0.59819	0.08036	40.18	91.96

Πίνακας 10: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με $C=2 \text{ mmol/L}$ και $Q=4 \text{ mL/min}$

$Q=4 \text{ mL/min}$										
$t \text{ (min)}$	$pH=5$					$pH=2$				
	pH_{final}	C_i/C_{oCu}	C_i/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$	pH_{final}	C_i/C_{oCu}	C_i/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$
0	9.1	0.00047	0.00022	99.95	99.98	8.69	0.00080	0	99.92	100
60	3.28	0.00058	0.00037	99.94	99.96	5.5	0.00148	0	99.85	100
120	4.84	0.0007	0.00023	99.93	99.98	3.09	0.12212	0.00819	87.79	99.18
240	4.66	0.00516	0.01733	99.48	98.27	3.29	0.79386	0.05836	20.61	94.16
360	2.75	0.07180	0.03832	92.82	96.17	4.82	0.81291	0.19539	18.71	80.46
480	3.85	0.02577	0.01119	97.42	98.88	3.68	0.84381	0.32705	15.62	67.29
1440	3.09	0.84565	0.41866	15.43	58.13	2.67	0.99457	0.91899	0.54	8.10
1560	3.79	0.87102	0.42480	12.90	57.52	2.76	0.97932	0.89989	2.07	10.01
1680	3.09	0.87751	0.41521	12.25	58.48	2.58	0.97681	0.89825	2.32	10.17
1800	5.19	0.84486	0.41172	15.51	58.83	2.42	0.97222	0.87121	2.78	12.88
1920	2.9	0.88971	0.43069	11.03	56.93	2.3	0.92124	0.84908	7.87	15.09
2880	3.78	0.86433	0.40263	13.57	59.74	3.03	0.97371	0.58510	2.63	41.49
3000	3.59	0.88145	0.39208	11.85	60.79	3.35	0.99980	0.56396	0.02	43.60
3120	3.43	0.85233	0.36453	14.77	63.55	3.01	0.8996	0.35287	10.03	64.71
3240	3.21	0.84014	0.32306	15.98	67.69	3.46	0.92170	0.24928	7.83	75.07
3360	3.07	0.72526	0.09686	27.47	90.31	3.68	0.92717	0.23655	7.28	76.34

❖ Για $C=1 \text{ mmol/L}$

Πίνακας 11: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με $C=1 \text{ mmol/L}$ και $Q=0.5-4 \text{ mL/min}$

$t \text{ (min)}$	$Q=0.5 \text{ mL/min}$					$Q=4 \text{ mL/min}$				
	pH_{final}	$pH=5$				pH_{final}	$C_{\text{I}}/C_{\text{OCu}}$	$pH=5$		
		$C_{\text{I}}/C_{\text{OCu}}$	$C_{\text{I}}/C_{\text{OPb}}$	$R_{\text{Cu}}\%$	$R_{\text{Pb}}\%$			$C_{\text{I}}/C_{\text{OPb}}$	$R_{\text{Cu}}\%$	$R_{\text{Pb}}\%$
0	9.66	1.62E-05	9.2E-05	99.99	99.99	9.78	0.00021	0	99.97	100
60	6.94	0.00013	0.00049	99.98	99.95	2.9	0.00018	0.00030	99.98	99.97
240	4.29	0.00245	0.00112	99.75	99.89	3.11	0.36386	0.02688	63.61	97.31
480	3.28	0.00354	0.00095	99.64	99.90	2.92	0.83663	0.10019	16.34	89.98
1440	2.96	0.00443	0.00139	99.55	99.87	4.44	0.92973	0.17337	7.03	82.66
1560	3.47	0.00242	0.00135	99.76	99.86	2.91	0.93763	0.20518	6.24	79.48
1680	3.02	0.00203	0.00144	99.79	99.856	2.89	0.94844	0.21208	5.15	78.79
1800	2.93	0.00329	0.00146	99.67	99.853	2.61	0.90686	0.19174	9.31	80.83
1920	3.09	0.00458	0.00152	99.54	99.848	2.8	0.89866	0.19735	10.13	80.26
2880	3.51	0.00188	0.00143	99.81	99.857	3.07	0.92630	0.43593	7.37	56.41
3000	4.97	0.00458	0.0014	99.54	99.86	4.84	0.97044	0.45165	2.95	54.83
3120	3.07	0.00453	0.00139	99.55	99.861	2.82	0.98793	0.3380	1.20	66.20
3240	2.85	0.00456	0.00141	99.54	99.859	3.26	1.01499	0.35319	-1.49	64.68
3360	2.91	0.00185	0.00080	99.81	99.92	2.93	0.99417	0.35116	0.58	64.88

❖ Για $C=0.5 \text{ mmol/L}$

Πίνακας 12: Πείραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με $C=0.5 \text{ mmol/L}$ και $Q=0.5 \text{ mL/min}$

$Q=0.5 \text{ mL/min}$										
$t \text{ (min)}$	$pH=2$					$pH=5$				
	pH_{final}	C_i/C_{oCu}	C_i/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$	pH_{final}	C_i/C_{oCu}	C_i/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$
0	9.33	0	0	100	100	8.66	0	0	100	100
60	6.28	0	0	100	100	7.56	0	0	100	100
120	6.68	0	0	100	100	6.79	0.000818	0	99.91817	100
240	5.79	0	0	100	100	7.48	0	0	100	100
360	5.87	0	0	100	100	5.51	0.000183	0	99.98166	100
480	6.43	0	0	100	100	4	0	0	100	100
1440	7.21	0	0	100	100	3.08	0	0	100	100
1560	7.05	0	0	100	100	8.57	0	0	100	100
1680	7.36	0	0	100	100	4.94	0	0	100	100
1800	6.81	0	0	100	100	3.3	0	0	100	100
1920	6.9	0	0	100	100	4.27	0	0	100	100
2880	6.96	0	0	100	100	5.91	0	0	100	100
3000	6.8	0	0	100	100	3.35	0	0	100	100
3120	6.86	0	0	100	100	5.78	0	0	100	100
3240	6.43	0	0	100	100	3.53	0	0	100	100
3360	6.65	0	0	100	100	3.32	0	0	100	100

Πίνακας 13: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού pH, με $C=0.5 \text{ mmol/L}$ και $Q=4 \text{ mL/min}$

$Q=4 \text{ mL/min}$										
$t \text{ (min)}$	$pH=2$					$pH=5$				
	pH_{final}	C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$	pH_{final}	C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$
0	9.73	0	0	100	100	9.59	0.0019	0.00131	99.81	99.87
60	6.3	0	0	100	100	6.21	0.00352	0.00158	99.65	99.84
120	6.98	0.00143	0	99.85	100	4.43	1.07953	0.21815	-7.95	78.18
240	6.63	0.10039	0.00473	89.96	99.52	4.32	2.59418	0.65999	-159.42	34.00
360	6.06	0.52763	0.03089	47.24	96.91	2.77	2.94511	0.76979	-194.51	23.02
480	4.7	0.85058	0.12599	14.94	87.40	4.71	1.71529	0.45994	-71.53	54.01
1440	5.13	0.88436	0.38887	11.56	61.11	3.88	0.91980	0.37235	8.02	62.76
1560	4.94	0.96482	0.37503	3.52	62.49	3.05	0.85686	0.37162	14.31	62.84
1680	4.62	0.96169	0.40787	3.83	59.21	3.11	0.85214	0.40999	14.77	59.00
1800	4.8	0.94996	0.42647	5.00	57.35	3.19	0.92531	0.43509	7.47	56.49
1920	4.86	0.93120	0.61120	6.88	38.88	2.92	0.88125	0.44957	11.87	55.04
2880	4.96	0.85661	0.70521	14.34	29.48	3.86	0.96780	0.5514	3.22	44.86
3000	3.26	0.86537	0.70721	13.46	29.28	3.47	0.94734	0.58229	5.26	41.77
3120	3.39	0.91484	0.72947	8.52	27.05	3.38	0.86237	0.49662	13.76	50.34
3240	4.23	0.96026	0.81853	3.97	18.15	3.22	0.84506	0.51569	15.49	48.43
3360	3.58	0.96837	0.85684	3.16	14.32	2.96	0.68454	0.26520	31.54	73.48

B.2 Επίδραση ρυθμού ροής

❖ Για $pH=5$

Πίνακας 14: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με $pH=5$ και $C=0.5 \text{ mmol/L}$

$C = 0.5 \text{ mmol/L}$										
$t \text{ (min)}$	$Q = 0.5 \text{ ml/min}$					$Q = 4 \text{ ml/min}$				
	pH	C_i/C_{oCu}	C_i/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$	pH	C_i/C_{oCu}	C_i/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$
0	8.66	0	0	100	100	9.59	0.00192	0.00131	99.81	99.87
60	7.56	0	0	100	100	6.21	0.00352	0.00158	99.65	99.84
120	6.79	0.00082	0	99.91	99.91	4.43	1.07953	0.21815	-7.95	78.18
240	7.48	0	0	100	100	4.32	2.59418	0.65999	-159.421	34.00
360	5.51	0.00018	0	99.98	99.98	2.77	2.94511	0.76979	-194.51	23.02
480	4	0	0	100	100	4.71	1.71529	0.45994	-71.53	54.00
1440	3.08	0	0	100	100	3.88	0.91980	0.37235	8.02	62.76
1560	8.57	0	0	100	100	3.05	0.85685	0.37162	14.31	62.84
1680	4.94	0	0	100	100	3.11	0.85214	0.40999	14.78	59.00
1800	3.3	0	0	100	100	3.19	0.92531	0.43509	7.47	56.49
1920	4.27	0	0	100	100	2.92	0.88125	0.44957	11.87	55.04
2880	5.91	0	0	100	100	3.86	0.96780	0.5514	3.21	44.86
3000	3.35	0	0	100	100	3.47	0.94734	0.58229	5.26	41.77
3120	5.78	0	0	100	100	3.38	0.86237	0.49662	13.76	50.34
3240	3.53	0	0	100	100	3.22	0.84506	0.51569	15.49	48.43
3360	3.32	0	0	100	100	2.96	0.68454	0.26520	31.54	73.48

Πίνακας 15: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με $pH=5$ και $C=2\text{ mmol/L}$

$C=2\text{ mmol/L}$										
$t\text{ (min)}$	$Q=0.5\text{ ml/min}$					$Q=4\text{ ml/min}$				
	pH	C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$	pH	C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$
0	9.53	0	0.00029	100	99.97	9.1	0.00047	0.00022	99.95	99.98
60	8.82	0.00077	0.00035	99.92	99.96	3.28	0.00058	0.00037	99.94	99.96
120	6.01	0.00053	0.00072	99.95	99.93	4.84	0.00070	0.00023	99.93	99.97
240	4.63	0.00244	0.00066	99.76	99.93	4.66	0.00516	0.01733	99.48	98.27
360	4.79	0.00046	0.00045	99.95	99.96	2.75	0.07180	0.03832	92.82	96.17
480	3.94	0.00054	0.00045	99.94	99.95	3.85	0.02577	0.01119	97.42	98.88
1440	3.47	0.00075	0.00041	99.92	99.96	3.09	0.84565	0.41866	15.43	58.13
1560	2.89	0.00113	0.00133	99.88	99.87	3.79	0.87102	0.42480	12.90	57.52
1680	2.92	0.00197	0.00152	99.80	99.85	3.09	0.87751	0.41521	12.25	58.48
1800	3.35	0.00750	0.00174	99.25	99.82	5.19	0.84486	0.41172	15.51	58.83
1920	3.28	0.25021	0.00265	74.98	99.73	2.9	0.88971	0.43069	11.03	56.93
2880	2.85	0.56180	0.06099	43.82	93.90	3.78	0.86433	0.40263	13.57	59.74
3000	5.15	0.57891	0.06491	42.11	93.51	3.59	0.88145	0.39208	11.86	60.79
3120	4.32	0.57517	0.06166	42.48	93.83	3.43	0.85233	0.36453	14.77	63.55
3240	4.16	0.59740	0.07631	40.26	92.37	3.21	0.84014	0.32306	15.99	67.69
3360	4.12	0.59819	0.08036	40.18	91.96	3.07	0.72526	0.09686	27.47	90.31

Πίνακας 16: Πείραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με $pH=5$ και $C=1 \text{ mmol/L}$

C= 1 mmol/L										
<i>t</i> (min)	<i>pH</i>	<i>C_f/C_{oCu}</i>	<i>Q= 0.5 ml/min</i>			<i>pH</i>	<i>Q= 4 ml/min</i>			
			<i>C_f/C_{oPb}</i>	<i>R_{Cu}%</i>	<i>R_{Pb}%</i>		<i>C_f/C_{oCu}</i>	<i>C_f/C_{oPb}</i>	<i>R_{Cu}%</i>	<i>R_{Pb}%</i>
0	9.66	1.62272E-05	0.000009	99.998	99.991	9.78	0.00021	0	99.978	100
60	6.94	0.00013	0.00050	99.987	99.950	2.9	0.00018	0.00030	99.982	99.970
240	4.29	0.00245	0.00112	99.755	99.888	3.11	0.36386	0.02688	63.614	97.312
480	3.28	0.00354	0.00095	99.646	99.905	2.92	0.83663	0.10020	16.337	89.980
1440	2.96	0.00443	0.00139	99.557	99.861	4.44	0.92973	0.17337	7.027	82.662
1560	3.47	0.00242	0.00135	99.758	99.865	2.91	0.93763	0.20518	6.237	79.482
1680	3.02	0.00203	0.00144	99.797	99.856	2.89	0.94844	0.21208	5.156	78.792
1800	2.93	0.00329	0.00156	99.670	99.854	2.61	0.90686	0.19174	9.314	80.826
1920	3.09	0.00458	0.00152	99.542	99.848	2.8	0.89866	0.19735	10.134	80.265
2880	3.51	0.00188	0.00142	99.811	99.857	3.07	0.92630	0.43593	7.370	56.407
3000	4.97	0.00457	0.0014	99.542	99.860	4.84	0.97044	0.45165	2.956	54.835
3120	3.07	0.00453	0.00139	99.547	99.861	2.82	0.98793	0.33798	1.207	66.202
3240	2.85	0.00456	0.00141	99.544	99.859	3.26	1.01499	0.35319	-1.499	64.681
3360	2.91	0.00185	0.00080	99.815	99.920	2.93	0.99417	0.35116	0.583	64.884

❖ Για pH=2

Πίνακας 17: Πειραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με pH=2 και C=0.5 mmol/L

<i>C= 0.5 mmol/L</i>										
<i>t (min)</i>	<i>Q= 0.5 ml/min</i>					<i>Q= 4 ml/min</i>				
	<i>pH</i>	<i>C_t/C_{oCu}</i>	<i>C_t/C_{oPb}</i>	<i>R_{Cu}%</i>	<i>R_{Pb}%</i>	<i>pH</i>	<i>C_t/C_{oCu}</i>	<i>C_t/C_{oPb}</i>	<i>R_{Cu}%</i>	<i>R_{Pb}%</i>
<i>0</i>	9.33	0	0	100	100	9.73	0	0	100	100
<i>60</i>	6.28	0	0	100	100	6.3	0	0	100	100
<i>120</i>	6.68	0	0	100	100	6.98	0.00143	0	99.86	100
<i>240</i>	5.79	0	0	100	100	6.63	0.10039	0.00473	89.96	99.53
<i>360</i>	5.87	0	0	100	100	6.06	0.52763	0.03089	47.24	96.91
<i>480</i>	6.43	0	0	100	100	4.7	0.85058	0.12599	14.94	87.40
<i>1440</i>	7.21	0	0	100	100	5.13	0.88437	0.38888	11.56	61.11
<i>1560</i>	7.05	0	0	100	100	4.94	0.96482	0.37503	3.52	62.50
<i>1680</i>	7.36	0	0	100	100	4.62	0.96169	0.40787	3.83	59.21
<i>1800</i>	6.81	0	0	100	100	4.8	0.94996	0.42647	5.00	57.35
<i>1920</i>	6.9	0	0	100	100	4.86	0.93120	0.61120	6.88	38.87
<i>2880</i>	6.96	0	0	100	100	4.96	0.85661	0.70521	14.34	29.48
<i>3000</i>	6.8	0	0	100	100	3.26	0.86537	0.70721	13.46	29.28
<i>3120</i>	6.86	0	0	100	100	3.39	0.91484	0.72947	8.51	27.05
<i>3240</i>	6.43	0	0	100	100	4.23	0.96026	0.81853	3.97	18.15
<i>3360</i>	6.65	0	0	100	100	3.58	0.96837	0.85684	3.16	14.32

Πίνακας 18: Πείραματικά δεδομένα για επίδραση αρχικού ρυθμού ροής, με $pH=2$ και $C=2 \text{ mmol/L}$

$C = 2 \text{ mmol/L}$										
$t \text{ (min)}$	$Q = 0.5 \text{ ml/min}$					$Q = 4 \text{ ml/min}$				
	pH	C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$	pH	C_t/C_{oCu}	C_t/C_{oPb}	$R_{Cu}\%$	$R_{Pb}\%$
0	9.44	0	0	100	100	8.69	0.00080	0	99.92	100
60	7.15	0	0	100	100	5.5	0.00148	0	99.85	100
120	4.57	0	0	100	100	3.09	0.12212	0.00819	87.79	99.18
240	3.12	0	0	100	100	3.29	0.79386	0.05836	20.61	94.16
360	3.04	0	0	100	100	4.82	0.81291	0.19539	18.71	80.46
480	5.17	0	0	100	100	3.68	0.84381	0.32705	15.62	67.29
1440	6.8	0	0	100	100	2.67	0.99457	0.91899	0.54	8.10
1560	7.05	0	0	100	100	2.76	0.97932	0.89989	2.07	10.01
1680	6.79	0	0	100	100	2.58	0.97681	0.89825	2.32	10.17
1800	6.95	0	0	100	100	2.42	0.97222	0.87121	2.78	12.88
1920	6.79	0	0	100	100	2.3	0.92124	0.84907	7.87	15.09
2880	7.06	0	0	100	100	3.03	0.97371	0.58510	2.63	41.49
3000	6.55	0	0	100	100	3.35	0.99979	0.56396	0.02	43.60
3120	6.64	0	0	100	100	3.01	0.8996	0.35287	10.04	64.71
3240	6.47	0	0	100	100	3.46	0.92170	0.24928	7.83	75.07
3360	6.67	0	0	100	100	3.68	0.92717	0.23655	7.283	76.34

Γ. Φωτογραφίες πειραμάτων



Εικόνα 9: Αρχικό υλικό - απόβλητο από χρησιμοποιημένο καφέ



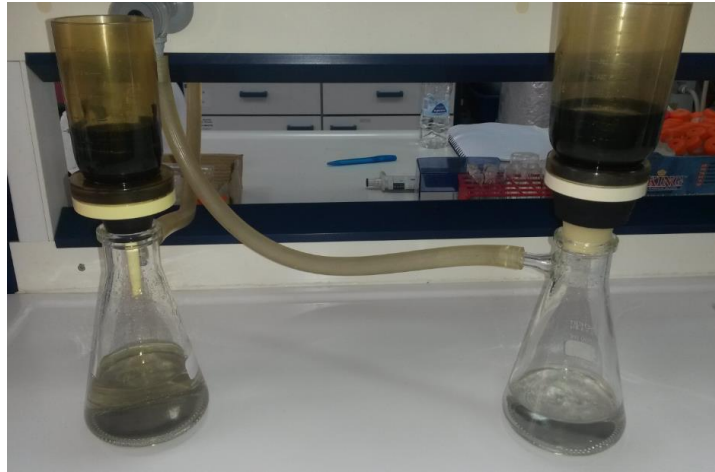
Εικόνα 10: Προϊόν πυρόλυσης-biochar



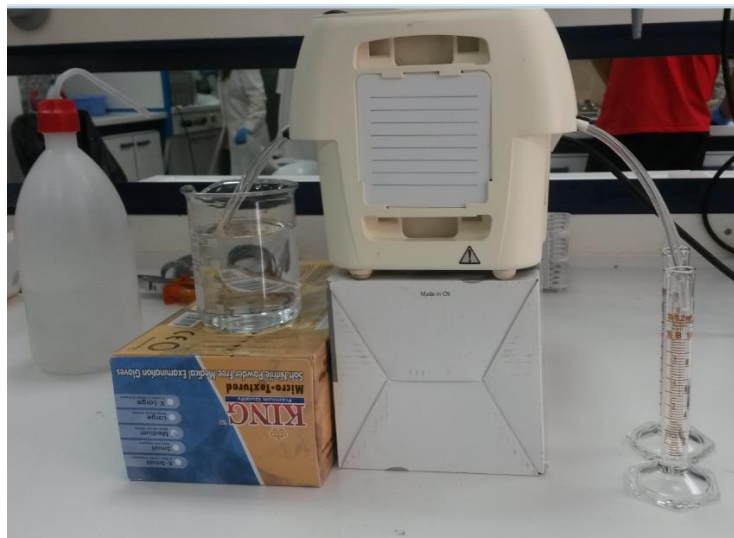
Εικόνα 11: Ξήρανση αποβλήτου καφέ στους 100° C



*Εικόνα 12: Κεραμικά σκεύη με απόβλητο καφέ μέσα σε κλίβανο πυρόλυσης-
προετοιμασία biochar*



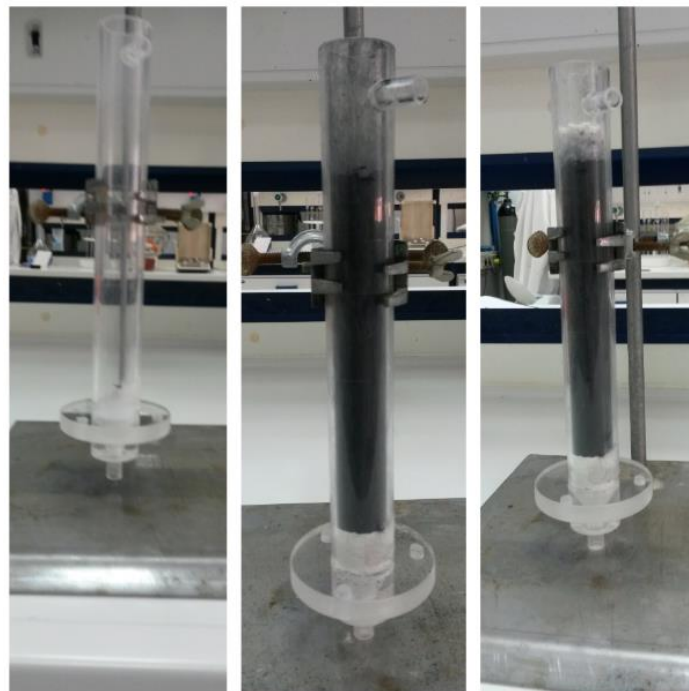
Εικόνα 13: Έπλυση biochar- διήθηση με αντλίες κενού



Εικόνα 14: Βαθμονόμησης αντλίας πειράματος



Εικόνα 15: Άμμος- χαλίκι για στήλη



Εικόνα 16: Προετοιμασία στήλης- πλήρωση της με υλικά



Εικόνα 17: Πειραματική διάταξη πριν τη λειτουργία του πειράματος



Εικόνα 18: Πειραματική διάταξη κατά τη λειτουργία του πειράματος



Εικόνα 19: Στήλη στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 20: Στήλη κατά τη διάρκεια του πειράματος



Εικόνα 21: Αντλία Watson- Marlow



Εικόνα 22: Αντλία Gilson



Εικόνα 23: pH Meter “METTLER TOLEDO”



Εικόνα 24: Στοιχειακός αναλυτής Euro Vector EA 300



Εικόνα 25: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης PERKIN-ELMER, Analyst 100.



Εικόνα 26: Θερμιδόμετρο AC350 της LECO