



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Μεταπτυχιακή διατριβή

**Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων Από Αγροτικά
Υπολείμματα Της Κρήτης Και Μελέτη Προσρόφησης
Μολύβδου (Pb^{2+})**

Δερμιτζάκης Στέλιος

Χανιά, 2017



Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η έρευνα και τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων με επιβλέπουσα Καθηγήτρια την κ. Δέσποινα Βάμβουκα. Η εξεταστική επιτροπή απαρτιζόταν από τους: κ. Βάμβουκα-Καλούμενου Δέσποινα, Καθηγήτρια (επιβλέπουσα) κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο, Καθηγητή κ. Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρη Καθηγήτρια.

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----|
| Περίληψη | v |
| Abstract | vi |
| Ευχαριστίες | vii |
| Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή | 1 |
| Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος | 5 |
| 2.1. Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας | 5 |
| 2.1.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά | 7 |
| 2.1.2. Αφθονία και διαθεσιμότητα | 12 |
| 2.1.3. Κύριες εφαρμογές αξιοποίησης | 13 |
| 2.2. Παραγωγή Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Υπολείμματα | 15 |
| 2.2.1. Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος | 17 |
| 2.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τις ιδιότητες | 19 |
| 2.2.3. Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων | 29 |
| 2.3. Χρήση Εξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων | 30 |
| 2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα | 33 |
| 2.3.2. Η προσρόφηση ως διαδικασία απορρύπανσης | 36 |
| Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος | 39 |
| 3.1. Προέλευση και Προετοιμασία Δειγμάτων | 39 |
| 3.1.1. Δειγματοληψία | 39 |
| 3.1.2. Θραύση και άλεση υλικών | 41 |
| 3.2. Εμποτισμός Υλικών με K_2CO_3 | 42 |
| 3.3. Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης | 42 |
| 3.3.1. Περιγραφή εξοπλισμού | 42 |
| 3.3.2. Πειραματική διαδικασία | 44 |
| 3.4. Χαρακτηρισμός Υλικών και Βιοεξανθρακωμάτων | 44 |
| 3.4.1. Προσεγγιστική ανάλυση | 44 |
| 3.4.2. Στοιχειακή ανάλυση | 45 |
| 3.4.3. Μέτρηση θερμογόνου δύναμης | 47 |
| 3.4.4. Χημική ανάλυση τέφρας | 47 |
| 3.4.5. Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας | 50 |
| 3.4.6. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους | 51 |
| 3.5. Μέτρηση Προσρόφησης Pb^{2+} από το Βιοεξανθράκωμα | 53 |
| 3.5.1. Κινητική της προσρόφησης | 54 |
| 3.5.2. Πειράματα ισορροπίας | 54 |

| | |
|--|-----|
| Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα | 56 |
| 4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Βιομάζας | 56 |
| 4.1.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση | 56 |
| 4.1.2. Χημική ανάλυση τέφρας | 58 |
| 4.2. Επίδραση Θερμοκρασίας και Χρόνου Παραμονής στην Απόδοση των Εξανθρακωμάτων | 61 |
| 4.3. Χαρακτηρισμός Μη-τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων | 65 |
| 4.3.1. Χημική σύσταση και ενεργειακό περιεχόμενο βιοεξανθρακωμάτων | 65 |
| 4.3.2. Ειδική επιφάνεια/πορώδες/pH/ηλεκτρική αγωγιμότητα βιοεξανθρακωμάτων | 73 |
| 4.3.3. Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε θρεπτικά και άλλα ανόργανα συστατικά και βαρέα μέταλλα | 76 |
| 4.4. Επίδραση Εμποτισμού στην Απόδοση των Βιοεξανθρακωμάτων | 84 |
| 4.5. Χαρακτηρισμός Τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων | 88 |
| 4.5.1. Χημική σύσταση και ενεργειακό περιεχόμενο τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων | 88 |
| 4.5.2. Ειδική επιφάνεια/πορώδες/pH Τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων | 90 |
| 4.6. Προσρόφηση Pb²⁺ από Τροποποιημένα και Μη-τροποποιημένα Βιοεξανθρακώματα | 93 |
| 4.6.1. Κινητική της προσρόφησης | 95 |
| 4.6.2. Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης | 99 |
| Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα | 111 |
| Κεφάλαιο 6. Βιβλιογραφία | 114 |
| A. Παράρτημα | 131 |
| B. Ευρετήριο Πινάκων | 137 |
| Γ. Ευρετήριο Διαγραμμάτων | 139 |
| Δ. Ευρετήριο Εικόνων | 141 |

Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων, μέσω πυρόλυσης αγροτικών υπολειμμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων, με σκοπό τη χρήση τους για τη δέσμευση μολύβδου (Pb^{2+}) και την περαιτέρω διερεύνηση ως προς την καταλληλότητα τους για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με γνώμονα την αφθονία τους σε περιφερειακό και σε εθνικό επίπεδο, καθώς και στην έλλειψη αντίστοιχων μελετών σε ευρύτερη κλίμακα.

Σε πρώτη φάση μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου παραμονής των αγροτικών υπολειμμάτων στον φούρνο πυρόλυσης, στην απόδοση τους σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο. Ακολούθως, έλαβαν χώρα μετρήσεις για τον προσδιορισμό βασικών φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων, όπως μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, στοιχειακή ανάλυση, μέτρηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ), καθώς και χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων της τέφρας.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων κατέδειξαν ότι: α) αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους $400^{\circ}C$ στους $650^{\circ}C$, οδηγεί σε μείωση της απόδοσης παραγωγής βιοεξανθρακώματος (μεγαλύτερη απόδοση βιοεξανθρακώματος παρατηρήθηκε για τα ζωικά απόβλητα CF στους $400^{\circ}C$), αύξηση της ειδικής επιφάνειας, β) το εξανθράκωμα εμπλουτίστηκε σε τέφρα μειώνοντας την περιεκτικότητα του σε μόνιμο άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, γ) οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και των θρεπτικών συστατικών ήταν ιδιαίτερα χαμηλές για όλα τα δείγματα, χωρίς να υπερβαίνουν τα όρια όπως αυτά ορίζονται από τα νομοθετικά πλαίσια, δ) παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές pH.

Το δεύτερο στάδιο της εργασίας περιελάμβανε την τροποποίηση δύο εκ των βιομαζών με προσθήκη K_2CO_3 και την μελέτη αυτών ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του μολύβδου (Pb^{2+}) από υδατικά διαλύματα. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές στις αποδόσεις πυρόλυσης που έφθαναν και το 23% (μέγιστη απόδοση εμποτισμένου με K_2CO_3 βιοεξανθρακώματος κλαδοδεμάτων ελιάς 58%), σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη-τροποποιημένα. Εν συνεχεία, μετρήθηκαν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, κατά τον ίδιο τρόπο όπως και των αρχικών.

Η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων και του μηχανισμού προσρόφησης έγινε με κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας (ισόθερμες). Τα πειραματικά δεδομένα των κινητικών πειραμάτων συγκρίθηκαν με τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων συγκρίθηκαν με τα μοντέλα των Freundlich και Langmuir στη γραμμική τους μορφή. Η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων είχε σαν αποτέλεσμα να ενισχύσει σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα έναντι του Pb^{2+} (με τα ποσοστά απομάκρυνσης σε πολλές περιπτώσεις να ξεπερνούν το 98%, π.χ. Ζωικά απόβλητα CF).

Abstract

Within the framework of this dissertation, biochar was produced through pyrolysis of agricultural and industrial residues, with the purpose of investigating their possible use for the adsorption of lead (Pb^{2+}) and further exploring whether they are appropriate for energy and environmental applications. The samples were chosen on the basis of their abundance on a regional and national level, as well as the lack of data on a larger scale.

Firstly, the effect of the pyrolysis temperature and the residence time in the pyrolysis oven in regard to the production performance of biochar (yield), bio-oil and biogas were examined. Measurements were carried out in order to determine the basic physical and chemical characteristics of the biochars. Among others, the specific surface area, the pH, the electrical conductivity, and the higher heating value (HHV) were measured. Furthermore, an ultimate analysis was carried out as well as a proximate analysis to determine the quality of the materials.

The results drawn from the proximate and the ultimate analysis of the raw materials examined showed that: a) an increase of the pyrolysis temperature from 400°C to 650°C leads to a decrease of the biochar yield (higher biochar yield was observed for the animal wastes CF at 400°C). b) The biochar was enriched in ash and its carbon concentration, was decreased with the pyrolysis temperature. c) The concentration of the heavy metals was particularly low in all samples and did not exceed the limits set by the relevant legislation. d) High pH values and satisfactory concentrations in nutrients, especially in the wooden biomasses, were observed.

The second stage of the experiment, consisted in the modification of two of the biomasses by adding K_2CO_3 and their study as adsorbents for the removal of lead (Pb^{2+}) from aqueous solutions. The results showed significant differences -around 23%- in the pyrolysis performances (the maximum yield of the olive prunings biochar, impregnated with K_2CO_3 was 58%) compared to their non-modified equivalents. The physical and chemical characteristics of the modified biochars were determined, in the same way as the initial ones.

The study of the sorption ability of biochar for Pb and the absorption mechanism was realized by kinetic and sorption equilibrium experiments (isotherms). The data resulting from the kinetic experiments were compared to the kinetic models of the first and the second order, as well as the pseudo-first and pseudo-second order. The data resulting from the isotherms were compared to the Freundlich and Langmuir models in their linear form. The modification of biochars significantly improved their adsorptive ability for the Pb^{2+} (with the removal percentages in many cases exceeding 93%, such as in that of the animal wastes CF).

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διατριβής οφείλω να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν με κάθε τρόπο στην πραγμάτωση του στόχου.

Πρώτα απ' όλα εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στην καθηγήτρια και επιβλέπουσα της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας, κ. Δέσποινα Βάμβουκα-Καλούμενου για την υπόδειξη του θέματος, την στοχευμένη καθοδήγηση με τις γνώσεις της, όπως επίσης και για την υπομονή που κατέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο και την επίκουρη καθηγήτρια κ. Πεντάρη Δέσποινα, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή, και για τις εύστοχες διορθώσεις τους στο τελικό κείμενο.

Ξεχωριστά ευχαριστώ για την βοήθεια του, τον υπεύθυνο του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, κ. Στυλιανό Σφακιωτάκη για τις εύστοχες παρατηρήσεις του, ιδιαίτερα κατά το στάδιο της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ. Νικόλαο Βαρότση και κ. Νικόλαο Πασαδάκη, καθώς και στους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο και κ. Νικόλαο Νικολαΐδη, που μου παρείχαν την άδεια χρήσης του εκάστοτε εργαστηριακού εξοπλισμού προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα απαραίτητα πειράματα. Ιδιαίτερω ευχαριστώ το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων, η συμβολή των οποίων ήταν σημαντική για την ερμηνεία των πειραμάτων.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους μου τους φίλους για την στήριξη τους και ιδιαίτερα τους Γιάννη, Μυρτώ, Γιάννη, Βάσω και Γιώργο για την ουσιαστική συμβολή τους στην εργασία.

Μα πιο πολύ το θάρρος θαυμάζω και την αυταπάρνηση της Κατίνας, που μου έδωσε την δύναμη και το κίνητρο να συνεχίσω, στην οποία και αφιερώνω αυτήν την εργασία.

Κεφάλαιο 1

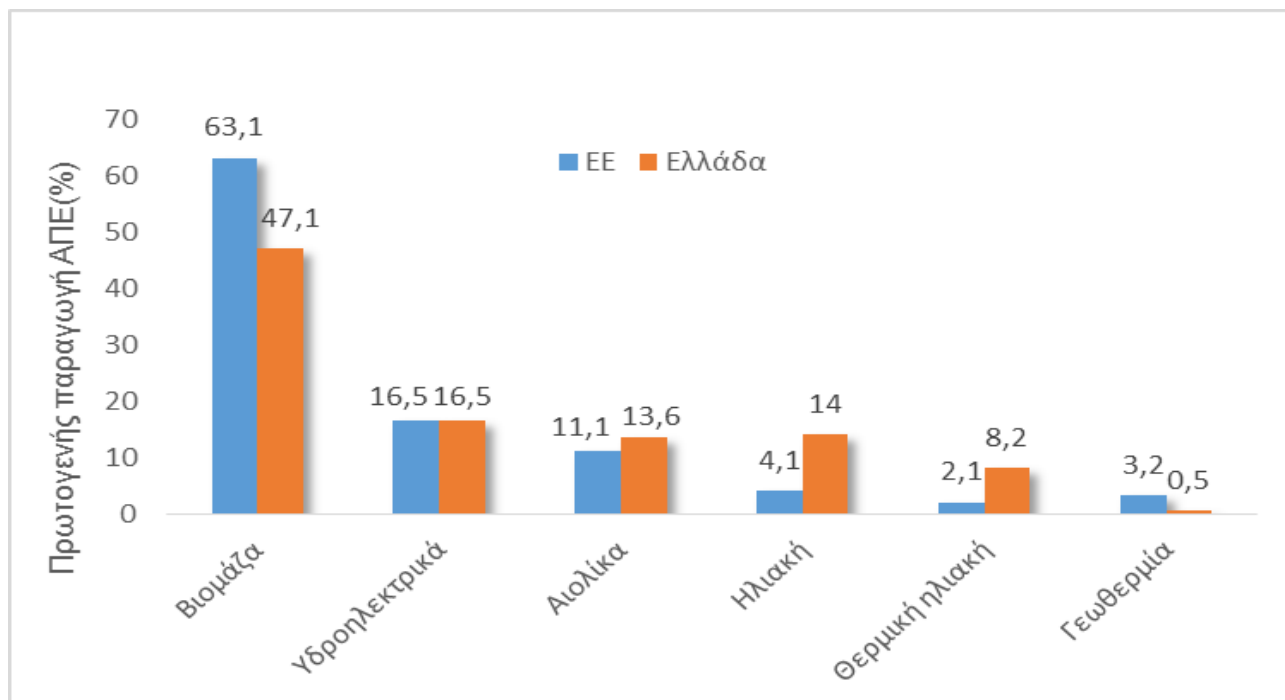
Εισαγωγή

Στον σύγχρονο ανεπτυγμένο κόσμο, όπου παρατηρείται ολοένα και αυξανόμενη τάση στο βαθμό εκβιομηχάνισης, η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων είναι πρωτίστης σημασίας και αυξάνει διαρκώς. Οι ενεργειακές απαιτήσεις όμως των σύγχρονων κοινωνιών αυξάνονται ολοένα και περισσότερο και σε συνδυασμό με την ραγδαία αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού, διαφαίνεται ένα μελλοντικό πρόβλημα, καθώς τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων αρχίζουν να εξαντλούνται, ενώ ταυτόχρονα εγείρονται και περιβαλλοντικά ζητήματα που προκύπτουν από την χρήση τους. Έτσι προέκυψε η ανάγκη για μελέτη εναλλακτικών πηγών ενέργειας, των οποίων η χρήση αφενός μεν να μην έχει χρονικό ορίζοντα λήξης και αφετέρου να παρουσιάζουν ένα φιλικότερο ως προς το περιβάλλον χαρακτήρα.

Τα χαρακτηριστικά αυτά απαντώνται στις λεγόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, υδροηλεκτρική ενέργεια, γεωθερμία και βιομάζα). Πολλά θετικά στοιχεία παρατηρούνται κατά την χρήση της βιομάζας, καθώς η ανάκτηση της περιεχόμενης ενέργειας μπορεί να γίνει με τη χρήση των υφιστάμενων τεχνολογιών για στερεά καύσιμα, μειώνοντας την εξάρτηση της χώρας μας από συμβατικούς ενεργειακούς πόρους και ταυτόχρονα τη ρύπανση του περιβάλλοντος από CO₂ και άλλες εκπομπές αερίων. Είναι γενικά παραδεκτό, ότι η αειφόρος χρήση της βιομάζας μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση κρίσιμων ζητημάτων που αφορούν στην κλιματική αλλαγή και στη μείωση της ενεργειακής εξάρτησης. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό της βιομάζας είναι το ότι προέρχεται από την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων, καθώς και αστικών αποβλήτων, γεγονός που την καθιστά οικονομική μορφή ενέργειας. Ταυτόχρονα, μπορεί να συμβάλλει στην ανάπτυξη της οικονομίας και της επαγγελματικής απασχόλησης, τόσο σε τοπικό, όσο και σε εθνικό επίπεδο.

Αύξηση της χρήσης της βιομάζας αναμένεται στους τομείς του ηλεκτρισμού και της παραγωγής θερμότητας, όπως επίσης και στις πολιτικές που σχετίζονται με τα καύσιμα. Τα προσεχή χρόνια και σύμφωνα με την Οδηγία (2009/28/EC), όπως αυτή έχει οριστεί από την ΕΕ, έχει τεθεί ως στόχος το 20% της ακαθάριστης τελικής κατανάλωσης ενέργειας, αλλά και το 10% της ενέργειας στα καύσιμα μεταφοράς να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ). Επιπρόσθετα, μείωση της τάξεως του 20% στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, προβλέπεται (Οδηγία 2009/29/EK) για το έτος 2020, σε σχέση με τα επίπεδα του έτους 1990 για όλες τις χώρες της ΕΕ. Περαιτέρω αύξηση της χρήσης βιομάζας αναμένεται να συμβάλλει στην επίτευξη των προσδοκώμενων στόχων για την συνολική παραγωγή από ΑΠΕ σε παγκόσμια κλίμακα. Σε συσχέτιση με τα παραπάνω, αξίζει να σημειωθεί πως ιδιαίτερα στην ελληνική επικράτεια, όπου το δυναμικό παραγωγής από αγροτικά υποπροϊόντα (κλαδοδέματα δέντρων, πυρηνόξυλο, πριονίδια κλπ.) είναι πολύ υψηλό και ουσιαστικά παραμένει ανεκμετάλλευτο, απαιτείται λύση αναφορικά με τους τρόπους διαχείρισης και ενεργειακής αξιοποίησης τους, έτσι ώστε να υπάρξει ουσιαστική συμβολή στην επίτευξη των στόχων.

Σημαντικά υψηλό ποσοστό χρήσης βιομάζας παρατηρείται σε υποανάπτυκτες χώρες (Αιθιοπία, Μοζαμβίκη κλπ.), που καλύπτει έως και το 90% των ενεργειακών αναγκών τους, παρόλο που η ενεργειακή μετατροπή πραγματοποιείται με χαμηλή απόδοση. Στον αντίποδα, αναπτυγμένες χώρες με προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές καλύπτουν πολύ μικρότερα ποσοστά της ενεργειακής κατανάλωσης. Ωστόσο, η συνεισφορά της βιομάζας ως άθροισμα στερεάς βιομάζας, βιοαερίου, ανανεώσιμων αστικών αποβλήτων και όλων των υγρών βιοκαυσίμων, στο σύνολο της πρωτογενούς παραγωγής των ΑΠΕ αντιστοιχεί στο 63,1% για τις χώρες της ΕΕ, ενώ το ποσοστό αυτό στην Ελλάδα αγγίζει το 47% [Eurostat] (Διάγραμμα 1.1). Παράδειγμα προς μίμηση, αναφορικά με την συμβολή της βιομάζας στο μερίδιο των ΑΠΕ, στη συνολική ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας αποτελούν οι Σκανδιναβικές χώρες (Ισλανδία, Νορβηγία κλπ.), οι οποίες έχουν ξεπεράσει τους στόχους όπως αυτοί ορίζονται από την ΕΕ.



Διάγραμμα 1.1: Κατανομή επιμέρους ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο σύνολο της πρωτογενούς παραγωγής για το 2014 (Eurostat).

Πέραν όμως των προαναφερόμενων ενεργειακών ωφελειών, από την χρήση της απόβλητης βιομάζας, στην οποία επικεντρώνεται η παρούσα διατριβή, υπάρχει άμεση συσχέτιση με ζητήματα, τα οποία ορίζουν τους τρόπους διαχείρισης των εν λόγω παραγόμενων παραπροϊόντων από αγροτικές, δασικές, βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες. Με κατάλληλη επεξεργασία, η βιομάζα μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό (παραγόμενο από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων ή και από αγροβιομηχανικά απόβλητα). Η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας περιλαμβάνει τις διεργασίες της καύσης, της πυρόλυσης και της αεριοποίησης και αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο τρόπο αξιοποίησης της βιομάζας, που δίνει λύσεις πάνω στα προαναφερόμενα ζητήματα και τις προκλήσεις. Με ορθή πρακτική και σχεδιασμό, η εφαρμογή των μεθόδων μετατροπής της βιομάζας δύναται να πραγματοποιηθεί με περιβαλλοντικά θετικό πρόσημο (μείωση των αερίων θερμοκηπίου και ελαττωμένες εκπομπές SO_2 και NO_x) και θετικό κοινωνικοοικονομικό αντίκτυπο. Η διερεύνηση της πυρόλυσης, που αποτελεί το πρώτο στάδιο σε όλες τις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής, μέσω του στερεού υπολείμματος (βιοεξανθράκωμα) μπορεί να προσφέρει σημαντικά αποτελέσματα σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επικείμενη χρήση του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του, όπως την ικανότητά του να απορροφά οργανικές και ανόργανες ρυπαντικές ουσίες.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, που αφορά στην ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος. Ένα θέμα παγκοσμίου ενδιαφέροντος που σχετίζεται με τις βλαβερές επιδράσεις, τόσο στην δημόσια υγεία, όσο στην χλωρίδα και την πανίδα, αποτελεί η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον.

Τα βαρέα μέταλλα, είτε διατίθενται άμεσα είτε έμμεσα σε εδάφη και νερό, ελλοχεύουν κινδύνους και προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό επίπεδο, καθώς δεν αφομοιώνονται και σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικά. Πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα μπορεί να αποτελέσουν τα αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα, καθώς και κάποιες αγροτικές δραστηριότητες. Ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα, ο Μόλυβδος (Pb^{2+}) αναφέρεται ως μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές ρυπαντικές ουσίες με άμεσο αντίκτυπο σε ανθρώπινο επίπεδο, καθώς προκαλεί βλάβες στο νευρικό σύστημα και παρουσιάζει σοβαρές καρκινογόνες επιπτώσεις.

Οι μέθοδοι μέσω των οποίων πραγματοποιείται απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό, θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής:

- προσρόφηση σε ενεργούς άνθρακες,
- χημική κατακρήμνιση,
- χρήση ιοντοεναλλακτικής ρητίνης και
- διήθηση μέσω μεμβράνης.

Στον αντίποδα, για την περίπτωση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη, συνήθως εφαρμόζονται μέθοδοι όπως η επιχωμάτωση, η φυσικοχημική απομάκρυνση, η σταθεροποίηση/στερεοποίηση, η πλύση του χώματος, η φυτοεξυγίανση και βιοεξυγίανση, όπως επίσης και η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων.

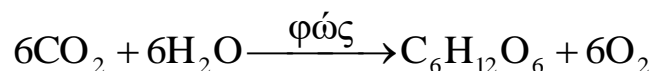
Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, επιλέχτηκαν προς μελέτη τα παρακάτω πέντε είδη αγροτικών αποβλήτων: Κλαδοδέματα ελιάς, πυρηνόξυλο, στέμφυλα, κληματίδες και ζωικά απόβλητα (προερχόμενα από την αλλαντοβιομηχανία Creta Farms), προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητα τους για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για την παρασκευή βιοεξανθρακωμάτων μέσω πυρόλυσης. Σε επιλεγμένα βιοεξανθρακώματα εξετάστηκε η προσροφητική τους ικανότητα ως προς την συγκράτηση Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα με τη διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης (κινητικά-ισορροπίας).

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1. Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

Με τον όρο βιομάζα (biomass) καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα προερχόμενο από οργανική ύλη. Η ενέργεια από βιομάζα είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια, προερχόμενη από ζωντανούς οργανισμούς και πιο συγκεκριμένα μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Η διεργασία της φωτοσύνθεσης εκφράζεται με μια απλή εξίσωση:



Εξίσωση 2.1: οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται στη ζωντανή βιομάζα, είναι φωτοχημικές και βιοχημικές μετατροπές, που περιλαμβάνουν την πρόσληψη CO_2 , νερού και ηλιακής ενέργειας, η οποία απορροφάται από τις χρωστικές των φυτών. Το διοξείδιο του άνθρακα υπόκειται σε αναγωγή, ενώ το νερό οξειδώνεται. Η ενέργεια του φωτός μετατρέπεται από την φωτοσύνθεση σε χημική ενέργεια η οποία εμπεριέχεται στα συστατικά της βιομάζας.

Όταν καίγεται η βιομάζα, η διεργασία αντιστρέφεται και η ενέργεια η οποία απορροφάται κατά την φωτοσύνθεση απελευθερώνεται μαζί με τα αρχικά αντιδρώντα. Για τον λόγο αυτό, η βιομάζα ονομάζεται πράσινη ενέργεια και αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας από το σύνολο των ΑΠΕ. Η βιομάζα γενικά θεωρείται μια πηγή ενέργειας, η οποία είναι παντελώς ουδέτερη στο ισοζύγιο του CO₂, εφόσον χρησιμοποιείται κατά βιώσιμο τρόπο.

Η βιομάζα μπορεί να διαχωριστεί σε α) ενεργειακές καλλιέργειες και β) υπολειμματικές μορφές (κάθε είδος φυτικών υπολειμμάτων, ζωικά απόβλητα και απορρίμματα).

Οι **ενεργειακές καλλιέργειες** είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά, των οποίων το βασικό προϊόν είναι η βιομάζα. Η προερχόμενη από ενεργειακές καλλιέργειες βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας και βιοκαυσίμων.

Με την σειρά τους, οι ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Δασικές ενεργειακές καλλιέργειες (διάφορα είδη ευκαλύπτων, ψευδακακία, κ.λ.π.).
- Γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες. Αυτές ομαδοποιούνται σε 2 τύπους:

α) ετήσιες (ελαιοκράμβη, ηλίανθος, γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, σιτάρι-κριθάρι, ζαχαρότευτλα, αραβόσιτος, κενάφ κ.λ.π.) β) πολυετείς (καλάμι, μίσχανθος, αγριαγκινάρα, switchgrass κ.λ.π.).

Οι **υπολειμματικές μορφές** βιομάζας είναι απορριπτόμενα υλικά με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, προερχόμενα κυρίως από παρθένα βιομάζα, τα οποία παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες ή ορισμένα φυσικά γεγονότα. Η υπολειμματική βιομάζα διαχωρίζεται ως εξής:

- Αγροτικά υπολείμματα

Τα παραγόμενα στον αγρό υπολείμματα, διαχωρίζονται μεταξύ (α) υπολειμμάτων, τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την συγκομιδή της σοδειάς (φύλλα, στελέχη, καρποί. κ.λ.π.) και (β) υπολειμμάτων, προερχόμενα από πολυετή φυτά μετά το πέρας διεργασιών όπως κλαδοδέματα. Στα αγροτικά υπολείμματα συγκαταλέγεται, επίσης, και η βιομάζα ζωικής προέλευσης, που περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν τα κρεατάλευρα (Meat and Bones Meal or MBM), τα οποία είναι ένα παραπροϊόν των βιομηχανιών επεξεργασίας των υπολειμμάτων των σφαγείων των θηλαστικών. Ιστορικά, το MBM έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των ζωοτροφών.

- Δασικά απόβλητα (καυσόξυλα, υπολείμματα υλοτομίας, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κ.ά.)
- Βιομηχανικά απόβλητα (από αγροτοβιομηχανίες και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου)
- Δημοτικά απόβλητα (αστικά απορρίμματα, σκουπίδια, λύματα και ιλύς).

2.1.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Για την παραγωγή ενέργειας, καυσίμων (αέριων, υγρών, στερεών) και χημικών από παρθένα και υπολειμματική βιομάζα, δύναται να χρησιμοποιηθεί μια πληθώρα διεργασιών. Το είδος του βιοκαυσίμου, τα φυσικά του χαρακτηριστικά και η χημική του σύνθεση επηρεάζουν την συνολική διεργασία χρησιμοποίησης της βιομάζας (παροχή καυσίμου, σύστημα μετατροπής, στερεά απόβλητα και αέριες εκπομπές).

Ο τύπος της βιομάζας και η προ-επεξεργασία που έχει δεχθεί καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά της σαν καύσιμο. Κατά την φάση παραγωγής, για ενεργειακές καλλιέργειες, επηρεάζεται μόνο η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα, ανόργανα υλικά και ύδωρ. Ποιοτικές διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στα είδη της βιομάζας, η οποία επηρεάζεται από γεωγραφικά χαρακτηριστικά, κλιματικές συνθήκες, διαχείριση καλλιεργειών, λίπανση και περίοδο συγκομιδής της σοδειάς. Κατά την φάση προμήθειας, προσδιορίζονται κύρια τα φυσικά χαρακτηριστικά του καυσίμου, ιδίως δε από τις τεχνολογίες συγκομιδής και αναβάθμισης της σοδειάς, οι οποίες χρησιμοποιούνται, και από την αποθήκευσή της.

- Το καύσιμο βιομάζας διαφοροποιείται μορφολογικά, αναλόγως με την διεργασία στην οποία έχει υποβληθεί κατά την προετοιμασία του (υλικό χύδην, υλικό σε τεμάχια). Το μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή μεγεθών τους προσδιορίζει το κατάλληλο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου και την τεχνολογία καύσης.
- Η πυκνότητα ενός βιοκαυσίμου διαφέρει αρκετά ανάλογα το είδος του. Η πυκνότητα του υλικού χύδην κυμαίνεται μεταξύ 150-200 kg/m³ για το άχυρο και το στάρι, μέχρι και 600-900 kg/m³ για το ξηρό ξύλο. Ο συνδυασμός της θερμογόνου δύναμης και της πυκνότητας ενός βιοκαυσίμου καθορίζει την ενεργειακή του πυκνότητα, δηλαδή την ενέργεια που απελευθερώνεται ανά μονάδα όγκου του καυσίμου. Γενικά, οι ενεργειακές πυκνότητες των βιοκαυσίμων έχουν τιμές περίπου 1/10 των αντίστοιχων τιμών των ορυκτών καυσίμων, όπως πετρέλαιο ή υψηλής ποιότητας γαιάνθρακας.¹

Προσεγγιστική ανάλυση

Κατά την προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της κατά βάρος σύστασης της βιομάζας σε μόνιμο άνθρακα, πτητικά συστατικά και τέφρα. Ως μόνιμος άνθρακας χαρακτηρίζεται το ποσοστό του άνθρακα, που δεν αντιδρά, για την παραγωγή πτητικών προϊόντων (πτητικός άνθρακας).

Η βιομάζα έχει εν γένει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και πτητικά(>70%) και χαμηλότερη πυκνότητα σε σχέση με τους γαιάνθρακες. Η υγρασία θεωρείται ανεπιθύμητη για τις θερμοχημικές διεργασίες και πρέπει να αφαιρεθεί στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό με ξήρανση (φυσική ή θερμική). Η παρουσία υγρασίας κατά την καύση της βιομάζας έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της τελικής ωφέλιμης ενέργειας και κατ' επέκταση τη ελάττωση της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Παράλληλα, υπάρχει συσχέτιση των υψηλών ποσοστών υγρασίας με την αυξημένη εκπομπή ρύπων όπως CO, CO₂, σωματιδίων και συμβάλλουν στον σχηματισμό πισμών που επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος.¹ Επιπρόσθετα, λόγω του περιεχόμενου οξυγόνου που έχει στη μοριακή σύνθεσή της, επιδρά αρνητικά στη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας και του προκύπτοντος βιοεξανθρακώματος.

Αναφορικά με το ποσοστό των πτητικών συστατικών στις βιομάζες, αυτό μπορεί να φτάσει ιδιαίτερα υψηλές τιμές, ξεπερνώντας άλλα στερεά καύσιμα (π.χ. γαιάνθρακες). Ως συνεπακόλουθο της υψηλής περιεκτικότητας των πτητικών, τα βιοκαύσιμα επηρεάζονται, και λόγω ταχείας αποπτητικοποίησης τους απαιτείται περαιτέρω έλεγχος της διεργασίας. Ακόμα, κρίνεται απαραίτητη η τροποποίηση των παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας των μονάδων καύσης βιομάζας, συγκριτικά με αυτούς των γαιανθράκων (π.χ. παροχή δευτερεύοντα αέρα, επάνω από την εστία καύσης).

Το ποσοστό περιεχόμενης τέφρας ποικίλει ανά είδος προερχόμενης βιομάζας. Εν γένει, η βιομάζα έχει το ένα τρίτο της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε τέφρα και θεωρείται σαν παραπροϊόν που, ανάλογα με τη χημική σύνθεση και ποσότητα, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα στις μονάδες καύσης ή αεριοποίησης. Η τέφρα σε υψηλές θερμοκρασίες τήκεται και προκαλεί την υάλωση, η οποία καταστρέφει τόσο τα τοιχώματα, όσο και την σχάρα,² έτσι συστήματα διαχείρισης και ελέγχου των εκπεμπόμενων σωματιδίων απαιτούνται σε μονάδες θερμικής μετατροπής.¹

Στοιχειακή ανάλυση: Προσδιορισμός C, H, N, S, O

Ως γενικός κανόνας, η λιγνοκυτταρινική βιομάζα, σε ξηρή βάση, αποτελείται από τρία βασικά δομικά συστατικά.^{3,4}

- Κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$)

Η κυτταρίνη είναι το κύριο δομικό στοιχείο και ένα κύριο συστατικό πολλών ειδών βιομάζας (βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών). Έχει χαρακτηριστική ινώδη δομή με απαλή επιφάνεια και οι πόροι της είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι, με το μέγεθός τους να κυμαίνεται από 0,05-0,2 μm .

- Ημικυτταρίνη ($C_5H_8O_4$)_n

Η ημικυτταρίνη έχει άμορφη δομή με ρωγμές στην επιφάνεια. Κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της και αναπτύσσει ανομοιόμορφους πόρους στην επιφάνεια. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να είναι μικρότερο από 1 μm , αλλά ενδέχεται να φτάνει και τα 10 μm .

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

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

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποτελούν περίπου το 90% των συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Το υπόλοιπο ποσοστό καταλαμβάνουν οργανικά (organic extractives) και ανόργανα συστατικά.⁵ Για βιομάζες προερχόμενες από ζωικά παραπροϊόντα το ποσοστό των ανόργανων συστατικών ενδέχεται να ξεπεράσει το 30%, εν αντιθέσει με τις ξυλώδεις βιομάζες, που συνήθως δεν υπερβαίνει το 1%.

Η λιγνίνη παρουσιάζεται να έχει την μεγαλύτερη συμβολή στα αέρια και στερεά παράγωγα της βιομάζας, ενώ η ημικυτταρίνη και η κυτταρίνη συμβάλουν περισσότερο στην παραγωγή των υγρών.⁶ Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι αναλογίες σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη για διάφορους τύπους βιομάζας.^{7,8,9,10}

Πίνακας 2.1: Λιγνοκυτταρινική σύσταση διαφόρων βιομαζών.

| Είδος βιομάζας | Σύσταση % ^α | | | Αναφορά |
|------------------------------|------------------------|---------------|---------|------------------------------|
| | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνες | Λιγνίνη | |
| Ίνες καρύδας | 46,0 | 15,0 | 33,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου | 39,0 | 26,0 | 24,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Κέλυφος αμυγδάλου | 38,6 | 31,2 | 20,3 | M. Kiliç et al., 2013 |
| Φλοιός ρυζιού | 38,0 | 18,0 | 22,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Κοτσάνι βαμβακιού | 35,0 | 39,0 | 21,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Άχυρο σίτου | 35,0 | 25,0 | 19,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Πυρηνόξυλο | 34,0 | 15,0 | 20,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Ξύλο ελιάς | 31,9 | 15,5 | 35,5 | Garcia-Maraver et al., 2013 |
| Φλοιός Φοίνικα | 30,0 | 18,0 | 53,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Φλοιός ελιάς | 25,2 | 24,2 | 50,6 | Demirbas, 2004 |
| Κέλυφος καρύδας | 20,0 | 49,0 | 30,0 | J. H. Windeatt et. al., 2014 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 18,6 | 11,3 | 20,6 | Garcia-Maraver et al., 2013 |

^α κ.β. ξηρής βιομάζας

Οι ανεπιθύμητες εκπομπές ρύπων κατά την καύση της βιομάζας συνδέονται άρρηκτα με την στοιχειακή σύνθεσή της. Γενικά, στα καύσιμα βιομάζας εμφανίζονται οι εξής τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης: (% κ.β. ξηρής βάσης):

- Άνθρακας (40-50%)
- Υδρογόνο (4-6%)
- Οξυγόνο (35-45%)
- Άζωτο (<1%)
- Θείο (0,1%)
- Χλώριο (<0.4%)

Αναλυτικότερα, το εμπεριεχόμενο άζωτο της καίμενης βιομάζας συνεισφέρει σημαντικά στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε μονάδες καύσης βιομάζας (20-70% του αζώτου μετατρέπεται σε NO_x ανεξάρτητα της θερμοκρασίας της αντίδρασης).

Σημαντικό περιβαλλοντικό πλεονέκτημα των καυσίμων βιομάζας, σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες, είναι ότι η βιομάζα περιέχει αμελητέες ποσότητες θείου.^{1,2} Το θείο και τα παραγόμενα κατά την διάρκεια της καύσης οξείδια του (SO_x), είναι διαβρωτικά και αντιδρώντας με υδρατμούς παράγουν θειικό οξύ, το οποίο είναι περιβαλλοντικά ανεπιθύμητο (όξινη βροχή κλπ.).^{1,11}

Το περιεχόμενο χλώριο θα μπορούσε να δημιουργήσει πλειάδα προβλημάτων (συστήματα απαγωγής των καυσαερίων κ.λ.π.), αλλά το ποσοστό που απαντάται στις βιομάζες, βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Η υψηλή περιεκτικότητα οξυγόνου της βιομάζας, οφείλεται στη λιγνοκυτταρινική δομή των φυτικών ιστών, με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα.

Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη είναι η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση της μονάδας μάζας ενός συγκεκριμένου καυσίμου και αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Αναλόγως της φύσης του νερού που παράγεται κατά την αντίδραση της καύσης, η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε:

i) **Ανώτερη (ΑΘΔ)**, όπου το νερό βρίσκεται σε υγρή μορφή και

ii) **Κατώτερη (ΚΘΔ)**, όπου το παραγόμενο νερό απαντάται σε αέρια μορφή (υδρατμοί).

Η διαφορά μεταξύ ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου δύναμης είναι η λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης των ατμών νερού. Ως εκ τούτου, η ΚΘΔ των καυσίμων υπολογίζεται από την ΑΘΔ με αφαίρεση της λανθάνουσας θερμότητας των ατμών.

Το φάσμα των ανώτερων θερμογόνων δυνάμεων για διάφορα είδη βιομάζας κυμαίνεται από 12 – 23 MJ/kg (ξηρή βάση), με τα ξυλώδη δείγματα να έχουν τις υψηλότερες τιμές. Το γεγονός αυτό οφείλεται τόσο στο ότι οι ξυλώδεις βιομάζες παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά άνθρακα (κύρια πηγή ενέργειας), όσο και στο ότι η περιεκτικότητά τους σε τέφρα είναι χαμηλότερη.²

Σε όλες τις πρακτικές εφαρμογές, η θερμοκρασία των καυσαερίων είναι υψηλότερη από 100°C. Επομένως, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου είναι αυτή που θα δώσει το θερμικό περιεχόμενο που εκλύεται κατά την καύση ενός καυσίμου.

Τα βασικά κριτήρια για την επιλογή της βιομάζας ως καύσιμο, όσο και της τεχνολογίας μετατροπής της σε ενέργεια, αποτελούν η θερμογόνος της δύναμη, καθώς και τα φυσικά (ποσοστό υγρασίας και πυκνότητα), τα χημικά (ποσοστό πτητικής ύλης και τέφρας καθώς και σύσταση αυτής) και τα μορφολογικά (μέγεθος και κατανομή μεγέθους) χαρακτηριστικά αυτής.¹²

Στον Πίνακα 2.2. που ακολουθεί, παρουσιάζεται μία επισκόπηση των σημαντικότερων χαρακτηριστικών των στερεών βιοκαυσίμων και των επιπτώσεών τους.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους.¹

| ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ | | ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ |
|---|--|---|
| ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | | |
| Υγρασία | | Αντοχή κατά την αποθήκευση και απώλειες ξηρού υλικού, ΚΘΔ, αυτανάφλεξη, σχεδιασμό μονάδας |
| ΑΘΔ, ΚΘΔ | | Χρήση καυσίμου, σχεδιασμό μονάδας |
| Πτητικά | | Συμπεριφορά θερμικής αποσύνθεσης |
| Τέφρα | | Εκπομπές σκόνης, διαχείριση τέφρας, χρήση τέφρας/απόθεση, τεχνολογία καύσης |
| Συμπεριφορά τήξης τέφρας | | Ασφάλεια λειτουργίας, τεχνολογία καύσης, σύστημα ελέγχου διεργασίας |
| Μύκητες | | Κίνδυνοι υγείας |
| Ολική πυκνότητα | | Εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμου(αποθήκευση, μεταφορά, χειρισμός) |
| Πυκνότητα σωματιδίων | | Θερμική αγωγιμότητα, θερμική αποσύνθεση |
| Φυσικές διαστάσεις, σχήμα, κατανομή μεγεθών | | Ανύψωση και μεταφορά, τεχνολογία καύσης, γεφύρωση, ασφάλεια λειτουργίας, ξήρανση, σχηματισμό σκόνης |
| Λεπτόκοκκα(πεπιεσμένο ξύλο) | | Όγκο αποθήκευσης, απώλειες μεταφοράς, σχηματισμό σκόνης |
| Αντοχή στην τριβή(πεπιεσμένο ξύλο) | | Αλλαγές ποιότητας, διαχωρισμό, λεπτόκοκκα |
| ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑ: | | |
| -Ανθρακας (C) | | ΑΘΔ |
| -Υδρογόνο (H) | | ΑΘΔ, ΚΘΔ |
| -Οξυγόνο (O) | | ΑΘΔ |
| -Χλώριο (Cl) | | Εκπομπές HCl-, PCDD/F, διάβρωση |
| -Άζωτο (N) | | Εκπομπές NO _x , N ₂ O |
| -Θείο (S) | | Εκπομπές SO _x , διάβρωση |
| -Φθόριο (F) | | HF, διάβρωση |
| -Κάλιο (K) | | Διάβρωση(εναλλάκτες θερμότητας, υπερθερμαντήρες), μείωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, σχηματισμό αερολυμάτων, χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών) |
| -Νάτριο (Na) | | Διάβρωση (εναλλάκτες θερμότητας, υπερθερμαντήρες), μείωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, σχηματισμό αερολυμάτων |
| -Μαγνήσιο (Mg) | | Αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών) |
| -Ασβέστιο (Ca) | | Αύξηση θερμοκρασίας τήξης τέφρας, χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών) |
| -Φώσφορος (P) | | Χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών) |

2.1.2. Αφθονία και διαθεσιμότητα

Σε μεγάλο βαθμό, το δυναμικό της βιομάζας παραμένει αναξιοποίητο. Ωστόσο, η πραγματική διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης σε βιομάζα είναι χαμηλότερη από το θεωρητικό δυναμικό και ορισμένα ερωτήματα εξακολουθούν να παραμένουν αναπάντητα, κυρίως όσον αφορά την περιβαλλοντική βιωσιμότητα και την ποσότητα της βιομάζας η οποία είναι τεχνικά διαθέσιμη. Η εντατικοποίηση της γεωργίας και της δασοκομίας μπορεί να αυξήσει την προμήθεια σε βιομάζα. Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι συνήθως ογκώδη, μη βρώσιμα και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους.¹³ Όσο αναφορά το χρονικό περιθώριο για την χρησιμοποίησή τους, αυτό περιορίζεται σε ένα μικρό διάστημα μετά την παραγωγή τους. Οι απαιτήσεις μεγάλων εγκαταστάσεων αποθήκευσης για την διατήρηση των υπολειμμάτων καθ' όλη την διάρκεια του έτους αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα. Η συλλογή όλων των υπολειμμάτων καθίσταται μη εφικτή, ενώ ένα μεγάλο μέρος τους κρίνεται απαραίτητο να παραμείνει στη γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών. Ως εκ τούτου, μπορεί να διασφαλιστεί η μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα της καλλιέργειας. Η εκτίμηση του Ευρωπαϊκού δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 32,7 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe) ετησίως (Eurostat). Η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Ελλάδα, όπως αυτή υπολογίστηκε για το έτος 2014 ήταν περίπου 4,4 εκ. τόνοι (Eurostat).

Οι διαθέσιμες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων από ετήσιες καλλιέργειες στην Ελλάδα ισοδυναμούν ενεργειακά με 1,7-2,0 Mtoe, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί με τα σημερινά δεδομένα να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων.¹⁴ Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου. Εντούτοις, με τα σημερινά δεδομένα καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας.¹⁵

Απόβλητη βιομάζα, προερχόμενη από την χρήση κοπριάς εκτρεφόμενων ζώων και πουλερικών, για παραγωγή ενέργειας, θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και ταυτόχρονα να ανοίξει νέες αγορές. Ωστόσο, θα υπάρχει απόκλιση στα συστατικά και της ποσότητας της απόβλητης βιομάζας, ανάλογα με το είδος των ζώων, τη γεωγραφική περιοχή, την ποσότητα τροφής η οποία καταναλώνεται από τα ζώα σε ημερήσια βάση και τον τύπο φυτών στην περιοχή όπου τα ζώα μεγαλώνουν.¹³

Στον Ελλαδικό χώρο, λόγω της ανεπτυγμένης κτηνοτροφίας, παρατηρείται ιδιαίτερα μεγάλη παραγωγή ζωικών αποβλήτων, με τη μεγαλύτερη ποσότητα αυτών, να προέρχεται από τα πουλερικά και τα πρόβατα.¹⁴ Τα ζωικά απόβλητα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, αυτά που προέρχονται από την κοπριά των ζώων και εκείνα που αποτελούν υπολείμματα από τις βιομηχανίες παραγωγής κρέατος. Η εκτίμηση του ενεργειακού ισοδύναμου από την κοπριά ζώων κυμαίνεται μεταξύ 1,2-2,3 Mtoe ετησίως,^{13,16} ενώ για τα υπολείμματα το αντίστοιχο ενεργειακό ισοδύναμο αγγίζει τους 0,05 Mtoe.

2.1.3. Κύριες εφαρμογές αξιοποίησης

Η διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια, παγκοσμίως, έχει οδηγήσει σε περαιτέρω εξέλιξη πάνω σε εφαρμογές που σχετίζονται με την αξιοποίηση της βιομάζας. Η βιομάζα, λόγω της φύσης της αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας φιλικότερη προς το περιβάλλον, σε σχέση με τη παραγωγή θερμότητας και ισχύος από τα ορυκτά καύσιμα και το πετρέλαιο, των οποίων τα αποθέματα, ολοένα και εξαντλούνται. Επιπλέον, η επιλογή του γαιάνθρακα για παραγωγή θερμότητας και ισχύος είναι λιγότερο ελκυστική, γιατί παρά τα μεγάλα αποθέματα, οι τεράστιες εκπομπές αέριων ρύπων και συγκεκριμένα του CO₂ συμβάλλουν αρνητικά στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί για την αξιοποίηση της βιομάζας καλύπτει θέματα που σχετίζονται με την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού και στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Η μετατροπή προϊόντων αναβαθμισμένων και κατάλληλων για ενεργειακούς σκοπούς, τα οποία προέρχονται από την θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, βρίσκουν χρήση σε μία πληθώρα εφαρμογών, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:¹⁷

- Οικιακή χρήση (θέρμανση- ψύξη)
- Τηλεθέρμανση (ορίζεται η παροχή θέρμανσης με ειδικό δίκτυο μονωμένων αγωγών που μεταφέρουν θερμό νερό, το οποίο έχει παραχθεί σε έναν κεντρικό καυστήρα με την καύση της βιομάζας). Απαντάται συνήθως σε θερμοηλεκτρικά εργοστάσια, αρκετά μακριά από το χώρο κατανάλωσης. Πρακτικά, είναι η θέρμανση των κτιρίων μιας πόλης ή ενός τμήματος της πόλης από κεντρικό λέβητα και όχι από ατομικούς. Η καύση βιομάζας, για την παραγωγή ζεστού νερού που χρησιμοποιείται σε δίκτυα Τ/Θ, είναι πολύ διαδεδομένη πρακτική στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης, π.χ. Σουηδία και Φινλανδία. Στην Ελλάδα, έχει εφαρμοσθεί στην περίπτωση του δικτύου Τ/Θ Μεγαλόπολης, όπου τρεις λέβητες ζεστού νερού που χρησιμοποιούν βιομάζα, συνολικής ισχύος 21 MWth, τίθενται σε λειτουργία σε ώρες αιχμής.)
- Θέρμανση θερμοκηπίων (η παρούσα μέθοδος θέρμανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν τα θερμοκήπια βρίσκονται κοντά σε ελαιοπαραγωγικές περιοχές, ή σε περιοχές που υπάρχουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας. Η βιομάζα χρησιμοποιείται σαν καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες, με χαρακτηριστικότερο πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών να είναι η πλήρης αυτοματοποίησή και ο έλεγχος της θερμοκρασίας εντός του θερμοκηπίου.)
- Χρήση βιομάζας για συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (σχετικά απλή τεχνολογία, όπου επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί απόδοσης της τάξης του 70-80%. Η βιομάζα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού και αυτός για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή αεριοποίηση της βιομάζας και τα αέρια καύσεως παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με ένα αεριοστρόβιλο. Με τη συμπαραγωγή, όπως ονομάζεται η συνδυασμένη παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας από την ίδια ενεργειακή πηγή, το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας ανακτάται και χρησιμοποιείται επωφελώς. Έτσι, αφ' ενός επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς αυξάνεται ο βαθμός ενεργειακής μετατροπής του καυσίμου σε ωφέλιμη ενέργεια, αφ' ετέρου μειώνονται αντίστοιχα και οι εκπομπές ρύπων. Επίσης, ελαττώνονται οι απώλειες κατά τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς τα συστήματα συμπαραγωγής είναι συνήθως αποκεντρωμένα και βρίσκονται πιο κοντά στους

καταναλωτές, απ' ό,τι οι κεντρικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής. Η συμπαραγωγή από βιομάζα στην Ελλάδα παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον σε αστικό-περιφερειακό επίπεδο.¹⁸

- Παραγωγή υγρού καυσίμου για την κίνηση των οχημάτων
- Παραγωγή βιοαερίου (από την ιλύ που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων- από χώρους υγειονομικής ταφής στερεών απορριμμάτων)

(Το βιοαέριο παράγεται από τη ζύμωση των οργανικών ουσιών των απορριμμάτων απουσία αέρα και η παραγωγή του διαρκεί αρκετά χρόνια. Το βιοαέριο, που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και των απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας με καύση, μέρος της οποίας χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του βιοαντιδραστήρα, όπως επίσης και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ιλύς, που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, μπορεί επίσης, να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή βιοαερίου. Η παραγόμενη πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύς χωνεύεται σε μεγάλους αντιδραστήρες, όπου παράγεται το βιοαέριο, ενώ η χωνευθείσα ιλύς υφίσταται επεξεργασία σε επόμενο στάδιο για τη μείωση της υγρασίας της με φίλτρανση, φυγοκέντρωση ή ξήρανση. Η προκύπτουσα χωνεμένη ιλύς είναι σταθεροποιημένη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία σαν λίπασμα ή εδαφοβελτιωτικό)

- Παραγωγή θερμότητας για βιομηχανική χρήση (βιομηχανίες-βιοτεχνίες ξύλου κ.λ.π.). (τα υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου, όπως πριονίδι, πούδρα, ξακρίδια κ.λ.π., γεωργικών βιομηχανιών, όπως υπολείμματα ή υποπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας, χρησιμοποιούνται για τη κάλυψη των θερμικών αναγκών της διεργασίας, μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια, καθώς και για την θέρμανση των κτιρίων. Αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η καύση ελαιοπυρηνόξυλου σε πυρηνελαιουργεία ή υπολειμμάτων εκκοκκισμού σε εκκοκκιστήρια για την παραγωγή θερμότητας, που χρησιμοποιείται για την ξήρανση του ελαιοπυρήνα και του βαμβακιού, αντίστοιχα.)
- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα στερεά απορρίμματα πτηνοτροφικών μονάδων
- Καύση της βιομάζας μαζί με στερεά συμβατικά καύσιμα
- Χρήση τέφρας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές

(Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επικείμενη αξιοποίηση της παραγόμενης τέφρας από συστήματα καύσης ως βελτιωτικό εδαφών, ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε ανόργανα στοιχεία. Εφόσον η τέφρα υποστεί μία προ-επεξεργασία, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος της μονάδας καύσης και την ποιότητα της βιομάζας που υπόκειται σε καύση, είναι κατάλληλη για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η χρήση της ως επιπρόσθετο συστατικό στην παραγωγή αγροτικής κομπόστας, με όφελος τις χαμηλές εκπομπές σκόνης από μία τέτοια διεργασία).¹⁹ Η παραγόμενη τέφρα παρουσιάζει συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των βιομηχανικών λιπασμάτων του εμπορίου, και η ποσότητά της για χρήση εξαρτάται από το είδος της καλλιέργειας, το έδαφος και τα επιπρόσθετα λιπάσματα. Παραδείγματος χάρη, σε φυτά τα οποία παρουσιάζουν ευαισθησία στο χλώριο, με την χρήση της τέφρας από βιομάζα μπορεί να επιτευχθεί η μείωση της περιεκτικότητας του χλωρίου, που δεσμεύεται από τα φυτά

αυτά μέσω των λιπασμάτων. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό της τέφρας από ξυλώδη βιομάζα είναι η ικανότητά της να κρατά σταθερά τα επίπεδα φωσφόρου στο έδαφος. Λόγω της ιδιότητας αυτής, επικείμενη χρήση της τέφρας σε λιπάσματα με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο φαντάζει περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση, για περιπτώσεις όπου απαιτείται η αύξηση του pH του εδάφους.^{20,21,22} Η δημιουργία αναμεμιγμένων κόκκων τέφρας με νερό μειώνει τα επίπεδα σκόνης που εκλύονται κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και διανομής, καθώς επίσης βοηθά στην μείωση της δυνατότητας εκχύλισης των θρεπτικών συστατικών από την τέφρα εδάφους.^{20,21} Η ιπτάμενη τέφρα βρίσκει χρήση σαν μέσο σταθεροποίησης, με στόχο την βελτίωση των μηχανικών χαρακτηριστικών τσιμέντου ή σκυροδέματος, τόσο στην οδοποιία, όσο και στην βιομηχανία τσιμέντου.²³

Άξια αναφοράς είναι η έρευνα που πραγματοποιείται τα τελευταία χρόνια για χρήση υπολειμματικών μορφών βιομάζας ως γεωϋλικά, όπως τούβλα, τσιμέντο και άλλα δομικά υλικά, με στόχο την δημιουργία ελαφρότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον κατασκευών.^{24,25,26}

Όσο αναφορά την αξιοποίηση της βιομάζας για περιβαλλοντικές εφαρμογές, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες μελέτες για την χρήση βιοεξανθρακωμάτων με σκοπό την παραγωγή απορροφητικών μέσων, με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ενεργού άνθρακα, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα και τα επίπεδα που κυμαίνεται η ειδική επιφάνειά τους.^{27,28,29}

2.2. Παραγωγή Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Υπολείμματα

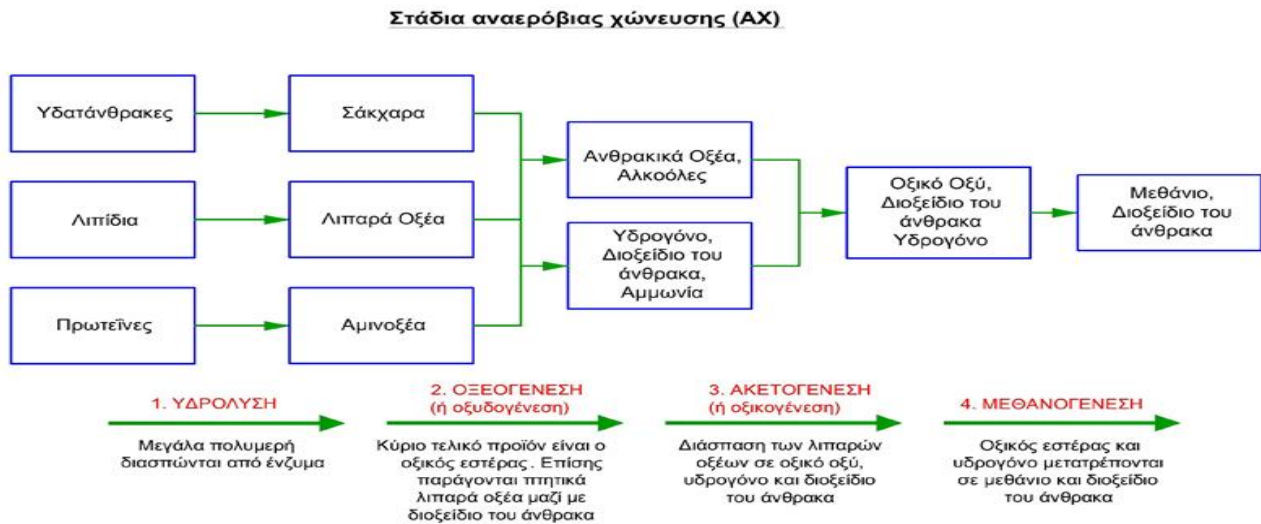
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας είναι αυτά που θα καθορίσουν την επιλογή της μεθόδου. Επίσης, σημαντικό ρόλο θα παίξει η ποσότητα που είναι διαθέσιμο το επιθυμητό προϊόν, καθώς και άλλοι τεχνικοοικονομικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες.³⁰ Οι δύο σημαντικότερες μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, προκειμένου να την μετατρέψουν σε προϊόντα ενεργειακώς αναβαθμισμένα και κατάλληλα για χρήση σε ενεργειακούς σκοπούς, είναι: α) η βιοχημική και β) η θερμοχημική επεξεργασία.¹⁷

(α) Κατά την βιοχημική επεξεργασία γίνεται χρήση βιομάζας υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα ή υδατάνθρακες και νερό (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 40%). Μέσω της ενζυματικής δράσης ενεργών μικροοργανισμών ή διάφορων χημικών διεργασιών, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μετατρέπονται σε σάκχαρα και ακολούθως ζυμώνονται σε βιοαιθανόλη.³¹ Ωστόσο, ο λόγος για τον οποίο οι μικροοργανισμοί είναι ενεργοί, είναι γιατί αποκτούν ενέργεια από τη διεργασία, η οποία λαμβάνεται από τις πρώτες ύλες.

Οι κύριες διεργασίες της βιοχημικής μεθόδου επεξεργασίας της βιομάζας, είναι: η αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση και η ζύμωση.

- Η αναερόβια χώνευση είναι ένα σύνολο από βιοχημικές αντιδράσεις, που συντελούνται από μικροοργανισμούς οι οποίοι λειτουργούν απουσία οξυγόνου, μέσω των οποίων τα πολύπλοκα οργανικά μόρια βιομάζας μετατρέπονται σε απλούστερα χημικά μόρια (κυρίως

οργανικά οξέα) και τελικά σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία, υδρόθειο, υδρογόνο κ.α. Λαμβάνει χώρα σε διαδοχικά στάδια (Υδρόλυση-Οξεογένεση-Οξικογένεση-Μεθανογένεση), τα οποία συχνά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Κάθε στάδιο διεξάγεται από μια ομάδα μικροοργανισμών που αναπτύσσεται με διαφορετικό ρυθμό και εμφανίζει διαφορετικό βαθμό ευαισθησίας σε περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, μερική πίεση υδρογόνου κλπ.), σε σχέση με άλλες ομάδες μικροοργανισμών.³²



Διάγραμμα 2.1: Στάδια αναερόβιας χώνευσης (<http://www.vioaerio.gr/biogas/production-process/>).

- Υδρόλυση και Ζύμωση αποτελούν διαφορετικές προεπεξεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης αραιών οξέων, ζεστού νερού ή αμμωνίας οι οποίες επιτρέπουν το σπάσιμο της δομής των σακχάρων, αποκρυσταλλώνοντας (καταστρέφοντας το κρυσταλλικό πλέγμα της κυτταρίνης) και καθιστώντας τα σάκχαρα της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προσβάσιμα για μετέπειτα ζυμώσεις).³³

(β) Κατά την θερμοχημική επεξεργασία γίνεται χρήση συνήθως ξηρής βιομάζας (ποσοστό υγρασίας <10%) υψηλής περιεκτικότητας σε λιγνίνη. Στις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας συγκαταλέγονται: η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση, η υδρογόνωση και η πυρόλυση.³⁴

Συγκρινόμενες αυτές οι δύο μέθοδοι επεξεργασίας, οι θερμοχημικές μέθοδοι παρουσιάζουν περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι των βιοχημικών, που τις καθιστούν και δημοφιλέστερες. Κάποια από αυτά τα πλεονεκτήματα είναι τα ακόλουθα: η μεγαλύτερη παραγωγικότητα που παρουσιάζουν, η πλήρης χρήση της αρχικής βιομάζας, η εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος βιομαζών, και τέλος το γεγονός ότι είναι ανεξάρτητες των κλιματικών συνθηκών και παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας. Η διεργασία της πυρόλυσης είναι αυτή η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος και αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής. Ως διεργασία, η πυρόλυση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σύγκριση με την καύση, λόγω του γεγονότος ότι έχει μειωμένες εκπομπές NO_x, SO₂ και λοιπών βαρέων μετάλλων. Ο έλεγχος των παραπάνω εκπομπών είναι πιο εύκολος στην προκειμένη διεργασία, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, των χαμηλών θερμοκρασιών και της μειωμένης παροχής αέρα.³⁵

2.2.1 Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Με τον όρο πυρόλυση περιγράφεται η διαδικασία της άμεσης θερμικής αποσύνθεσης της οργανικής μήτρας απουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400-800°C. Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι μία σειρά από: **α)** αέρια προϊόντα **β)** υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας), και **γ)** στερεά (εξανθράκωμα).¹

Η σύσταση της πρώτης ύλης της βιομάζας και οι συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση, ρυθμός θέρμανσης, χρόνος παραμονής), κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η πυρόλυση επηρεάζουν την απόδοση των παραγόμενων προϊόντων. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης, (1) αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση, (2) ενδιάμεση πυρόλυση, (3) γρήγορη πυρόλυση. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.3., η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση, που χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής, ευνοούν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, ενώ η γρήγορη πυρόλυση δίνει περίπου 75% βιοέλαιο.³⁶ Η αργή πυρόλυση, που χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής, είναι αυτή που χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα. Το τελικό αέριο μίγμα που παράγεται καλείται αέριο σύνθεσης ή “syngas”.³⁷ Αξίζει να σημειωθεί ότι, αρκετές φορές αναφέρεται η αεριοποίηση ως διεργασία πυρόλυσης, η οποία όμως διαφέρει από την κλασική διεργασία πυρόλυσης και η βιομάζα μετατρέπεται σε αέρια πλούσια σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, έπειτα από επεξεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υπό ελεγχόμενες συνθήκες οξυγόνου ή/και ατμού. Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για πυρόλυση βιομάζας σε πιλοτική κλίμακα είναι οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες, ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, πυρόλυσης σε κενό, περιστρεφόμενου κώνου κ.λ.π.³⁸

Πίνακας 2.3: Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων (IEA, 2007).³⁶

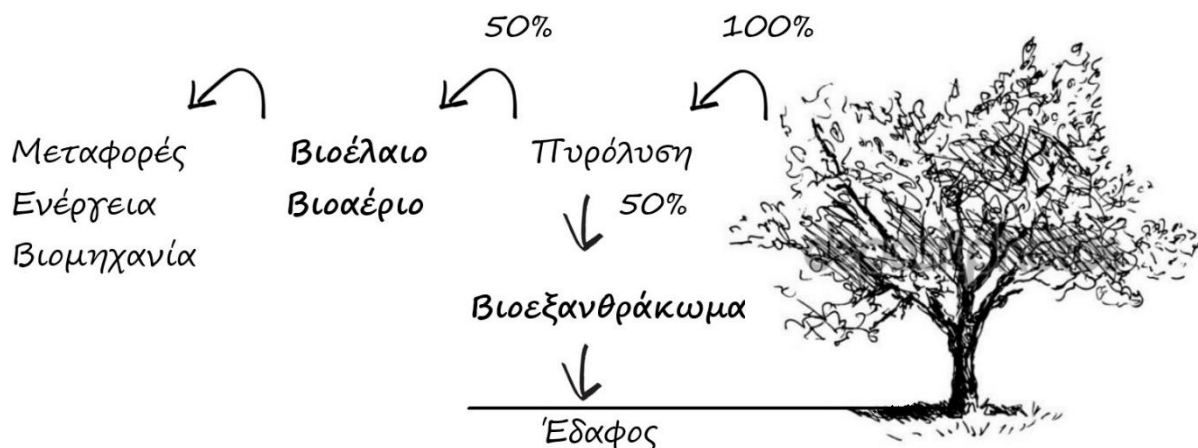
| Διεργασία | Θερμοκρασία | Χρόνος παραμονής | Προϊόν | | |
|---------------------------|-------------|-------------------|-----------------|----------------------|------------------|
| | | | Υγρό (βιοέλαιο) | Στερεό (Εξανθράκωμα) | Αέριο “(syngas)” |
| Γρήγορη πυρόλυση | ~500°C | μικρός (~1s) | 75% | 12% | 13% |
| Ενδιάμεση πυρόλυση | ~500°C | μέτριος (10-20 s) | 50% | 20% | 30% |
| Αργή πυρόλυση | ~400°C | πολύ μεγάλος | 30% | 35% | 35% |

α) Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από τα ελαφριά πτητικά συστατικά, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο και αιθυλένιο, των οποίων το μοριακό βάρος είναι μικρό. Ακόμα, εμπεριέχονται μικρές ποσότητες οργανικών αερίων υψηλότερης τάξης, όπως επίσης και υδρατμοί.¹ Η χρήση των αερίων προϊόντων για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών έχει προβλεφθεί κατά τον σχεδιασμό των περισσοτέρων συστημάτων πυρόλυσης. Πληθώρα ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί, με σκοπό την παραγωγή αερίου σύνθεσης από τα αέρια της πυρόλυσης. Ανασταλτικό παράγοντα στην παραγωγή αυτή αποτελεί το οικονομικό

σκέλος, το οποίο δεν καθιστά την διαδικασία εφικτή και βιώσιμη, καθώς απαιτεί αναμόρφωση και μετάπτωση των αερίων.^{39,40,41}

β) Τα υγρά προϊόντα αποτελούνται από το βαρύ κλάσμα των πτητικών συστατικών, των οποίων το σημείο ζέσεως είναι σε τέτοια επίπεδα, που τους επιτρέπει να συμπυκνωθούν στο διάλυμα ισοπροπανόλης. Για τροφοδοσίες πλούσιες σε κυτταρίνη, η υγρή φάση ή βιοέλαιο, αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα ύδατος (15-35% κατά βάρος) και οργανικών ενώσεων, όπως εγγενείς ρητίνες, ενδιάμεσοι υδρογονάνθρακες, φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπύκνωσής τους και άλλα παράγωγα. Λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης ενδέχεται να περιέχονται στο βιοέλαιο, των οποίων η περιεκτικότητα σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητά τους σε εξανθράκωμα. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του οξυγόνου και του νερού.

γ) Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης καλείται εξανθράκωμα ή βιοεξανθράκωμα (biochar), το οποίο είναι πλούσιο σε άνθρακα. Η διαφοροποίηση του βιοεξανθρακώματος σε σχέση με το κάρβουνο και άλλα παραπλήσια υλικά έχει να κάνει με την επικείμενη χρήση του, καθώς παράγεται με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος.⁴² Το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από δύο μέρη, το οργανικό και το ανόργανο. Τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα έπειτα από καύση του βιοεξανθρακώματος, ενώ το οργανικό μέρος περιλαμβάνει τα ανθρακούχα υπολείμματα, τα οποία παράγονται από την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών. Το οργανικό αυτό μέρος είναι πλουσιότερο σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα και ανάλογα με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μόνιμος άνθρακας (ενδεχόμενη ύπαρξη πτητικών σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C). Τα σωματίδια του βιοεξανθρακώματος από πυρόλυση δεν έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα.



Εικόνα 2.1: Συνδυασμός πυρόλυσης και εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος.

Το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από την κοκκομετρία της τροφοδοσίας, η οποία όσο μικρότερη είναι, τόσο υψηλότερη απόδοση βιοαερίου επιτυγχάνεται με μικρότερη παραγωγή βιοελαίου και εξανθρακώματος. Πρακτικά, ενδεχόμενη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε H_2 και CO , όπως και αύξηση της τέφρας του στοιχειακού οργανικού άνθρακα που περιέχονται στο εξανθράκωμα.⁴³ Η βασικότερη ωφέλιμη προοπτική εφαρμογής του πυρολυτικού βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, στηρίζεται στην ιδέα της δέσμευσης του

διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας (Εικόνα 2.1.). Σε πρώτο στάδιο, το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας δεσμεύεται από τα φυτά με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η διεργασία αντιστρέφεται απελευθερώνοντας ένα μέρος του άνθρακα στα απαέρια, τα οποία δεσμεύονται προς παραγωγή βιοενέργειας, ενώ το υπόλοιπο μέρος παραμένει στο βιοεξανθράκωμα, το οποίο αποθηκεύεται στο έδαφος. Με αυτό τον τρόπο, ένα μεγάλο μέρος της ποσότητας του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα από πυρόλυση μπορεί να δεσμευτεί 'για πάντα' στο έδαφος. Αυτό που είναι γνωστό είναι ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους, που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες αποσυντίθενται εύκολα.⁴⁴

2.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τις ιδιότητες

Καθοριστικής σημασίας, όσον αφορά την επικείμενη χρήση και τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, αποτελούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι που καθιστούν τα εκάστοτε βιοεξανθρακώματα κατάλληλα, είτε για αγροτικές χρήσεις ως λιπάσματα και τροποποιητικά εδαφών, είτε σαν απορρυπαντές εδαφών λόγω της προσροφητικής τους ικανότητας. Η ικανότητα αυτή του βιοεξανθρακώματος οφείλεται στην πορώδη του δομή, η οποία αυξάνει την ειδική επιφάνεια και την κατακράτηση του εδαφικού νερού.

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η παραγόμενη από την διεργασία της πυρόλυσης ποσότητα του βιοεξανθρακώματος (απόδοση βιοεξανθρακώματος), καθώς και η έκταση των φυσικών, χημικών και βιολογικών μεταβολών που υφίσταται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (π.χ. ράγισμα και δομικές αναδιατάξεις), εξαρτώνται από την σύσταση της αρχικής βιομάζας και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης.⁴⁵

Μία τέτοια παράμετρος που σχετίζεται με την ποσότητα, αλλά και την δομή του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί, αποτελεί η αναλογία σε κυτταρίνη, λιγνίνη, και ημικυτταρίνη της αρχικής βιομάζας (η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 240°C - 350°C ενώ της λιγνίνης από 280°C - 500°C).^{10,46} Γενικά, δεδομένης της σταθερότητας της λιγνίνης έναντι της διάσπασης, βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη έχουν μεγάλη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα και διατηρούν την άκαμπτη φύση της στο τελικό προϊόν (π.χ. βιομάζα που έχει σαν βάση το ξύλο),⁴⁷ ενώ η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι τα πτητικά κλάσματα της βιομάζας.^{2,4}

Εκτός από τη λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας, η απόδοση και η τελική σύσταση του εξανθρακώματος επηρεάζεται από την περιεχόμενη τέφρα της βιομάζας. Αναφορικά με το ποσοστό τέφρας της βιομάζας, υψηλότερη περιεκτικότητα της συνεπάγεται μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα κατά την διεργασία της πυρόλυσης. Τα ανόργανα συστατικά της τέφρας βοηθούν στην διατήρηση των πτητικών, μέσω της αλλαγής της ενέργειας διάσπασης των οργανικών και ανόργανων δεσμών ανθράκων.⁴⁸ Έκπλυση της βιομάζας πριν το στάδιο της πυρόλυσης, έχει αποδειχθεί ότι μειώνει την απόδοση εξανθρακώματος, καθώς απομακρύνει ορισμένα μόρια υδρογονανθράκων που περιέχουν λειτουργικές ομάδες, οι οποίες ευνοούν την πραγματοποίηση αντιδράσεων για το σχηματισμό του εξανθρακώματος.⁴⁹ Κάποια από τα χημικά συστατικά της τέφρας απομακρύνονται ως πτητικά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (Cl, K, N), ενώ κάποια άλλα, (Ca, P, S), είναι πιο σταθερά και απαιτούν πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες για να διασπαστούν.⁵⁰ Ως

αποτέλεσμα των παραπάνω, κάποια συστατικά της τέφρας παραμένουν στο βιοεξανθράκωμα σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις.

Σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά, στην σύσταση και στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος, παίζουν η υγρασία, τα πτητικά συστατικά και ο μόνιμος άνθρακας (fixed carbon) της βιομάζας, καθώς επίσης και η περιεκτικότητά της σε C, H, N, O και S (στοιχειακή σύσταση). Συνήθως, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άνθρακα και άζωτο της βιομάζας, τόσο μειώνεται η απόδοση του βιοεξανθρακώματος.

Η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να λειτουργεί ως δεξαμενή άνθρακα στο έδαφος οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στην αντοχή του έναντι της αποσύνθεσης. Η αντοχή αυτή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας από την οποία έχει προέλθει, οι συνθήκες της πυρόλυσης, το είδος του εδάφους στο οποίο εφαρμόζεται, όπως επίσης και οι κλιματολογικές συνθήκες.⁵¹ Η οξείδωση του βιοεξανθρακώματος σε CO₂ θα λάβει χώρα μετά το πέρας εκατοντάδων ή και χιλιάδων ετών. Λόγω της ετερογένειας από την παρουσία των αρωματικών δακτυλίων, όσο και των αλειφατικών και οξειδωμένων μορφών άνθρακα, ένα μέρος του βιοεξανθρακώματος αναμένεται να οξειδωθεί πολύ γρηγορότερα από το υπόλοιπο. Ακόμα, άξιο παρατήρησης είναι το γεγονός ότι παρόλο που το βιοεξανθράκωμα έχει τη μορφή πολλών μικρών σωματιδίων, και όχι ενός μακρομορίου (όπως άλλες μορφές οργανικής ύλης), είναι πολύ ανθεκτικό ακόμα και στη μικροβιολογική αποσύνθεση.⁵²

Αναφορικά με τις συνθήκες πυρόλυσης, η παράμετρος που παρουσιάζει την μεγαλύτερη επιρροή στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος φαίνεται να είναι η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα η πυρόλυση. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης, μειώνεται η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, ενώ παράλληλα αυξάνεται το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας (Πίνακας 2.4).^{53,54,55,56,57} Η μεγαλύτερη μεταβολή στην απόδοση του εξανθρακώματος παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (~400°C) διότι εκεί κυριαρχούν αντιδράσεις απομάκρυνσης υγρασίας, πτητικών και μη συμπυκνωμένων αερίων (CO, CO₂ κ.ά.).

Παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, μεγάλη αύξηση παρατηρείται στο ποσοστό του C που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα. Ωστόσο, το περιεχόμενο H και O παρουσιάζουν μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, με αποτέλεσμα και την μείωση των ατομικών λόγων H/C και O/C κατά αντιστοιχία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν το σπάσιμο των ασθενέστερων δεσμών της δομής του βιοεξανθρακώματος⁵⁸ και απομακρύνονται οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως επίσης και στο γεγονός ότι, ο μεγαλύτερος βαθμός ανθρακοποίησης έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία πιο αρωματικών δομών.

Ως επακόλουθο, τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα που προκύπτουν από υψηλότερες θερμοκρασίες αναμένεται να είναι λιγότερο πολικά, περισσότερο αρωματικά και κατά συνέπεια πιο υδροφοβικά.^{48,59} Από την άλλη, η ποσότητα του N που περιέχεται στο βιοεξανθράκωμα δεν φαίνεται να παρουσιάζει κάποια μεταβολή ενώ μεταβάλλεται η θερμοκρασία πυρόλυσης.

Η θερμοκρασία πυρόλυσης έχει σημαντική επίδραση και στα δομικά χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται αύξηση στην ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων,^{48,60,61,62} η οποία αποτελεί αντικείμενο μελέτης για την ποιότητα ενός βιοεξανθρακώματος.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης (έως 300°C), δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις στην ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας όμως, οδηγεί σε απότομη αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ως αποτέλεσμα της καταστροφής αλειφατικών C-O και εστερικών C=O ομάδων, που αποκρύπτουν τον αρωματικό πυρήνα. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται επιπλέον απομάκρυνση των αρωματικών CO- και των φαινολικών -OH, που είναι ενωμένα στον αρωματικό πυρήνα και οδηγούν σε πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες (393,5 m²/g για θερμοκρασία πυρόλυσης 900°C). (Πίνακας 2.5)

Όσον αφορά το pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης (Πίνακας 2.5). Η αύξηση της τιμής του pH οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι με την άνοδο την θερμοκρασίας λαμβάνει χώρα παράλληλη αύξηση του ποσοστού της τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων.^{48,54,57,60,63}

Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, παρατηρήθηκε εμπλουτισμός των βιοεξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία, όπως Pb, Zn, Ni, Cd, As, Cu και Cr (Πίνακας 2.6).^{61,64,65}

Ακόμα, η θερμοκρασία πυρόλυσης φαίνεται να έχει έντονη συσχέτιση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα βιοεξανθρακώματα (cation exchange capacity, CEC). Συνεπώς, λόγω αυτής της επίδρασης, επηρεάζεται η προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος σε θρεπτικά συστατικά (π.χ. NH⁴⁺ και Ca²⁺). Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πυρόλυσης παρατηρείται μείωση στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Πίνακας 2.7),^{59,63,66,67} όπου η ικανότητα αυτή σχετίζεται άμεσα με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, όπως είναι οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές ομάδες. Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω, οι επιφάνειες παρουσιάζουν μείωση στη λειτουργικότητα τους.

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του βιοεξανθρακώματος, είναι μικρή αμέσως μετά την παραγωγή του, αλλά αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω με τη γήρανσή του, όταν αυτό εφαρμόζεται στο έδαφος.⁶⁸ Σημαντική παράμετρος, όσον αφορά την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στο βιοεξανθράκωμα, έχει παρατηρηθεί από ερευνητές ότι είναι η χρονική διάρκεια της παραμονής του στο έδαφος.⁶⁹ Ενδεχόμενη σταδιακή οξείδωση της επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, πιθανώς να έχει θετικό αντίκτυπο στο pH και στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης.^a

| Βιομάζα | Θερμοκρασία (°C) | Απόδοση (%) | Τέφρα (%) | pH | C(%) | H(%) | N(%) | O(%) ^y | Αναφορά |
|-----------------------|---------------------|----------------|--------------|-----|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Κέλυφος αμυγδάλου | 350 | 29,09 | 2,21 | - | 76,41 ^β | 3,91 ^β | 0,29 ^β | 19,34 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κέλυφος αμυγδάλου | 450 | 24,81 | 2,19 | - | 86,60 ^β | 2,84 ^β | 0,38 ^β | 10,12 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κέλυφος αμυγδάλου | 550 | 21,81 | 3,12 | - | 90,39 ^β | 2,05 ^β | 0,42 ^β | 7,09 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κλαδοδέματα πεύκου | 350 | 30,73 | 1,36 | - | 79,46 ^β | 3,63 ^β | 0,34 ^β | 16,51 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κλαδοδέματα πεύκου | 450 | 25,02 | 1,70 | - | 85,16 ^β | 2,78 ^β | 0,37 ^β | 11,64 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κλαδοδέματα πεύκου | 550 | 19,08 | 2,48 | - | 88,41 ^β | 2,52 ^β | 0,43 ^β | 8,56 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Πυρήνας ελιάς | 350 | 27,89 | 1,55 | - | 84,30 ^β | 3,11 ^β | 0,31 ^β | 12,22 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Πυρήνας ελιάς | 450 | 24,91 | 1,64 | - | 87,93 ^β | 2,55 ^β | 0,35 ^β | 9,12 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Πυρήνας ελιάς | 550 | 24,37 | 1,91 | - | 90,83 ^β | 1,64 ^β | 0,37 ^β | 7,11 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 350 | 41,05 | 8,22 | - | 73,85 ^β | 4,02 ^β | 1,14 ^β | 20,93 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 31,96 | 8,90 | - | 82,90 ^β | 2,67 ^β | 1,21 ^β | 13,16 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 550 | 29,30 | 7,71 | - | 86,29 ^β | 2,28 ^β | 1,04 ^β | 10,33 ^β | Gómez N. et al., 2016 |
| Λυματολάσπη | 300 | 72,3 | 52,8 | 5,3 | 25,6 | 2,55 | 3,32 | 8,33 | Hossain et al., 2011 |
| Λυματολάσπη | 400 | 63,7 | 63,3 | 4,9 | 20,2 | 1,28 | 2,40 | 4,61 | Hossain et al., 2011 |
| Λυματολάσπη | 500 | 57,9 | 68,2 | 7,3 | 20,3 | 0,88 | 2,13 | 0,65 | Hossain et al., 2011 |

| | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|------|------|------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|
| Φλοιός ρυζιού | 400 | 44,5 | 47,3 | - | 43,0 ^β | 2,21 ^β | 0,47 ^β | 53,9 ^β | Dunnigan L. et al., 2016 |
| Φλοιός ρυζιού | 500 | 41,1 | 50,3 | - | 43,5 ^β | 1,92 ^β | 0,30 ^β | 54,2 ^β | Dunnigan L. et al., 2016 |
| Φλοιός ρυζιού | 600 | 40,0 | 53,8 | - | 43,4 ^β | 1,58 ^β | 0,30 ^β | 54,6 ^β | Dunnigan L. et al., 2016 |
| Φλοιός ρυζιού | 700 | 39,1 | 54,0 | - | 41,6 ^β | 1,19 ^β | 0,35 ^β | 56,9 ^β | Dunnigan L. et al., 2016 |
| Φλοιός ρυζιού | 800 | 37,6 | 55,7 | - | 41,7 ^β | 1,19 ^β | 0,37 ^β | 56,7 ^β | Dunnigan L. et al., 2016 |
| Κοπριά αγελάδας | 300 | 58,1 | - | 8,3 | 51,30 | 4,52 | 1,70 | 15,44 | Yan Y., et al., 2016 |
| Κοπριά αγελάδας | 400 | 44,9 | - | 10,1 | 51,72 | 3,38 | 1,59 | 12,43 | Yan Y., et al., 2016 |
| Κοπριά αγελάδας | 500 | 39,8 | - | 10,6 | 52,54 | 2,54 | 1,45 | 7,59 | Yan Y., et al., 2016 |
| Κοπριά αγελάδας | 700 | 37,1 | - | 10,5 | 52,85 | 1,55 | 1,06 | 5,84 | Yan Y., et al., 2016 |
| Μίσχανθος | 350 | 70,0 | - | 6,90 | 50,95 ^β | 5,76 ^β | 0,30 ^β | 43,14 ^β | Mimmo T. et al., 2014 |
| Μίσχανθος | 360 | 73,0 | - | 7,17 | 51,83 ^β | 5,91 ^β | 0,32 ^β | 42,09 ^β | Mimmo T. et al., 2014 |
| Μίσχανθος | 370 | 40,0 | - | 8,63 | 68,16 ^β | 5,05 ^β | 0,58 ^β | 26,46 ^β | Mimmo T. et al., 2014 |
| Μίσχανθος | 400 | 37,0 | - | 8,83 | 69,84 ^β | 4,65 ^β | 0,64 ^β | 25,11 ^β | Mimmo T. et al., 2014 |
| Μίσχανθος | 450 | 31,0 | - | 9,25 | 72,61 ^β | 4,21 ^β | 0,56 ^β | 22,91 ^β | Mimmo T. et al., 2014 |

^α Όλα τα ποσοστά είναι % κ.β. επί ξηρού,

^β dry ash-free basis (daf),

^γ Υπολογιζόμενο από την διαφορά

Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ειδική επιφάνεια και το pH.^α

| Βιομάζα | Θερμοκρασία (°C) | Απόδοση (%) | Τέφρα (%) | pH | C (%) | H (%) | N (%) | O (%) ^γ | Ειδική επιφάνεια (m ² /g) | Αναφορά |
|---------------------------|---------------------|----------------|--------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|--|-------------------------|
| Απορρίμματα πουλερικών | 350 | 54,3 | 30,7 | 8,7 | 51,07 | 3,79 | 4,45 | 15,63 | 3,9 | Cantrell et al., 2012 |
| Απορρίμματα πουλερικών | 700 | 36,7 | 46,2 | 10,3 | 45,91 | 1,98 | 2,07 | 10,53 | 50,9 | Cantrell et al., 2012 |
| Λυματολάσπη | 500 | 50,4 | 68,1 | 7,1 | 23,16 | 0,77 | 3,57 | 4,42 | 16,3 | Zielinska et. al., 2015 |
| Λυματολάσπη | 600 | 46,4 | 70,3 | 11,5 | 22,47 | 0,63 | 2,67 | 4,02 | 9,0 | Zielinska et. al., 2015 |
| Λυματολάσπη | 700 | 43,7 | 74,3 | 12,4 | 22,8 | 0,33 | 2,25 | 0,30 | 29,9 | Zielinska et. al., 2015 |
| Άχυρο ρυζιού | 300 | 49,5 | 22,9 | 9,2 | 72,1 ^β | 5,08 ^β | 1,55 ^β | 21,3 ^β | - | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 400 | 42,8 | 28,8 | 10,0 | 77,2 ^β | 4,01 ^β | 1,74 ^β | 17,0 ^β | - | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 500 | 39,0 | 31,8 | 10,5 | 82,8 ^β | 3,25 ^β | 1,77 ^β | 12,1 ^β | - | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 600 | 35,7 | 27,6 | 10,8 | 87,1 ^β | 2,51 ^β | 1,52 ^β | 8,8 ^β | - | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 700 | 34,7 | 29,3 | 10,8 | 90,6 ^β | 1,80 ^β | 1,41 ^β | 6,2 ^β | - | Wu et al., 2012 |
| Υπολείμματα καρύδας | 300 | 61,2 | 3,7 | - | 59,74 | 3,72 | 4,46 | 32,91 | 4,0 | Johari K. et al., 2016 |
| Υπολείμματα καρύδας | 500 | 36,2 | 4,0 | - | 63,70 | 2,96 | 3,69 | 29,49 | 16,3 | Johari K. et al., 2016 |
| Υπολείμματα καρύδας | 700 | 31,4 | 4,4 | - | 76,24 | 1,67 | 3,37 | 18,57 | 315,1 | Johari K. et al., 2016 |
| Υπολείμματα καρύδας | 900 | 27,8 | 6,3 | - | 79,95 | 1,22 | 3,31 | 15,31 | 393,5 | Johari K. et al., 2016 |

^α Όλα τα ποσοστά είναι % κ.β. επί ξηρού^β dry ash-free basis (daf)^γ Υπολογιζόμενο από την διαφορά

Πίνακας 2.6: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης σε ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα.^α

| Βιομάζα | Θερμοκρασία (°C) | Απόδοση (%) | Τέφρα (%) | mg/kg | | | | | | Ειδική επιφάνεια (m ² /g) | Αναφορά |
|-----------------------|---------------------|----------------|--------------|-------|------|--------|------|------|--------|--|---------------------------|
| | | | | Pb | Cd | Cu | Zn | Ni | Cr | | |
| Λυματολάσπη | 500 | 63,1 | 74,2 | BDL | 3,37 | 202,44 | - | - | 100,34 | 25,4 | Tan .et al., 2014 |
| Λυματολάσπη | 600 | 60,25 | 77,9 | BDL | 3,70 | 208,48 | - | - | 100,94 | 20,3 | Tan. et al., 2014 |
| Λυματολάσπη | 700 | 58,66 | 81,5 | BDL | BDL | 242,30 | - | - | 114,58 | 32,2 | Tan. et al., 2014 |
| Λυματολάσπη | 800 | 54,71 | 83,9 | BDL | BDL | 201,49 | - | - | 105,81 | 48,5 | Tan. et al., 2014 |
| Λυματολάσπη | 900 | 53,31 | 88,1 | 5,81 | BDL | 183,71 | - | - | 112,02 | 67,6 | Tan. et al., 2014 |
| Λυματολάσπη | 300 | 83,3 | 65,8 | 4410 | 197 | 195 | 875 | 86,3 | 105 | 14,4 | Yuan H. et al., 2015 |
| Λυματολάσπη | 400 | 74,0 | 75,5 | 4900 | 225 | 213 | 986 | 95,4 | 118 | 22,7 | Yuan H. et al., 2015 |
| Λυματολάσπη | 500 | 69,5 | 80,6 | 5120 | 235 | 215 | 1040 | 97,7 | 116 | 24,5 | Yuan H. et al., 2015 |
| Λυματολάσπη | 600 | 67,1 | 83,8 | 5250 | 229 | 209 | 1090 | 101 | 106 | 26,7 | Yuan H. et al., 2015 |
| Λυματολάσπη | 700 | 65,0 | 86,8 | 5200 | 123 | 227 | 1090 | 103 | 103 | 26,7 | Yuan H. et al., 2015 |
| Φλοιός ηλιοτρόπιου | 400 | 36,17 | 7,53 | 5,5 | 0,33 | 26 | 44 | - | - | - | Colantoni A. et al., 2016 |
| Φλοιός ηλιοτρόπιου | 500 | 33,19 | 9,49 | 5,59 | 0,34 | 33 | 61 | - | - | - | Colantoni A. et al., 2016 |
| Στέμφυλα | 400 | 40,36 | 7,05 | 5,67 | 0,34 | 49 | 67 | - | - | - | Colantoni A. et al., 2016 |
| Στέμφυλα | 500 | 30,12 | 8,24 | 5,26 | 0,32 | 56 | 77 | - | - | - | Colantoni A. et al., 2016 |

^α Όλα τα ποσοστά είναι % κ.β. επί ξηρού^β dry ash-free basis (daf)

*Below Detection Limit (BDL)

Πίνακας 2.7: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.^α

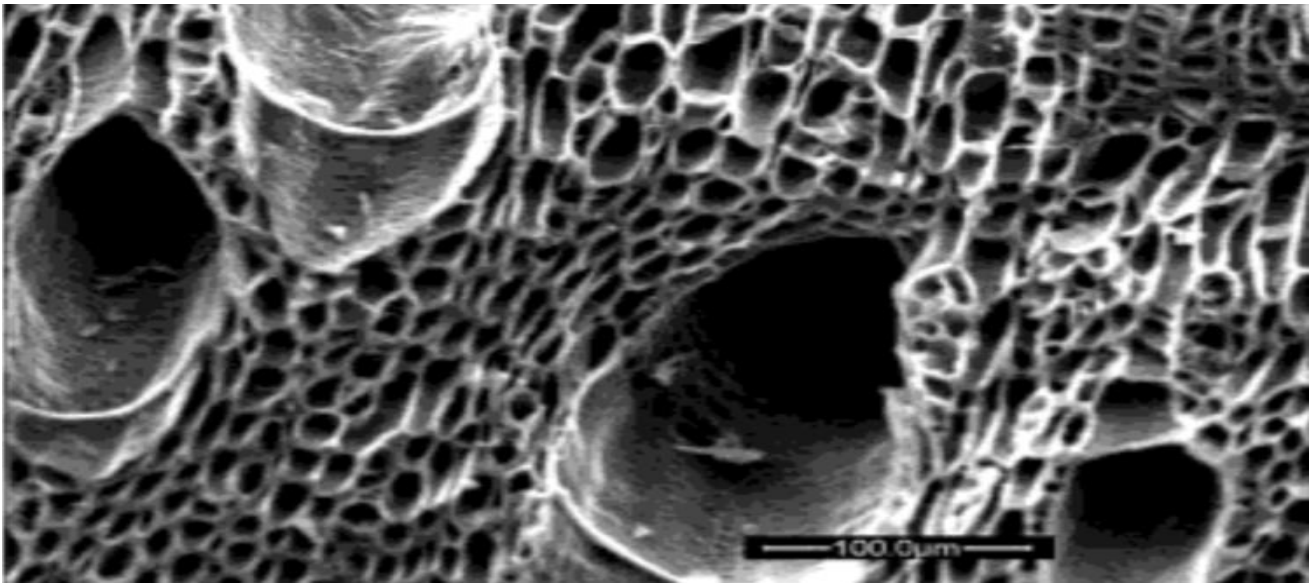
| Βιομάζα | Θερμοκρασία (°C) | Τέφρα (%) | pH | CEC (cmol/kg) | Extractable cations (cmol/kg) | | | | Αναφορά |
|------------------------|---------------------|--------------|------|------------------|----------------------------------|-------|------|-------|---------------------------|
| | | | | | K | Ca | Mg | Na | |
| Άχυρο ρυζιού | 300 | 22,9 | 9,2 | 56,9 | 47,8 | 7,1 | 3,4 | 6,6 | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 400 | 28,8 | 10,0 | 61,6 | 61,3 | 12,2 | 4,1 | 8,5 | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 500 | 31,8 | 10,5 | 32,0 | 57,0 | 12,0 | 2,5 | 8,2 | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 600 | 27,6 | 10,8 | 23,9 | 47,9 | 8,0 | 1,7 | 5,3 | Wu et al., 2012 |
| Άχυρο ρυζιού | 700 | 29,3 | 10,8 | 23,1 | 46,7 | 7,8 | 1,7 | 5,8 | Wu et al., 2012 |
| Κληματίδες | 250 | 5,0 | 7,4 | 61,0 | 57,0 | 71,4 | 30,8 | 64,4 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Κληματίδες | 300 | 6,8 | 9,3 | 53,6 | 67,9 | 39,6 | 21,5 | 76,1 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Κληματίδες | 350 | 8,3 | 10,3 | 47,4 | 74,7 | 38,0 | 18,8 | 83,0 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Κληματίδες | 500 | 10,6 | 11,0 | 40,4 | 78,6 | 15,8 | 17,3 | 95,0 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Κληματίδες | 600 | 11,5 | 11,3 | 32,2 | 107,0 | 12,0 | 12,3 | 142,6 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Πυρήνας πορτοκαλιών | 250 | 6,7 | 7,3 | 52,6 | 25,3 | 107,1 | 32,7 | 27,8 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Πυρήνας πορτοκαλιών | 300 | 9,4 | 9,1 | 42,6 | 57,0 | 29,6 | 8,1 | 49,7 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Πυρήνας πορτοκαλιών | 350 | 11,3 | 9,9 | 35,2 | 59,0 | 17,3 | 8,5 | 56,9 | Toptas A. T. et al., 2016 |

| | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----|------|------|------|--------|-------|-------|--------|---------------------------|
| Πυρήνας πορτοκαλιών | 500 | 14,2 | 10,3 | 29,8 | 74,7 | 9,2 | 8,5 | 71,1 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Πυρήνας πορτοκαλιών | 600 | 16,3 | 10,5 | 25,6 | 98,2 | 9,1 | 4,6 | 99,7 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Φύκια | 250 | 22,9 | 8,7 | 81,2 | 3235,5 | 872,9 | 67,6 | 2169,2 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Φύκια | 300 | 28,7 | 11,2 | 70,5 | 3725,7 | 745,8 | 60,8 | 2859,5 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Φύκια | 350 | 33,4 | 13,0 | 62,8 | 4117,8 | 219,6 | 78,8 | 2900,0 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Φύκια | 500 | 40,0 | 13,3 | 57,5 | 4510,0 | 212,6 | 80,6 | 3330,0 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Φύκια | 600 | 42,7 | 13,7 | 49,8 | 5490,4 | 156,9 | 75,0 | 4289,5 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Απορρίμματα πουλερικών | 250 | 9,3 | 7,8 | 75,3 | 1235,5 | 607,8 | 527,3 | 1142,6 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Απορρίμματα πουλερικών | 300 | 12,8 | 9,7 | 62,5 | 1549,2 | 253,7 | 193,5 | 1714,4 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Απορρίμματα πουλερικών | 350 | 18,4 | 11,3 | 55,5 | 1823,7 | 19,6 | 25,4 | 2499,7 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Απορρίμματα πουλερικών | 500 | 21,8 | 11,9 | 48,4 | 2764,9 | 11,2 | 23,1 | 2880,7 | Toptas A. T. et al., 2016 |
| Απορρίμματα πουλερικών | 600 | 29,3 | 12,6 | 44,4 | 3294,3 | 8,7 | 42,7 | 3095,2 | Toptas A. T. et al., 2016 |

^a Όλα τα ποσοστά είναι % κ.β. επί ξηρού

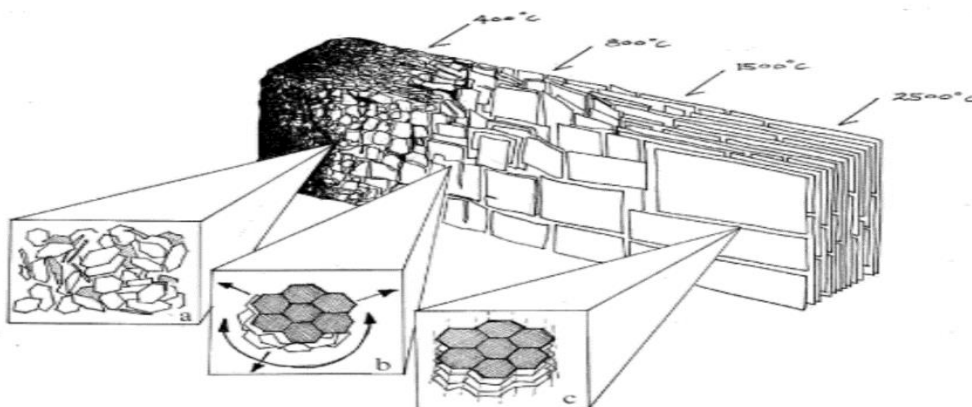
Έτσι λοιπόν, με αύξηση της θερμοκρασίας παράγεται εξανθράκωμα με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, αλλά και με μεγαλύτερο πορώδες, το οποίο συνδέεται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού.⁷⁰ Για το λόγο αυτό, τα βιοεξανθράκωματα χωρίζονται σε:⁷¹

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



Εικόνα 2.2: Τυπική μακροπορώδης δομή βιοεξανθράκωματος.⁷²

Η δομή του βιοεξανθράκωματος είναι γενικά άμορφη σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης (<400°C). Σε υψηλές θερμοκρασίες (>700°C) δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευγμένες ενώσεις, ενώ σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η δομή γίνεται γραφίτική με τις συζευγμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα να είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3: Ιδανική δομή του βιοεξανθράκωματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης α-αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, b-στοίβες φύλλων συζευγμένου αρωματικού άνθρακα, c-δομή γραφίτη.⁷²

Εάν τα χαρακτηριστικά τα οποία θα ληφθούν υπόψη στο παραγόμενο βιοεξανθράκωμα είναι το pH, η ειδική επιφάνεια, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η απόδοση του βιοεξανθρακώματος, τότε η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης κυμαίνεται από 450 έως 550°C.⁶⁸

Δευτερευούσης σημασίας παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, αλλά και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Παράγραφο 2.2.1, στη γρήγορη πυρόλυση η θερμοκρασία αυξάνει με ταχύ ρυθμό, οι χρόνοι παραμονής περιορίζονται σε μερικά μόνο δευτερόλεπτα και η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είναι πολύ μικρή. Αντίθετα, στην αργή πυρόλυση, που οι χρόνοι παραμονής είναι σημαντικά μεγαλύτεροι, ευνοείται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, ακόμα και όταν γίνεται αναφορά στην αργή πυρόλυση, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ενδέχεται να επηρεάσει μερικώς την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα.⁷³ Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί πως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας επηρεάζει και κάποια άλλα από τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, όπως η ειδική επιφάνεια η οποία μικραίνει με την ταυτόχρονη απομάκρυνση των πτητικών,⁷³ καθώς μεγαλώνει ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας.

Αναφορικά με τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης, έχει παρατηρηθεί ότι πρόκειται για ένα παράγοντα που δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος.^{59,60,74} Παρ' όλα αυτά, κάποια πειράματα έχουν δείξει πως αύξηση του χρόνου παραμονής για συγκεκριμένες τροφοδοσίες μπορεί να οδηγήσει σε μικρή μείωση της απόδοσης του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος και των εμπεριεχόμενων πτητικών, ενώ αυξάνει το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας.⁷⁴ Συνήθως, μεγαλύτερη μείωση της απόδοσης λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Αντίστοιχα, έχουν παρατηρηθεί για ποικίλες θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής, μικρές διαφοροποιήσεις στην χημική σύσταση του βιοεξανθρακώματος και στο pH.⁷⁵ Συνήθως, αύξηση του χρόνου παραμονής συνεπάγεται και αύξηση των παραπάνω χαρακτηριστικών. Ως εκ τούτου, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι σε μεγάλους χρόνους παραμονής πραγματοποιείται πλήρης ανθρακοποίηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων αλειφατικών ομάδων. Αντίθετα, η επίδραση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων βρέθηκε αμελητέα.⁷⁵

2.2.3. Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων

Τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από χρησιμοποίηση βιοεξανθρακωμάτων που παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες είναι αρκετά, με σημαντικότερα, την άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής,⁷⁶ την βελτίωση της γονιμότητας και των ιδιοτήτων των εδαφών⁷⁷ και την μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης.^{78,79}

Συνεισφορά στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής από εφαρμογή βιοεξανθρακώματος πραγματοποιείται μέσω της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) της ατμόσφαιρας από αυτό. Η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι άμεση, μέσω της δέσμευσης τον άνθρακα από τον κύκλο του στην ατμόσφαιρα ή έμμεση, βελτιώνοντας σταδιακά την γονιμότητα του εδάφους που οδηγεί στην ανάπτυξη φυτών, τα οποία στην συνέχεια απορροφούν το CO₂. Εκτός όμως από τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO₂ και την παραγωγή βιοκαυσίμων προς αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι η τεχνολογία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των εκπομπών δύο

σημαντικών θερμοκηπικών αερίων, των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου (CH_4).^{80,81,82}

Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος δύναται να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και την απόδοση των καλλιεργειών, καθώς έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους, (N, P, K), λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου επιφάνειας και της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου.⁸³ Με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος μπορεί να επιτευχθεί μείωση στις απαιτήσεις του εδάφους σε λιπάσματα και περιορισμός σε ενδεχόμενη περιβαλλοντική ρύπανση από τη διήθηση των θρεπτικών. Εκτός από την αύξηση της ικανότητας συγκράτησης θρεπτικών του εδάφους, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος δύναται να μεταβάλλει και άλλα χαρακτηριστικά του εδάφους. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνεται η ικανότητα συγκράτησης νερού, καθώς και το pH του εδάφους, ενώ παράλληλα επιδρά στο χρώμα και στη δομή του εδάφους.⁸⁴

Ίσως, το σπουδαιότερο περιβαλλοντικό όφελος που προκύπτει από την εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος να είναι οι απορρυπαντικές ιδιότητες που παρουσιάζουν λόγω των μεγάλων ειδικών επιφανειών και της ικανότητας τους να ανταλλάσσουν κατιόντα. Τα στοιχεία αυτά καθιστούν τα βιοεξανθρακώματα ικανά στο να προσροφούν τους οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους, με αποτέλεσμα να απαντώνται σε πληθώρα εφαρμογών που σκοπό έχουν την αντιμετώπιση προβλημάτων αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών.⁸⁵

2.3. Χρήση Εξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων

Υλικά τα οποία είναι πλούσια σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα, όπως η βιομάζα, βρίσκουν ευρεία χρήση ως μέσα προσρόφησης οργανικών και ανόργανων ρύπων που απαντώνται στο έδαφος και στο νερό, όπως προαναφέρθηκε.

Τέτοιου είδους τεχνικές είναι ιδιαίτερες διαδεδομένες για την απομάκρυνση ρυπαντών. Στη διεθνή βιβλιογραφία, υπάρχει πληθώρα εργασιών που παρουσιάζουν πειράματα προσρόφησης με χρήση διαφόρων ειδών βιολογικών υλικών ως προσροφητικά μέσα, όπως για παράδειγμα προσρόφηση βαρέων μετάλλων υδατικού διαλύματος σε ανεπεξέργαστες φλούδες καφέ,⁸⁶ σε υπολείμματα από κελύφη αμυγδάλων και φουντουκιών,⁸⁷ σε υπολείμματα καρότων κ.λ.π.⁸⁸ Ακόμα, ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το έδαφος, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση ρητινών και ζεόλιθων ως προσροφητικά μέσα.^{89,90}

Από τα διάφορα ανθρακώδη υλικά, ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό για την απορρύπανση εδαφών και νερών, λόγω της ιδιαίτερα υψηλής αποτελεσματικότητας του στην προσρόφηση μεγάλου εύρους επισφαλών ρύπων.^{27,28,29,91} Η χρησιμοποίηση του όρου 'ενεργός' δηλώνει την βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει ο άνθρακας, ως αποτέλεσμα των φυσικών ή χημικών διεργασιών που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση, με το εύρος τιμών να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της αρχικής βιομάζας, όσο και από την θερμοκρασία πυρόλυσης.

Η φυσική ενεργοποίηση συνήθως λαμβάνει χώρα με ανθρακοποίηση και στη συνέχεια ενεργοποίηση του υλικού με την χρήση ατμού ή CO_2 . Κατά την ανθρακοποίηση, το υλικό πυρολύεται για την αφαίρεση των μη ανθρακούχων. Έπειτα λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες από 700°C μέχρι 1100°C , με τη χρήση αερίων που αναπτύσσουν το πορώδες του ανθρακοποιημένου υλικού.

Η χημική ενεργοποίηση, είναι μια μέθοδος ενός σταδίου για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές χημικές ουσίες ενεργοποίησης, οι οποίες βοηθούν στην ανάπτυξη του πορώδους των εξανθρακωμάτων, μέσω αφυδάτωσης και διάχυσης στην εσωτερική δομή της μήτρας των ιόντων, με αποτέλεσμα την διαπλάτυνση των υφιστάμενων πόρων και την δημιουργία νέων.

Το μίγμα των χημικών και του άνθρακα θερμαίνεται σε μια μέγιστη θερμοκρασία, κοντά στους 750°C . Ως τελικό προϊόν διατίθεται συνήθως στις εξής μορφές: κοκκώδη (granular), κυλινδρική (extruded / pellet) και σκόνη (powder) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.4.



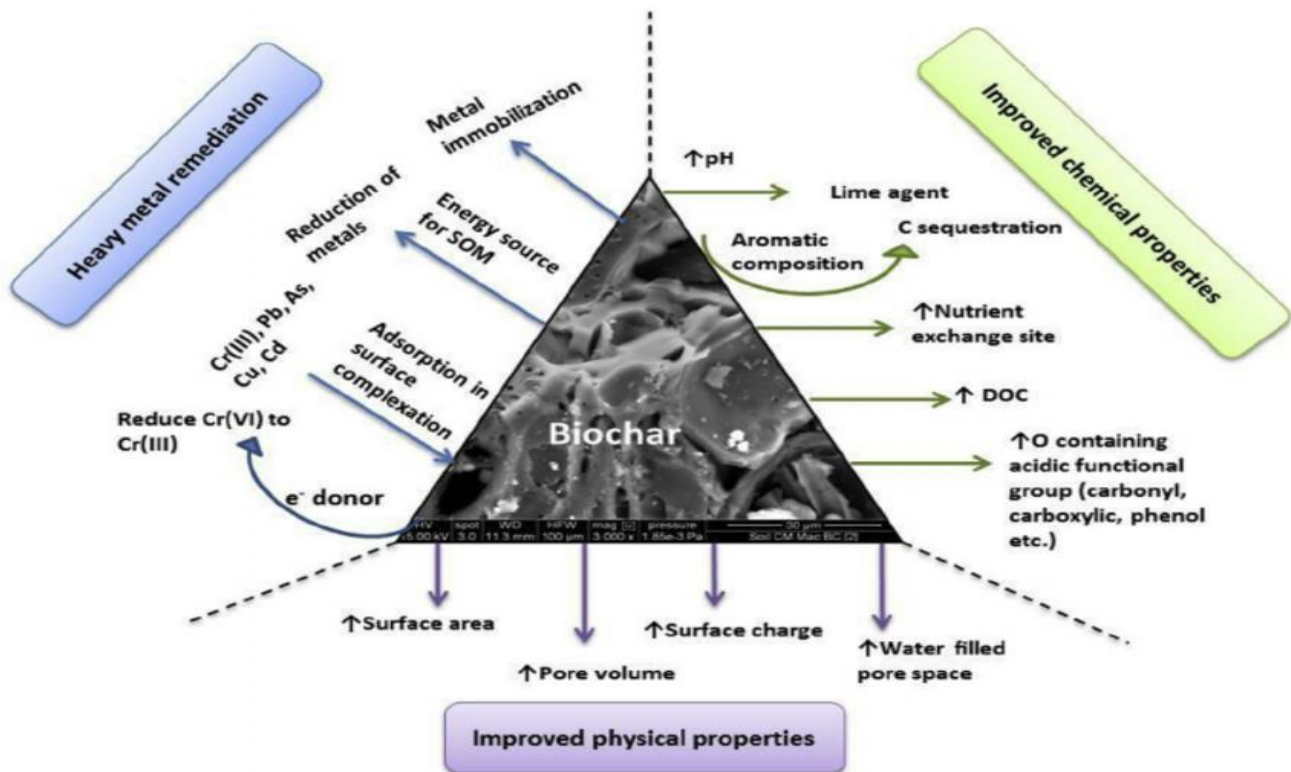
Εικόνα 2.4: Απεικόνιση Μορφών ενεργού άνθρακα.

Οι τιμές της ειδικής επιφανείας του ενεργού άνθρακα είναι από 900 έως 2000 m^2/g , με τα βιοεξανθρακώματα να προσεγγίζουν αυτές τις τιμές σε πολλές περιπτώσεις.

Ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το βιοεξανθράκωμα, υπό την έννοια ότι παράγεται και αυτό μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας και εμφανίζει συχνά μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Ωστόσο, η ειδοποιός διαφορά του βιοεξανθρακώματος σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα είναι ότι συνήθως δεν απαιτείται κάποια διαδικασία ενεργοποίησης (φυσική ή χημική), όπως και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης που απαιτούνται για την παραγωγή του.^{92,93}

Σε ότι έχει να κάνει με τα βιοεξανθρακώματα που έχουν υποστεί χημική τροποποίηση, αυτά παρουσιάζουν ενισχυμένη ικανότητα ρόφησης ρύπων λόγω της δημιουργίας πληθώρας θέσεων προσρόφησης στην βελτιωμένη ειδική επιφάνεια τους. Το προαναφερθέν γεγονός ευνοεί τόσο την ηλεκτροστατική έλξη στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, όπως και την επιφανειακή συμπλοκοποίηση επιτρέποντας μεγαλύτερη ρόφηση λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας. Επίσης, το βιοεξανθράκωμα δεν ανθρακοποιείται πλήρως και το τμήμα που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) είναι ικανό να δεσμεύει ρύπους του εδάφους, όπως η οργανική ύλη του εδάφους.^{93,94}

Στην Εικόνα 2.5 παρουσιάζονται τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά των τροποποιημένων εξανθρακωμάτων.



Εικόνα 2.5: Απεικόνιση βελτιωμένων ιδιοτήτων τροποποιημένου εξανθρακώματος.⁹⁴

Τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος είναι ενδεικτικά αναφορικά με την ικανότητα του για αποκατάσταση και εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, μέσω της χρήσης του ως προσροφητικό υλικό τόσο για ανόργανους, όσο και για οργανικούς ρυπαντές, και αποτελεί υψηλού ενδιαφέροντος μελέτη για πολλούς ερευνητές.⁸⁵ Ωστόσο, πρέπει πάλι να γίνει σαφές ότι η προσροφητική του ικανότητα είναι συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως του είδους της αρχικής βιομάζας και των συνθηκών της πυρόλυσης.

Μεγάλο μέρος των μελετών επικεντρώνεται στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το νερό και το έδαφος, μέσω πειραμάτων προσρόφησης σε βιοεξανθράκωμα. Παραδείγματα τέτοιων ρύπων αποτελούν οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs),^{95,96} τα αντιβιοτικά,^{97,98} τα απόνερα από βαφεία^{99,100} και τα φυτοφάρμακα.^{101,102}

Για την περίπτωση των φυτοφαρμάκων, η προσρόφσή τους από το βιοεξανθράκωμα δύναται να περιορίσει σε μεγάλο βαθμό τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης και κατ' επέκταση να διασφαλίσει την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, καθώς υπάρχει περίπτωση να δεσμεύει τα φυτοφάρμακα σε τέτοιο βαθμό που να τα καθιστά αναποτελεσματικά. Το γεγονός αυτό θα είχε σημαντικές αρνητικές συνέπειες, καθώς θα απαιτούνταν επιπλέον δόσεις χημικών για τις καλλιέργειες.^{103,104} Όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους, η προσρόφσή τους από το βιοεξανθράκωμα γίνεται μέσω δύο ξεχωριστών μηχανισμών:¹⁰⁵

1) επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα, και **2)** διαχωρισμός στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί.

Αναφορικά με τους ανόργανους ρύπους, καθώς και τα βαρέα μέταλλα και την απομάκρυνσή τους από το βιοεξανθράκωμα, μια σειρά μηχανισμών μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η απορρόφηση ακολουθεί συνοπτικά:

α) Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής δέσμευσης. **β)** Ιοντοανταλλαγή μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος (δηλαδή το προσρόφημα παίρνει την θέση των μετάλλων επειδή συγκατακρημνίζεται ή/και δημιουργεί σύμπλοκα με οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος). **γ)** Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες. **δ)** Δημιουργία συμπλοκών με ενεργές υδροξυλικές ομάδες. **ε)** Επιφανειακή κατακρήμνιση

Ποικίλες μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία καταδεικνύουν το βιοεξανθράκωμα σαν οικονομική λύση ως προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από το νερό και τα ρυπασμένα εδάφη. Παραδείγματα χρήσης εξανθρακωμάτων με στόχο την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών, μέσω της ακινητοποίησης των μεταλλικών κατιόντων, όπως Pb, Cu, Ni και Cd έχουν αναφερθεί σε πλήθος ερευνών.^{106,107,108,109,110,111} Στον αντίποδα, έρευνα μικρότερου εύρους είναι διαθέσιμη για την απομάκρυνση As(V),^{85,112} και Cr(VI)^{113,114} με χρήση βιοεξανθρακώματος.

2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες για την αναφορά σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με ρύπανση και δυνητική τοξικότητα. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «βαρέα μέταλλα», συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο). Πολλές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως τα μέταλλα εκείνα που έχουν είτε ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου,¹¹⁵ είτε η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη από 4, 5 ή 6 g/cm³. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα ακόλουθα μέταλλα: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), υδράργυρο (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb) και ψευδάργυρο (Zn). Κυρίως τέσσερα στοιχεία, ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As) (παρότι μη αустηρά μέταλλο) είναι αυτά που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους και ανίχνευσής τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους. Κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν έχει διεισδύσει μέχρι σήμερα στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε να αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις, το κάθε ένα έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια.¹¹⁶

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώοντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Τα βαρέα μέταλλα είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική μάζα τους παραμένει σταθερή, παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους μορφή. Η χημική μορφή ενός μετάλλου προσδιορίζει και την τοξικότητά του. Συχνά, τα ελεύθερα ένυδρα μεταλλικά ιόντα είναι τοξικά για την υδρόβια χλωρίδα και πανίδα, ενώ το σύμπλοκο του μετάλλου δεν είναι. Η χημική μορφή επηρεάζει, επίσης, το βαθμό της προσρόφησης ή της δέσμευσης σε σωματίδια. Τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα, όπως συχνά συμβαίνει με τις τοξικές οργανικές ενώσεις.

Συχνά, τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών, που οδηγεί σε απελευθέρωση βαρέων μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα και στον αέρα. Σε ότι αφορά τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αυτές παρουσιάζουν μεγάλη συσχέτιση με την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων (φυτοφάρμακα, λιπάσματα, μεταλλουργία, ορυχεία, βιομηχανίες μπαταριών, βιομηχανίες γυαλιού, γαλβανιστήρια, βυρσοδεψεία, βαφεία, κοπριές ζώων, λυματολάσπες,^{117,118,119} χρήση ενώσεων που περιέχουν βαρέα μέταλλα στην χημική βιομηχανία, σε διάφορες ποσότητες, είτε σαν πρώτη ύλη, είτε σαν καταλύτες). Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, τα ιζήματα, τα παραγόμενα προϊόντα, και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η υπερβολική, ασυνήθιστη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε ιδιαίτερα μέσα, είναι πιθανό να οδηγήσει σε ρύπανση.

Οι ανόργανοι ρύποι, και συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα - σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις μπορεί να είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία – καθώς δρουν ως δηλητήρια τα οποία έχουν την ικανότητα να μην αποδομούνται, και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον,⁷⁸ με συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσής τους στους οργανισμούς που εκτίθενται σε χαμηλές περιεκτικότητες αυτών για μεγάλα χρονικά διαστήματα.¹²⁰ Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες.¹²¹ Κάποια βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες (π.χ. χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο). Ως αποτέλεσμα των παραπάνω και της υψηλής επικινδυνότητας των βαρέων μετάλλων όταν απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις, κρίνεται αναγκαίος ο προσδιορισμός της ανώτερης επιτρεπτής συγκέντρωσης τους κατά την εναπόθεση φορτίου αποβλήτων από τις βιομηχανίες και τις κοινότητες. Μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον ορίστηκαν για λόγους ασφαλείας, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών.

Πίνακας 2.8: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: ΕΡΑ,2006).

| Μέταλλα | MCL(mg/L) |
|------------|-----------|
| Αντιμόνιο | 0,006 |
| Αρσενικό | 0,001 |
| Βάριο | 2 |
| Βηρύλλιο | 0,004 |
| Κάδμιο | 0,005 |
| Χρώμιο | 0,1 |
| Χαλκός | 1,3 |
| Μόλυβδος | 0,0015 |
| Υδράργυρος | 0,002 |
| Σελήνιο | 0,05 |
| Θάλλιο | 0,002 |

Τα ανώτερα επιτρεπτά επίπεδα συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σύμφωνα με τις προδιαγραφές του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α., παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8 (ΕΡΑ,2006). Σε περίπτωση που υπάρξει υπερκερασμός των ορίων της συγκέντρωσης των μετάλλων στο νερό, όπως αυτά παραθέτονται παρακάτω, ενδέχεται να αποτελέσουν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (Pb) είναι μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82, που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο στερεό φλοιό της γής με μέση περιεκτικότητα από 13 έως 16 ppm. Έχει μεταλλική λάμψη, είναι αρκετά μαλακό, ελατό, κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και πολύ ανθεκτικό μέταλλο στη διάβρωση. Ο καθαρός μόλυβδος είναι αδιάλυτος στο νερό.¹²² Ανήκει στη IVA ομάδα του περιοδικού πίνακα, και απαντάται στη φύση κυρίως σε ανόργανη μορφή [Pb(II) και σπανιότερα ως Pb(IV)], καθώς και σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς Pb-C. Η τυπική ένωση Pb(IV) είναι το PbO₂ (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο), όπως και ο Pb(CH₃COO)₄, που μπορεί να διαλυθεί σε άνυδρο CH₃COOH χωρίς να διασπαστεί και χρησιμοποιείται ως ισχυρό οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση. Η διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωγραφική και φυσική κατανομή του, την απορρόφησή του σε ιζήματα και τη διάχυση στους ζωντανούς οργανισμούς. Η σταθερή οξειδωτική κατάσταση του σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II).¹²³ Τα χαρακτηριστικά του δίνονται στον Πίνακα 2.9.

Στα υδατικά του διαλύματα απαντάται με τη μορφή τόσο του δισθενούς ιόντος, όσο και διαφόρων υδροξειδίων. Η χημική του μορφή επηρεάζεται άμεσα από την τιμή του pH. Σε χαμηλές τιμές pH, μικρότερες από 5, επικρατεί ως δισθενές ιόν. Σε τιμές pH μεγαλύτερες του 6 αρχίζει η καταβύθισή του με τη μορφή υδροξειδίων.¹²⁴

Μόνος του ο μόλυβδος βρίσκεται πολύ σπάνια στην φύση (ιχνοστοιχείο). Στις μέρες μας εξάγεται από το ορυκτό γαληνίτη (PbS), από το οποίο λαμβάνεται με φρύξη (ψήσιμο) του μεταλλεύματος σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξείδια.¹²⁵ Άλλα ορυκτά του είναι ο κερρουσίτης, PbCO₃, ο αγγλεσίτης, PbSO₄ και ο κροκοϊτης, PbCrO₄.¹²⁶ Ο μόλυβδος εμφανίζεται στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μπαταριών, επικάλυψη καλωδίων, οικοδομικά υλικά και σωλήνες, κράματα, εκρηκτικά κ.λπ.

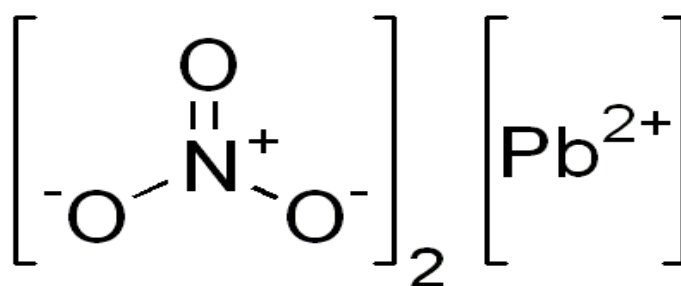
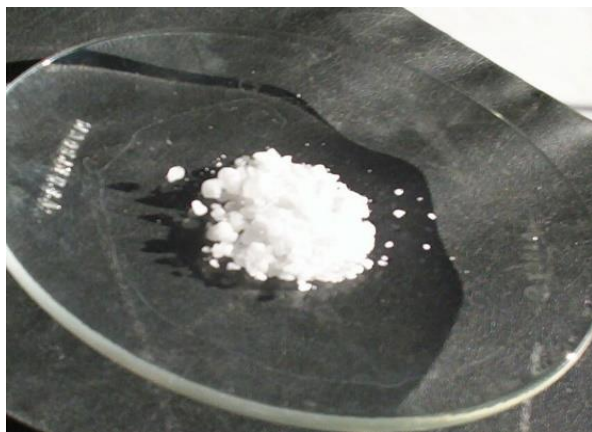
Πίνακας 2.9: Βασικά χαρακτηριστικά του μολύβδου.

| | |
|---|--|
| Χημικό σύμβολο | Pb |
| Ατομικός αριθμός | 82 |
| Ηλεκτρον. Διαμόρφωση | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |
| Ατομική μάζα | 207,2 |
| Ατομική ακτίνα (Å) | 1,75 |
| E° Pb → Pb ⁺ + e | 715.6 kJ mol ⁻¹ |
| E° Pb ⁺ → Pb ²⁺ + e | 1450.5 kJ mol ⁻¹ |
| Θερμότητα τήξης | 4.77 kJ mol ⁻¹ |
| Θερμότητα εξάτμισης | 179.5 kJ mol ⁻¹ |
| Πυκνότητα | 11340 kg m ⁻³ |
| Χρώμα | Μεταλλικό γκρι |
| Σημείο τήξεως | 600.6 K |
| Σημείο βρασμού | 2022 K |

Τις τελευταίες δεκαετίες οι συγκεντρώσεις μολύβδου σε βιομηχανικές χώρες (όπως οι ΗΠΑ, η Μ. Βρετανία κ.λ.π.) είναι αρκετά υψηλές. Από μετρήσεις που έχουν γίνει: οι συγκεντρώσεις είναι 10-1.000 φορές μεγαλύτερες στον αέρα αγροτικών περιοχών (σε σχέση με την φυσική συγκέντρωση) και 100-10.000 φορές σε αστικές περιοχές. Στο έδαφος, οι συγκεντρώσεις

είναι 1-2 φορές μεγαλύτερες σε αγροτικές περιοχές και 2-100 φορές σε αστικές βιομηχανικές περιοχές.¹²⁷ Η συνολική ετήσια παραγωγή μολύβδου για το 2009 ήταν περίπου 4 εκατομμύρια τόνοι σε παγκόσμια κλίμακα, ενώ για την Ελλάδα 16000 τόνοι.¹²⁸

- Στα πειράματα παρασκευάστηκαν διαλύματα μολύβδου από ένυδρο νιτρικό άλας αυτού (Εικόνα 2.6). Ο νιτρικός μόλυβδος (II) είναι μια ανόργανη ένωση με χημικό τύπο $Pb(NO_3)_2$. Αντίθετα με τα περισσότερα άλατα μολύβδου (II), η ουσία αυτή είναι διαλυτή στο νερό και χρησιμοποιείται ευρέως για την προετοιμασία άλλων ενώσεων $Pb(II)$. Ο μόλυβδος ή το οξείδιο του μολύβδου (PbO) είναι ευδιάλυτο σε αραιό νιτρικό οξύ, αποσυντίθεται με τη θέρμανση και δίνει PbO , NO_2 και O_2 και χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό σε μείγμα ανάφλεξης.



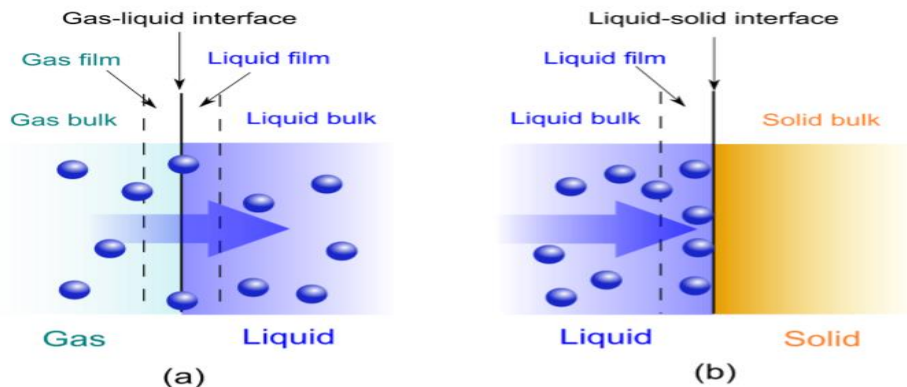
Εικόνα 2.6: Τυπικό άλας $Pb(II)$: $Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (<http://en.wikipedia.org>).

2.3.2. Η προσρόφηση ως διαδικασία απορρύπανσης

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού προσρόφησης, αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, θρεπτικών συστατικών και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων.

Με τον όρο προσρόφηση αναφερόμαστε στη διεργασία κατά την οποία μία ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι συνδυασμοί αυτών των φάσεων μπορεί να είναι: υγρού – υγρού, υγρού – στερεού, αερίου – υγρού ή αερίου – στερεού.

Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής.¹²⁹ Η προσρόφηση αποτελεί μία αντιστρεπτή διαδικασία, δηλαδή, η απομάκρυνση των μορίων ή των θρεπτικών συστατικών ή μετάλλων από τη στερεή επιφάνεια προς ένα υγρό διάλυμα ή αέριο, είναι εφικτή και ονομάζεται εκρόφηση. Το εκάστοτε προσροφητικό μέσο είναι επιθυμητό να είναι είτε χαμηλού κόστους, είτε να υπάρχει σε αφθονία, ή να είναι δυνατή η αναγέννησή του.^{54,130,131,132}



Εικόνα 2.7: Διαδικασία προσρόφησης από αέρια φάση(a) και από υγρή φάση(b) (<https://en.wikipedia.org/wiki/Sorption>).

Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρύπους τόσο από την αέρια, όσο και από την υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρύπων που επιτυγχάνεται, η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στο τέλος της επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα οι κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι:

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

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή καθορίζουν το είδος της προσρόφησης¹³² και είναι οι εξής:

- Φυσική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Η Κινητική της προσρόφησης

Για την κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης εκτός από τη μελέτη της ισορροπίας είναι απαραίτητη και η μελέτη του ρυθμού προσέγγισης στην ισορροπία, ο οποίος ρυθμίζεται

από τη ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στο εσωτερικό των σωματιδίων του στερεού. Γενικά, θεωρείται ότι η κινητική ρόφησης ενός συστατικού σε ένα στερεό υλικό περιλαμβάνει μια διαδοχική ακολουθία τεσσάρων σταδίων:

- 1. διάχυση των ιόντων μέσα στο διάλυμα (bulk diffusion):** περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του υγρού, που περιβάλλει τον προσροφητή.
- 2. διάχυση των ιόντων μέσα από το στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το στερεό (film diffusion):** περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού, μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος, προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- 3. ενδοσωματιδιακή διάχυση των ιόντων (intraparticle diffusion):** περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων, με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων, ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- 4. ρόφηση στη στερεή επιφάνεια (sorption on the solid surface):** περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης

Η ενδοσωματιδιακή διάχυση μπορεί να συμβαίνει εντός του χώρου των πόρων (διάχυση πόρου, pore diffusion) ή κατά μήκος της επιφάνειας του ροφητικού (επιφανειακή διάχυση, surface diffusion). Είναι φανερό, ότι το πιο αργό από τα παραπάνω στάδια του μηχανισμού καθορίζει το ρυθμό της προσρόφησης και κατ' επέκταση την κινητική της διεργασίας. Εάν η διάχυση των ιόντων από το διάλυμα προς την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού είναι μια αργή διαδικασία, η προσρόφηση εξαρτάται από τον φυσικό παράγοντα της ταχύτητας διάχυσης, οπότε οι πραγματικές αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του στερεού υλικού δεν αποτελούν σημαντικό παράγοντα για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας του στερεού. Η περίπτωση αυτή εμφανίζεται σε ανομοιογενή συστήματα ή διαλύματα με πολύ μικρή συγκέντρωση του προσροφούμενου υλικού. Εάν το δεύτερο στάδιο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης των ιόντων εμφανίζει βραδύ ρυθμό, τότε η φυσική διεργασία της διάχυσης επηρεάζει την έκβαση της προσρόφησης, οπότε δεν υπάρχει τρόπος να βελτιωθεί η αποδοτικότητα του στερεού ως προσροφητικό υλικό. Μόνο στην περίπτωση που το βραδύτερο στάδιο είναι το τελευταίο, η προσρόφηση ελέγχεται από μια διαδικασία χημικής φύσεως και η αποτελεσματικότητα του προσροφητικού μέσου μπορεί να επηρεαστεί ελέγχοντας κατάλληλα τις αλληλεπιδράσεις.

Με άλλα λόγια, η προσρόφηση είναι μία διεργασία μεταφοράς μάζας, κατά την οποία ένα συστατικό μεταφέρεται από μία ρευστή φάση (αέρια ή υγρή) σε μία επιφάνεια στερεού, όπου το συστατικό συγκρατείται πλέον με την ανάπτυξη δυνάμεων έλξεως μεταξύ των μορίων του συστατικού και των μορίων της στερεής επιφάνειας.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό Μέρος

3.1. Προέλευση και Προετοιμασία Δειγμάτων

3.1.1. Δειγματοληψία

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής δείγματα υπολειμματικής βιομάζας: i) Πυρηνόξυλο, ii) Στέμφυλα, iii) Ζωικά απόβλητα, iv) Κλαδοδέματα ελιάς και v) Κληματίδες αμπελώνων.



Εικόνα 3.1: Δείγματα αρχικών βιομαζών πριν την κατεργασία.

i) Οι κληματίδες αποτελούν τα υπολείμματα που προκύπτουν μετά το πέρας της διαδικασίας του κλαδέματος σε αμπελώνες. Στην παρούσα διατριβή το εξεταζόμενο δείγμα προήλθε από αμπελώνα της περιοχής Αποκορώνου του Νομού Χανίων.



Εικόνα 3.2: Δείγμα κληματίδων.

ii) Τα στέμφυλα ή στράφυλα (φυτικά υπολείμματα από την παραγωγή κρασιού και τσικουδιάς, κυρίως στελέχη από σταφύλια και πυρήνες σταφυλιών) είναι τα υπολείμματα επεξεργασίας για την παρασκευή οινodών, προερχόμενα από οινοποιείο της περιοχής Αποκορώνου του νομού Χανίων.



Εικόνα 3.3: Δείγμα στέμφυλων.

iii) Τα κλαδοδέματα ελιάς αποτελούν κλαδευτικά υπολείμματα από ελαιώνα της περιοχής Αποκορώνου του Νομού Χανίων.



Εικόνα 3.4: Δείγμα κλαδοδεμάτων ελιάς.

iv) Το πυρηνόξυλο αποτελεί παραπροϊόν παραγωγής ελαιολάδου, το οποίο προήλθε από το πυρηνελαιουργείο της ΑΒΕΑ στο Νομό Χανίων.



Εικόνα 3.5: Δείγμα πυρηνόξυλου.

v) Τα ζωικά απόβλητα CF ή κρεατάλευρα (κρέας και οστεάλευρα, αγγλ. "Meat and Bone Meal") προήλθαν από την αλλαντοβιομηχανία Creta Farms (Ρέθυμνο Κρήτης) και παράγονται από όλα τα υποπροϊόντα των σφαγείων, καθώς και από όλα τα υπολείμματα της παραγωγικής διαδικασίας των τεμαχιστηρίων κρέατος και αλλαντοποίησης (τεμάχια κρέατος, δοκιμαστικά προϊόντα, ληγμένα αλλαντικά που επιστρέφουν στην εταιρεία για επεξεργασία, αποστεωμένα κόκκαλα κ.λ.π.). Τα υλικά αυτά οδηγούνται σε αυτόκλειστο (είδος κλιβάνου), του οποίου η λειτουργία μοιάζει πολύ με αυτή της χύτρας ταχύτητας, όπου αφυδατώνονται και θερμαίνονται για τουλάχιστον 20 λεπτά σε θερμοκρασία περίπου 133°C. Η πίεση που επικρατεί εντός του κλιβάνου είναι 3 bar. Οι προδιαγραφές αυτές της επεξεργασίας έχουν τεθεί με βάση τον Κανονισμό της Ε.Ε. 142/2011 για την 1η μέθοδο μεταποίησης. Μετά το πέρας της διεργασίας αυτής, διαχωρίζεται το λίπος από το κρεατάλευρο. Τελευταίο στάδιο είναι η άλεση του κρεατάλευρου, με αποτέλεσμα να πάρει μία «αλευρώδη» μορφή.



Εικόνα 3.6: Δείγμα ζωικών αποβλήτων CF.

3.1.2. Θραύση και άλεση υλικών

Για τα δείγματα τα οποία προέρχονται από κλαδοδέματα, απαιτείται μια προεργασία για την περαιτέρω διαχείριση τους. Αρχικά έλαβε χώρα η θραύση τους σε κλαδοτεμαχιστή της εταιρίας DAYE στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, έτσι ώστε να είναι εφικτή η τροφοδοσία στον διαχωριστή Jones της εταιρίας FRITSCH για την λήψη

αντιπροσωπευτικού δείγματος. Ακολούθως, τα ξυλώδη δείγματα αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο 'Pulverisette 15' της εταιρίας FRITSCH (στα ζωικά απόβλητα CF πραγματοποιήθηκε μόνο κοσκίνηση). Μετέπειτα, όλα τα δείγματα κοσκινίστηκαν σε συσκευή δονούμενων κοσκίνων Analyse-sette 3 Pro της FRITSCH, προκειμένου να ανακτηθεί κλάσμα με κοκκομετρία +250-500 μm .

Όλα τα δείγματα βιομάζας τοποθετήθηκαν προς ξήρανση σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες, προτού πραγματοποιηθεί η θραύση και η άλεση τους.

Από τα παραπάνω δείγματα βιομάζας επιλέχθηκαν, με βάση τις φυσικοχημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αυτά (βλ. ενότητα 4.3), τα ζωικά απόβλητα CF και τα κλαδοδέματα ελιάς, για να πραγματοποιηθεί ο εμποτισμός τους με K_2CO_3 .

3.2. Εμποτισμός Υλικών με K_2CO_3

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα. Πιο συγκεκριμένα, ερευνήθηκε η επίδραση του εμποτισμού των επιλεγμένων αρχικών βιομαζών με χημικά μέσα (K_2CO_3), κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

Προετοιμασία δειγμάτων

Για την προετοιμασία των εμποτισμένων δειγμάτων, 20g της εκάστοτε βιομάζας προστέθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 100 mL απιονισμένου νερού και 10 g K_2CO_3 (Sigma Aldrich, >99%), προκειμένου να επιτευχθεί αναλογία εμποτισμού (λόγος της μάζας του χημικού μέσου προς τη μάζα της βιομάζας) ίση με 1:2. Κατόπιν τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα προς ανάδευση και θέρμανση στους 250°C, μέχρι το σχηματισμό μιας πυκνής υδαρούς πάστας, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης.

Αξίζει να σημειωθεί πως η διαδικασία της ανάμειξης των δειγμάτων με νερό και της θέρμανσης/ανάδευσης στη θερμαντική πλάκα έγινε, προκειμένου ο εμποτισμός των βιομαζών να μην είναι επιφανειακός, αλλά να εισχωρήσουν οι χημικές ουσίες στους εσωτερικούς πόρους των υλικών και να επιτευχθεί έτσι ένας ομοιογενής εμποτισμός.

Όσο αναφορά την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, αυτή βρέθηκε να είναι η ίδια για την περίπτωση της υδαρούς πάστας και του ξηρού υλικού. Ως εκ τούτου, αλλά και για ενεργειακούς λόγους, η μελέτη της απόδοσης της πυρόλυσης των τροποποιημένων εξανθρακωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή προέκυψε από τοποθέτηση του ξηρού υλικού στο φούρνο πυρόλυσης.

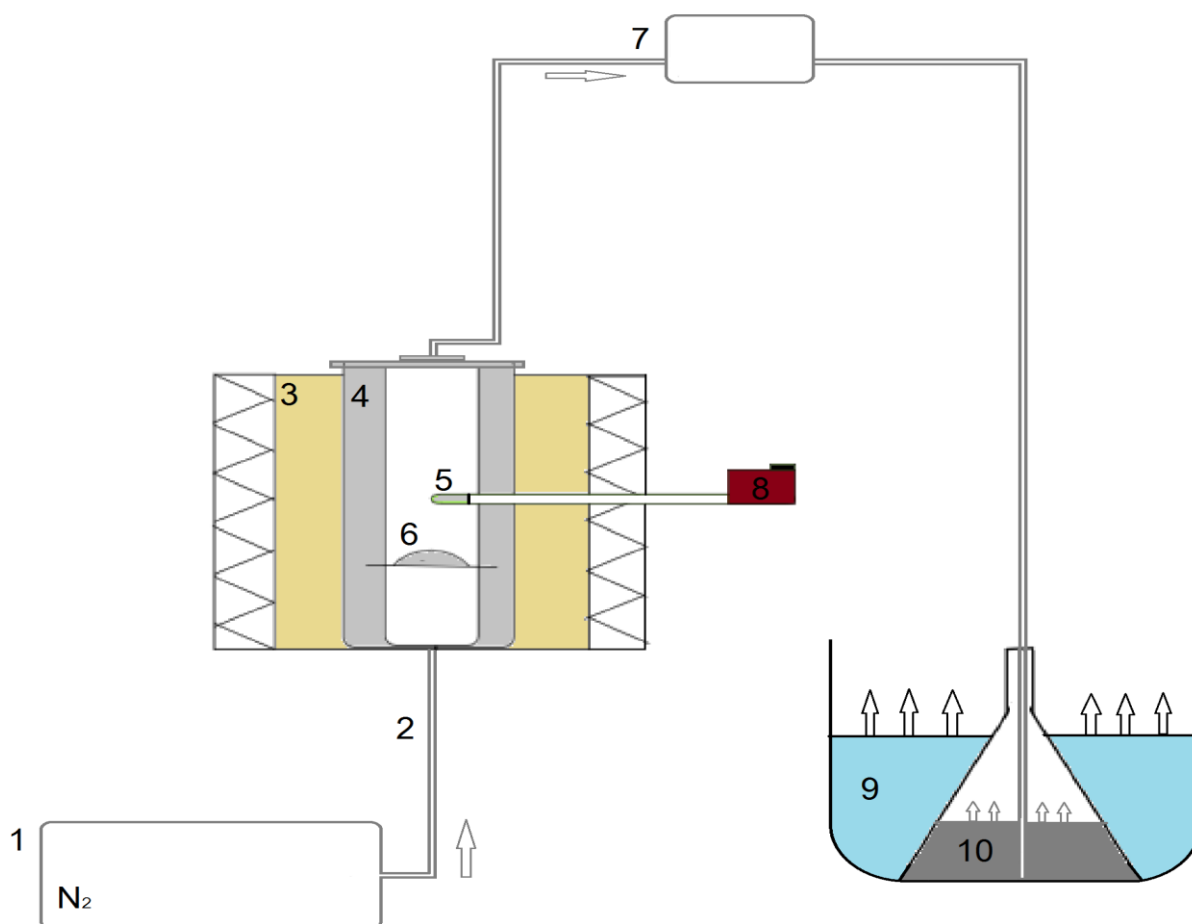
3.3. Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης

3.3.1. Περιγραφή εξοπλισμού

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο μηχανολογικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν αντιδραστήρας πυρόλυσης στερεής κλίνης.

Για τη πυρόλυση της βιομάζας, κατασκευάστηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης. Η διάταξη αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 7cm και ύψους 13cm κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, που σφραγίζεται με καπάκι και ειδική πυράντοχη φλάντζα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7, η συσκευή πυρόλυσης φέρει δύο οπές.

Στην πρώτη συνδέεται ο σωλήνας εισόδου του αερίου (N_2), ενώ στην δεύτερη το αντίστοιχο του στελέχους του θερμοστοιχείου, έτσι ώστε να υπάρχει διαρκής έλεγχος τόσο της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης, όπως και των επιμέρους θερμοκρασιών της (στην βάση του αντιδραστήρα πυρόλυσης και στο μέσον). Το καπάκι, το οποίο σφραγίζει τον αντιδραστήρα, φέρει μία οπή για τη διαφυγή των πτητικών συστατικών, τα οποία απομακρύνονται μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνδεδεμένος με ένα πλαστικό σωλήνα. Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δειγμάτων. όπου:

1. Βάνα φέροντος αερίου N_2 .
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου N_2 .
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

3.3.2. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα της βιομάζας του εκάστοτε είδους της τάξεως των 15 με 20 g και τοποθετήθηκε σε μία διάτρητη επιφάνεια, (σίτα) ευρισκόμενη επάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Έπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο. Το αέριο πυρόλυσης ήταν άζωτο και η εισαγωγή του έγινε με ρύθμιση και εξασφάλιση σταθερής ροής με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ροόμετρου, στα 200 mL/min, ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής κλίνης (fixed bed) μέσα στον αντιδραστήρα.

Προκειμένου να επικρατούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου, ο αντιδραστήρας συνδέθηκε με αγωγό συνεχούς ροής αζώτου για 30 min. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών, ευρισκόμενη εντός παγόλουτρου. Παράλληλα, έλαβε χώρα η έναρξη της διαδικασίας πυρόλυσης με την εισαγωγή του αντιδραστήρα εντός του θερμοπρογραμματιζόμενου κλιβάνου, ο οποίος είχε τεθεί σε λειτουργία για προκαθορισμένη θερμοκρασία. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε στους 10°C/min. Όταν η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου έφθασε την τελική της τιμή, παρέμεινε σταθερή για χρόνο παραμονής 30 min μέχρι το σβήσιμο του φούρνου. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, οι χρόνοι παραμονής που εξετάστηκαν, ήταν 30 και 60 min. Όπως εδείχθη πειραματικά, καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στην απόδοση του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος σε σχέση με τον χρόνο παραμονής, γι' αυτό και επιλέχθηκε ως χρόνος παραμονής τα 30 min. Μετά το πέρας της διαδικασίας και την ολοκλήρωση της πυρόλυσης, τα τελικά εξανθρακώματα αφαιρούνταν από τον αντιδραστήρα και αποθηκεύονταν στον ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση.

3.4. Χαρακτηρισμός Υλικών και Βιοεξανθρακωμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών ακολουθήθηκε μια σειρά από αναλύσεις, οι οποίες περιελάμβαναν τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τόσο των βιοεξανθρακωμάτων, όσο και της αρχικής βιομάζας, από την οποία προέρχονται τα βιοεξανθρακώματα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια των Σχολών Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και Μηχανικών Περιβάλλοντος.

3.4.1. Προσεγγιστική ανάλυση

Υγρασία (Moisture): Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας των βιομαζών έγινε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Αντιπροσωπευτικό δείγμα των βιομαζών 1 g ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 110°C, μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους. Εν συνεχεία, παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά στο πυραντήριο σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως σταθερής θερμοκρασίας, ίσης με θερμοκρασία περιβάλλοντος, και ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \cdot 100 \quad (3.1)$$

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

Τέφρα (Ash): Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, σύμφωνα με τα οποία κάθε ξηρό δείγμα (110°C) από τα παραγόμενα εξανθρακώματα κάηκε σε θερμοκρασία 550°C. Εν συνεχεία, η παραγόμενη

τέφρα παρέμεινε στο πυραντήριο για περίπου 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Τέφρα(\%)} = \frac{F}{w_2} \cdot 100 \quad (3.2)$$

όπου F είναι το βάρος (g) μετά την καύση του αρχικού ξηρού δείγματος.

Πτητική ύλη (Volatile Matter): Τα πτητικά συστατικά που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας διαχωρίζονται σε δύο ομάδες: α) τα βαρέα συμπυκνωμένα πτητικά (πίσσεις, υδατικό κλάσμα), τα οποία συμπυκνώνονται εντός δοχείου που περιέχει ως διαλύτη ισοπροπανόλη και ευρίσκεται σε παγόλουτρο, και β) τα ελαφριά αέρια (βιοαέριο) τα οποία δεν συμπυκνώνονται στο διάλυμα και διαφεύγουν μέσω του απαγωγού αερίων. Το ποσοστό των βαρέων συμπυκνώσιμων πτητικών ή βιοελαίου προσδιορίστηκε από την αφαίρεση της μάζας που συλλέχθηκε στο διαλύτη ισοπροπανόλης, μετά το πέρας της πυρόλυσης, και του απόβαρα. Η μάζα των βαρέων πτητικών υπολογίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Βιοέλαιο(\%)} = \frac{M}{W_2} \cdot 100 \quad (3.3)$$

όπου W_2 είναι το βάρος (g) επί ξηρού του αρχικού δείγματος και M το βάρος (g) των βαρέων πτητικών.

Το ποσοστό των ελαφριών πτητικών (βιοαέριο) προσδιορίστηκε αφαιρώντας από το 100, τα ποσοστά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος (που περιλαμβάνει τη τέφρα και τον μόνιμο άνθρακα) και του βιοελαίου, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Βιοαέριο(\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Βιοεξανθράκωμα(\%)} + \text{Βιοέλαιο(\%)}] \quad (3.4)$$

Μόνιμος άνθρακας (Fixed Carbon): Το ποσοστό του περιεχόμενου μόνιμου άνθρακα (επί ξηρού) υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\%)} = 100 - [\text{Τέφρα (\%)} + \text{Πτητικά (\%)}] \quad (3.5)$$

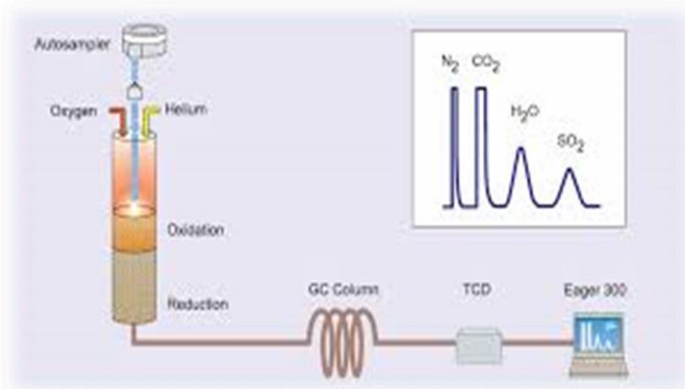
3.4.2. Στοιχειακή ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S, O πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289, με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (Εικόνα 3.8), στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Εικόνα 3.8: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (<https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR-30226-Consumables-and-Spare-Parts-for-Thermo-Scientific-Elemental-Analyzers>).

Ο αναλυτής (220 V και 50 Hz), (Εικόνα 3.9), αποτελείται από αναλυτικό ζυγό και αυτόματο δειγματολήπτη συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία.



Εικόνα 3.9: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (<https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/cmd-documents/sci-res/posters/ea/oea/PN-42227-OEA-Nitrogen-Carbon-Soils-Plants-Pittcon2015-PN42227-EN>).

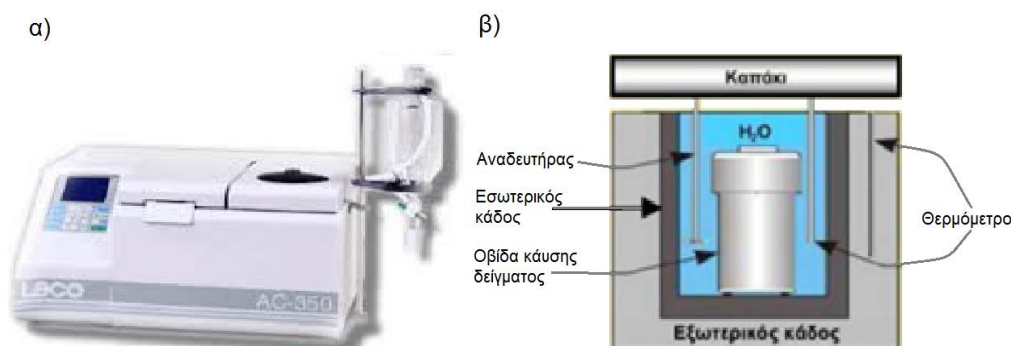
Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης/καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης (CO_2 , H_2O , N_2 και SO_2) αρχικά διαχωρίζονται στο χρωματογράφο και στην συνέχεια ανιχνεύονται-ταυτοποιούνται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής παρέχει ηλεκτρικά σήματα, τα οποία δέχονται επεξεργασία από κατάλληλο λογισμικό, υπολογίζοντας τελικά τα ποσοστά επί τοις εκατό του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου, που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα (ποσοστά επί ξηρού δείγματος). Το ποσοστό του οξυγόνου προσδιορίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S, συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\text{O}(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [\text{C}(\%) + \text{H}(\%) + \text{N}(\%) + \text{S}(\%) + \text{Τέφρα}(\%)] \quad (3.6)$$

Η παραπάνω σχέση ισχύει με την παραδοχή ότι στο δείγμα είτε δεν περιέχονται ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές θεωρούνται αμελητέες.

3.4.3. Μέτρηση θερμογόνου δύναμης

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε αυτόματο θερμιδόμετρο τύπου AC-350, της εταιρίας Leco (Εικόνα 3.10.α), στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Το προαναφερθέν θερμιδόμετρο είναι τύπου οβίδας, το οποίο περιλαμβάνει έναν υποδοχέα(οβίδα) όπου στο εσωτερικό του λαμβάνει χώρα η καύση μέσα σε μεταλλική κάψα. Για την έναυση χρησιμοποιείται πολύ λεπτό σύρμα βολφραμίου, του οποίου τα δύο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος ενώ το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό, με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον, εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητάς του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα και εξωτερικά αυτού τοποθετείται ένας δεύτερος μεγαλύτερος κάδος με τοιχώματα όμοια του πρώτου, ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Όσον αφορά τα μέρη που αποτελούν την διάταξη μέτρησης, αυτά είναι: 1) ένας αναδευτήρας, ο οποίος παίρνει κίνηση από 2) έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος που εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας, 3) ένα θερμόμετρο ακριβείας δευτέρου δεκαδικού. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας, όσο και ο ηλεκτροκινητήρας. Τα επιμέρους τμήματα του θερμιδόμετρου απεικονίζονται στο Εικόνα 3.10.β.



Εικόνα 3.10: α) Αυτόματο θερμιδόμετρο AC-350, της εταιρίας Leco, β) Διάταξη λειτουργίας θερμιδόμετρου ([www.lecomexico.com/pdf/AC-350Flyer 203-968.pdf](http://www.lecomexico.com/pdf/AC-350Flyer%20203-968.pdf)).

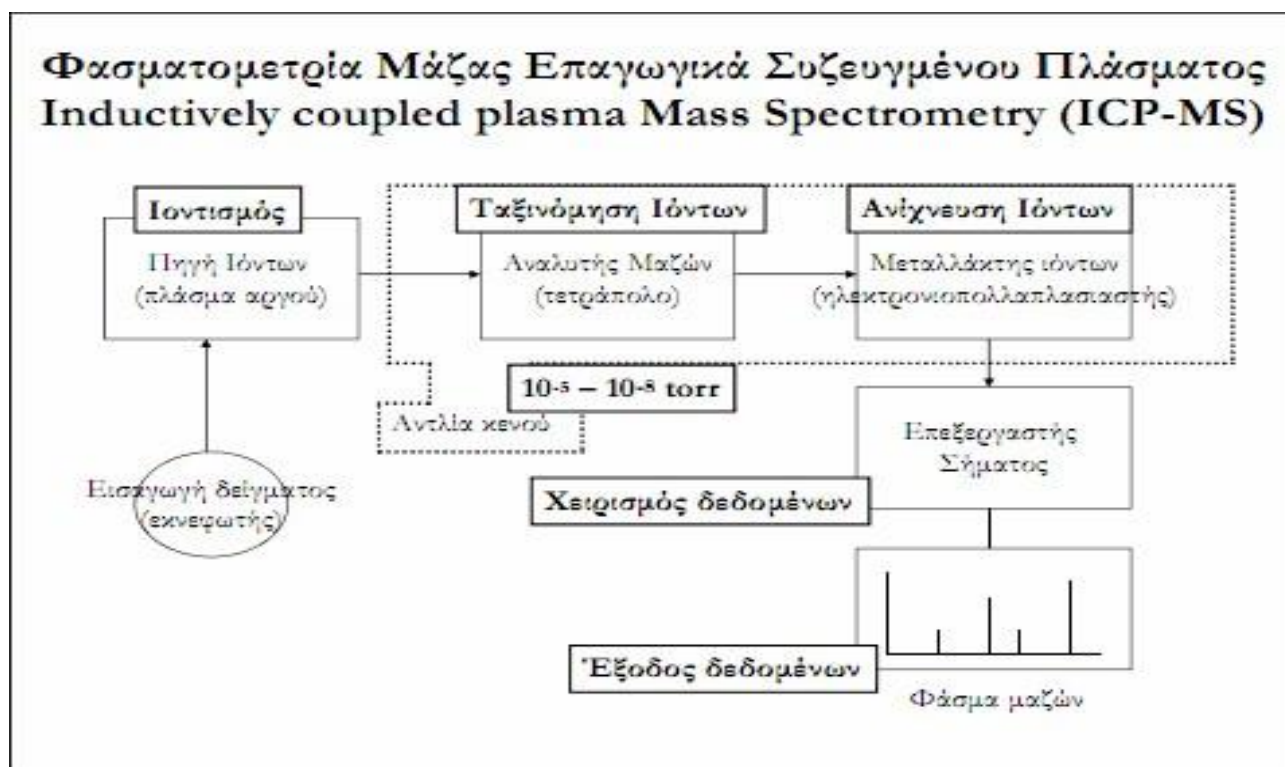
Πριν την έναρξη των μετρήσεων για την ακρίβεια και την ορθότητα των αποτελεσμάτων απαιτείτο να γίνει βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου. Κατόπιν, αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα της τάξης περίπου του 1 g, τοποθετήθηκε στην οβίδα. Ακολούθησε καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης. Μετρήσεις της θερμοκρασίας του νερού που περιέβαλε την οβίδα πραγματοποιούνταν κάθε έξι λεπτά με το ηλεκτρικό θερμόμετρο, ενώ είχε προηγηθεί και μέτρηση αυτής πριν την έναρξη της καύσης. Η θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος.

3.4.4. Χημική ανάλυση τέφρας

Οι παραγόμενες τέφρες, που προήλθαν από την καύση των αρχικών δειγμάτων, αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό τους σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία. Οι χημικές αυτές αναλύσεις των τεφρών, πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος ((Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) ICP-MS) σε υγρά δείγματα.

Οι μετρήσεις με την συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας εξοπλισμό της εταιρίας Agilent Technologies [ICP-MS τύπου 7500cx (Εικόνα 3.12.α)]. Για την ανάλυση των δειγμάτων με τον προαναφερόμενο εξοπλισμό απαιτείται διαλυτοποίηση τους σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a (αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξεως περίπου των 0.2 g από κάθε τέφρα αναμείχθηκε με 9 mL HNO₃ 69%). Τα προκύπτοντα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε οβίδα εντός χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Ταυτόχρονες αυξήσεις στην πίεση και στην θερμοκρασία που εφαρμόζονται μέσα στον χωνευτή και σε συνδυασμό με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων έχουν σαν αποτέλεσμα την παράλληλη αύξηση της ταχύτητας της θερμικής αποσύνθεσής του δείγματος και της διαλυτοποίησης των μετάλλων στο διάλυμα. Αμέσως μετά ακολούθησε διήθηση τους για τη μέτρηση των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP-MS.

Τα κύρια τμήματα από τα οποία αποτελείται ένα όργανο ICP-MS, φαίνονται στην Εικόνα 3.11 με την ακόλουθη σειρά: Α) το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, Β) το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), Γ) ο αναλυτής μάζας, Δ) ο ανιχνευτής ιόντων και Ε) ο επεξεργαστής σήματος.

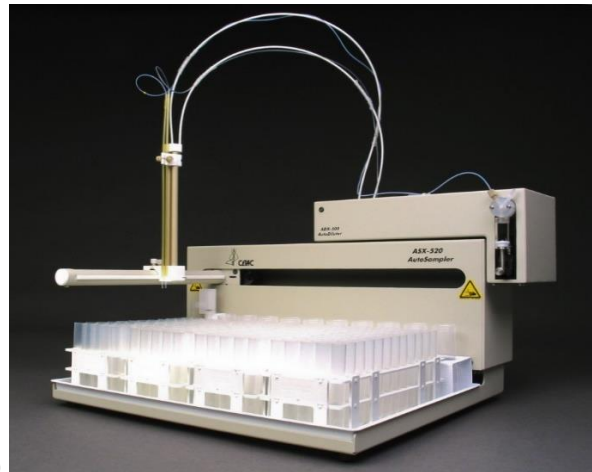


Εικόνα 3.11: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP-MS (Στρατής et. al., 2004).

Το όργανο είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-500, της εταιρίας Agilent Technologies επίσης (Εικόνα 3.12.β).



α)



β)

Εικόνα 3.12: α) ICP-MS 7500 cx, β) Αυτόματος δειγματολήπτης ASX-500.

Κάθε διάλυμα τοποθετήθηκε στη συσκευή ICP-MS, αφού πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση και η δημιουργία της καμπύλης αναφοράς, όπου μετατράπηκε σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (αεροζόλ). Εν συνεχεία, το αερόλυμα διήλθε μέσω του συστήματος ατομοποίησης ή πλάσμα αργού. Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν στη περιοχή του πλάσματος οδηγήθηκαν στη συνέχεια στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z . Αποτέλεσμα αυτού ήταν ένα φάσμα μάζας, το οποίο αποτελεί την καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή m/z . Έπειτα, ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A, κατέγραψε τις τιμές του σήματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η εξαγωγή των αποτελεσμάτων (συγκεντρώσεις στοιχείων σε mg/L ή $\mu\text{g/L}$). Τα ανόργανα συστατικά και ιχνοστοιχεία που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο αυτή ήταν τα Fe, Ca, Al, Mg, Na, K, και Cr, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb με τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για τα στοιχεία αυτά να παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1:

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης της συσκευής ICP-MS για διάφορα στοιχεία σε ppm και ppb.

| Στοιχείο | Όριο ανίχνευσης(ppm) | Στοιχείο | Όριο ανίχνευσης(ppb) |
|----------|-------------------------|----------|-------------------------|
| Na | 40.95 | Mn | 0.41 |
| Mg | 63.68 | Cu | 41.85 |
| Al | 0.01 | Zn | 6.37 |
| K | 17.17 | As | 1.18 |
| Ca | 1.63 | Se | 56.48 |
| Fe | 0.03 | Sr | 34.20 |
| | | Cd | 3.26 |
| | | Hg | 10.76 |
| | | Pb | 1.96 |

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε αναγωγή της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου σε g ανά κιλό δείγματος (g/kg) για τα κύρια στοιχεία ή σε mg ανά κιλό δείγματος (ppm) για τα ιχνοστοιχεία, ενώ στις τέφρες υπολογίστηκαν και εκφράστηκαν περαιτέρω υπό την τυπική μορφή των οξειδίων.

3.4.5. Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων είναι απαραίτητη για την ποιοτική ανάλυση, γιατί ο διαχωρισμός ορισμένων ιόντων επιτυγχάνεται μόνο σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες οξύτητας.

Κατά τη διερεύνηση μίας αντίδρασης ή κατά την ανάπτυξη μίας αναλυτικής μεθόδου είναι αναγκαία η μελέτη της επίδρασης του pH. Η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει την αφομοίωση των θρεπτικών στοιχείων, την τοξική τους επίδραση και δραστηριότητα. Τέλος, πολλές βιοχημικές διεργασίες τελούνται σε ορισμένες τιμές του pH ενώ η δράση κάποιων φαρμάκων μπορεί να καθοριστεί από την οξύτητά τους. Η τιμή του pH αυξάνει συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η αγωγιμότητα αναφέρεται στην ικανότητα ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη ή εδαφικού σχηματισμού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η αγωγιμότητά ενός δείγματος, καθορίζεται από τον αριθμό των κατιόντων και των ανιόντων που περιέχονται στο διάλυμα ή έδαφος, καθώς επίσης και από το πόσο εύκολα ή δύσκολα μετακινούνται. Η αλατότητα του εδάφους εξαρτάται από τη συγκέντρωση των διαλυμένων ανόργανων αλάτων. Η μέθοδος που ακολουθείται συνήθως, είναι η διάλυση του δείγματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:5, αντίστοιχα και ανάλογα με την επάρκεια του δείγματος. Η ολική περιεκτικότητα των αλάτων μπορεί να εκτιμηθεί από αυτή τη μέτρηση.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα που συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα σ , μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της μέτρησης της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ρ , όπου η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ρ για ένα ομοιόμορφο εδαφικό σχηματισμό ή μεταλλική ράβδο, διατομής A και μήκους l προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (3.7)$$

όπου:

ρ : είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αγωγού ($\Omega \cdot m$)

R : η ωμική αντίσταση του υλικού αγωγού (Ω)

A : η διατομή του υλικού (m^2)

l : το μήκος του υλικού (m)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ είναι πρακτικά το αντίστροφο της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, έτσι έχουμε την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.8)$$

Έτσι, η σχέση (3.8) μέσω της σχέσης (3.9) δίνει την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma = \frac{1}{R \cdot A} \quad (3.9)$$

Ένας γενικότερος ορισμός της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, προκύπτει από το γεγονός ότι όταν ένα υλικό εισέλθει μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα του. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ρ ορίζεται ως ο λόγος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου προς τη πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (3.10)$$

όπου:

ρ : είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αγωγού ($\Omega \cdot m$)

E : είναι το μέγεθος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου ($V \cdot m^{-1}$)

J : είναι το μέγεθος της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ($A \cdot m^{-2}$)

Επομένως, για την ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E} \quad (3.11)$$

Μονάδα μέτρησης της ειδικής αγωγιμότητας σ είναι το Siemens (σύμβολο S) ή Ω^{-1} , αλλά στο διεθνές σύστημα (S.I.), έχει καθιερωθεί η μονάδα Siemens ανά μέτρο (S/m) ή Siemens ανά εκατοστό (S/cm). Οι μετρήσεις του pH και της ειδικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Διαχείρισης Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη βοήθεια των οργάνων pHμετρο microprocessor Hanna (pH211) και αγωγιμόμετρο Hanna (EC215).

Τα παραγόμενα δείγματα των εξανθρακωμάτων τοποθετήθηκαν σε φούρνο για ξήρανση στους $110^\circ C$ για την απομάκρυνση της υγρασίας και εν συνεχεία παρέμειναν για περίπου 30 λεπτά στο πυραντήριο σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου αποκτήσουν τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, που να επιτρέπει την έγκυρη ζύγισή τους. Έπειτα, από κάθε δείγμα λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξεως περίπου των 2 g και τοποθετήθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 100 mL, για την παρασκευή διαλύματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:5 (10 mL απιονισμένου νερού), ούτως ώστε να μπορεί να βυθιστεί στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο των οργάνων για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Κάθε διάλυμα, το οποίο περιείχε εξανθράκωμα με απιονισμένο νερό, ανακινήθηκε πριν από κάθε μέτρηση, προκειμένου να γίνει όσο το δυνατόν περισσότερο ομοιογενές. Αρχικά, έγινε η μέτρηση του pH με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του pHμετρου και εν συνεχεία η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου. Μετά από κάθε μέτρηση το εκάστοτε ηλεκτρόδιο καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση λεπτομερών κόκκων, που πιθανόν να είχαν προσκολληθεί πάνω στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να προκληθούν προβλήματα για την ακρίβεια των επόμενων μετρήσεων. Τέλος, μετά το πέρας της μέτρησης, τα διαλύματα μαζί με τους δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους $110^\circ C$ με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και την ανάκτηση της εναπομένουσας ποσότητας των εξανθρακωμάτων κατά το δυνατόν.

3.4.6. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους

Σαν ειδική επιφάνεια ενός κόκκου μπορεί να οριστεί η σχέση της εξωτερικής του επιφάνειας προς το βάρος του, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Επομένως, η ειδική επιφάνεια ενός κοκκώδους υλικού, αποτελούμενο από ένα σύνολο κόκκων διαφόρων μεγεθών, ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας όλων

των κόκκων του προς την μάζα του, ενώ ως μικροπόροι ορίζονται αυτοί με διάμετρο χαμηλότερη των 20 Å. Η ειδική επιφάνεια ενός λειοτριβημένου δείγματος είναι εφικτό να μετρηθεί από την απορρόφηση που παρουσιάζει κάποιο αδρανές αέριο, πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του. Ο όγκος του αερίου που απορροφάται είναι αντίστροφος ανάλογος της θερμοκρασίας. Ο ισοδύναμος όγκος του απορροφημένου αερίου που χρειάζεται για να σχηματιστεί ένα μόνο στρώμα μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού συμβολίζεται με V_m . Παρακάτω δίνεται η εξίσωση των Brunauer, Emmett και Teller (B.E.T.): που συνδέει την πίεση και τον όγκο του απορροφημένου αερίου:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.12)$$

όπου V ο όγκος του αερίου που απορροφάται σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0 . Επίσης, C =σταθερά.

Σε ένα διάγραμμα του $P/[V \cdot (P-P_0)]$ συναρτήσει του P/P_0 η εξίσωση (3.12) είναι μία ευθεία γραμμή, που τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο $1/(V_m \cdot C)$ και έχει κλίση $(C-1)/(V_m \cdot C)$. Από αυτά υπολογίζονται τα V_m και C . Τέλος, η ειδική επιφάνεια SS_w υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση ¹³³:

$$SS_w = \frac{N \cdot \sigma \cdot V_m}{M_v \cdot W} \quad (3.13)$$

όπου N = ο αριθμός Avogadro= $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mole

σ = το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου (για το άζωτο $\sigma=16.2 \cdot 10^{-20}$ m²)

V_m = ο όγκος μονού στρώματος (mL)

M_v = γραμμομοριακός όγκος = 22.410 mL

W = βάρος δείγματος (g).

Για την απορρόφηση αζώτου η εξίσωση (3.13) απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$SS_w = 4.35 \frac{V_m}{W} \quad (3.14)$$

Από κάθε δείγμα παραγόμενου εξανθρακώματος λήφθηκε αντιπροσωπευτική ξηρή ποσότητα της τάξεως περίπου των 0.5 g και τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φιαλίδιο. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε από την προσρόφηση του N_2 στους 77K, χρησιμοποιώντας μία αυτόματη ογκομετρική συσκευή, τύπου Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome (Εικόνα 3.13).



Εικόνα 3.13: Συσσκευή Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome.

Η μέθοδος Β.Ε.Τ. εφαρμόζει τα δεδομένα προσρόφησης N_2 για διάφορες σχετικές πιέσεις, που κυμαίνονται σε ένα εύρος τιμών από 0.03-0.3, όπου τίθεται η εφαρμογή κάλυψης της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος από ένα μονομοριακό στρώμα N_2 . Πριν, από κάθε μέτρηση προσρόφησης, τα δείγματα απαερώθηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα 8-10 ωρών (πρακτικά μία μέρα) στους $150^\circ C$, υπό συνθήκες κενού και πίεσης 10-6 torr. Οι όγκοι των μικροπόρων υπολογίστηκαν μέσω της χρήσης της t-μεθόδου στα δεδομένα προσρόφησης N_2 , ενώ το μέγεθος των μεσοπόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με την BJH θεωρία.¹³⁴

3.5. Μελέτη Προσρόφησης Pb^{2+} από τα Βιοεξανθρακώματα

Τα βιοεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά ήταν τα εμποτισμένα βιοεξανθρακώματα με χημικά μέσα, που είχαν τη μεγαλύτερη απόδοση στα πειράματα παραγωγής. Ο λόγος αυτής της επιλογής ήταν ότι σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας η δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων βιοεξανθρακωμάτων είναι, από οικονομικής πλευράς, μείζονος σημασίας.

Στο σύνολο, τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν ήταν δύο, καθώς εκτός από το τροποποιημένο δείγμα βιομάζας κλαδοδεμάτων ελιάς χρησιμοποιήθηκε και το τροποποιημένο δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα ήταν διαλείποντος έργου κινητικής και προσρόφησης.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν, αρχικά, δύο διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων: Διάλυμα $1000 \text{ mg/L Pb}^{2+}$, και διάλυμα 500 mg/L Pb^{2+} με αραιώση από το νιτρικό άλας (Sigma Aldrich, >99,5%) σε απιονισμένο νερό. Τα διαλύματα αυτά, ανάλογα με τις απαιτήσεις των εκάστοτε πειραμάτων, αραιώνονταν περαιτέρω με απιονισμένο νερό, προκειμένου να παραληφθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά τα πειράματα της κινητικής και της προσρόφησης, ενώ στο Διάγραμμα 3.1 επιχειρείται μία συνοπτική περιγραφή αυτών.

3.5.1. Κινητική της προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης έγινε με σκοπό τον προσδιορισμό του χρονικού διαστήματος που απαιτείται προκειμένου να επέλθει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, καθώς η πληροφορία αυτή είναι απαραίτητη για τη μετέπειτα διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης σε ισορροπία. Η ισορροπία επέρχεται με την αύξηση του χρόνου επαφής και τον κορεσμό των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού αύξησης της προσροφητικής ικανότητας.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων κινητικής, οι αρχική συγκέντρωση του μολύβδου ήταν 10 mg/L Pb^{2+} . Αξίζει να σημειωθεί πως η επιλογή των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων έγινε έτσι ώστε να είναι αρκετά υψηλότερες από τα όρια που θέτει η EPA (US EPA, 2009) και η ΕΕ (Council Directive 98/83/EC, 1998) για το πόσιμο νερό. Τα όρια που τίθενται είναι 10 mg/L για τον Pb^{2+} , από την EPA και την ΕΕ, αντίστοιχα.

Η διαδικασία των πειραμάτων κινητικής είχε ως εξής: 50 mL του εκάστοτε διαλύματος (προσροφήματος) προστέθηκαν σε κωνική φιάλη που εμπεριείχε 4 g/L (0,2g) προσροφητή (ένα από τα τέσσερα βιοεξανθρακώματα). Έπειτα γινόταν καταγραφή της τιμής του pH του μίγματος και εν συνεχεία ανάδευση του μίγματος σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sim 20^{\circ}C$) και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (0', 10', 20', 30', 60', 120', 180' και 720'). Έπειτα από τη διέλευση του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος, καταγραφόταν η νέα τιμή pH, το δείγμα διηθούνταν αμέσως με φίλτρα Whatman (GF/C 47 mm) σε αντλία κενού, και τέλος αποθηκεύονταν οξινισμένο (χρήση πυκνού HNO_3 έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 και έτσι να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις) στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του σε μόλυβδο. Η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε από τα υλικά, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση.

3.5.2. Πειράματα ισορροπίας

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική και βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή. Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης παρέχει σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για την αξιολόγηση της εφαρμογής της διεργασίας της προσρόφησης ως μιας λειτουργικής μονάδας. Η ισορροπία της προσρόφησης μελετήθηκε για καθορισμένες συνθήκες με μοναδική μεταβολή, αυτή της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου.

Αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων μολύβδου (1, 5, 10, 25, 50, 75, 100) ppm. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη 50 mL του εκάστοτε διαλύματος με καθένα από τα προσροφητικά υλικά (κλαδοδέματα ελιάς, ζωικά απόβλητα CF) και ανάδευση σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sim 20^{\circ}C$) για τα χρονικά διαστήματα που είχαν ήδη καθοριστεί από τα πειράματα της κινητικής, έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία. Μετά τη διέλευση των συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων, τα σωματίδια των προσροφητών διαχωρίστηκαν μέσω διήθησης, όπως ακριβώς περιγράφηκε παραπάνω. Εν συνεχεία, τα διηθήματα οξινίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο, μέχρι να λάβει χώρα ο προσδιορισμός της

συγκέντρωσης του μολύβδου που έχει μείνει στην υγρή φάση. Η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε από τα υλικά, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση. Αξίζει να σημειωθεί πως οι τιμές των pH των μιγμάτων καταγράφονταν αμέσως πριν και αμέσως μετά τη διαδικασία της προσρόφησης, προκειμένου να επισημανθεί πιθανή απότομη μεταβολή που θα μπορούσε, εν μέρει, να εξηγήσει τον μηχανισμό απομάκρυνσης των μετάλλων από τα προσροφητικά υλικά.

Διάγραμμα 3.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων κινητικής, προσρόφησης.

Κινητική της προσρόφησης

| | | | | | |
|--------------------------|---|------|--|---|---|
| 15 mg/L Pb ²⁺ | + | 4g/L | Βιοεξανθράκωμα κλαδιών ελιάς Βιοεξανθράκωμα ζωικών αποβλήτων CF | } | Ανάδευση για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (0', 10', 20', 30', 60', 120', 180', 720') και διήθηση |
|--------------------------|---|------|--|---|---|

Πειράματα ισορροπίας

| | | | | | |
|---|---|------|--|---|--|
| 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100 mg/L Pb ²⁺ | + | 4g/L | Βιοεξανθράκωμα κλαδιών ελιάς Βιοεξανθράκωμα ζωικών αποβλήτων CF | } | Ανάδευση για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (180') και διήθηση |
|---|---|------|--|---|--|

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα και σχόλια

4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Βιομάζας

4.1.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Η σύσταση των δειγμάτων: Κλαδοδέματα ελιάς, Πυρηνόξυλο, Κληματίδες, Στέμφυλα και Ζωικά απόβλητα CF, σε οργανική και ανόργανη ύλη παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων βιομάζας (%επί ξηρού).

| Βιομάζα | Υγρασία ^α | Πτητική Ύλη ^β | Τέφρα ^β | Μόνιμος άνθρακας ^{β,γ} |
|-------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Πυρηνόξυλο | 5,3 | 73,6 | 7,1 | 19,3 |
| Στέμφυλα | 7,0 | 72,0 | 14,7 | 13,3 |
| Κληματίδες | 6,6 | 77,9 | 3,0 | 19,1 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 7,8 | 78,1 | 4,8 | 17,1 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 2,0 | 58,7 | 32,0 | 9,3 |

^α Αεροξηραθέν.

^β Επί ξηρού.

^γ Προκύπτει από τη διαφορά των υπολοίπων.

Οι τιμές της υγρασίας των δειγμάτων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους υπολογισμούς του ενεργειακού δυναμικού, ακόμα και για ξυλώδη δείγματα.

Όπως παρατηρείται, όλα τα δείγματα των ξυλωδών βιομαζών έχουν χαμηλά επίπεδα περιεκτικότητας σε τέφρα (στο δείγμα στέμφυλα παρατηρείται μεσαίου επιπέδου), και ως αποτέλεσμα έχουν τις ελαφρώς υψηλότερες τιμές σε θερμογόνο δύναμη (Πίνακας 4.2). Στον αντίποδα, το ποσοστό τέφρας από την βιομάζα ζωικών αποβλήτων CF είναι αρκετά υψηλό (32,0%), καθιστώντας το έτσι υποδεέστερο σε σύγκριση με τα ξυλώδη δείγματα, λόγω του γεγονότος ότι δημιουργεί λειτουργικά και περιβαλλοντικά προβλήματα κατά την θερμική μετατροπή του.

Κατά αντιστοιχία και για τα πτητικά συστατικά όλα τα δείγματα ξυλώδους βιομάζας έχουν σχετικά υψηλές και παραπλήσιες περιεκτικότητες και κυμαίνονται στο εύρος που αναμενόταν από την βιβλιογραφία.¹³⁴ Η χαμηλότερη τιμή περιεκτικότητας σε πτητικά ήταν του δείγματος των ζωικών αποβλήτων CF και εξηγεί την χαμηλότερη αντιδραστικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων βιομάζας (% επί ξηρού).

| Βιομάζα | C | H | N | S | O | Τέφρα ^a | ΑΘΔ* (MJ/Kg) |
|-------------------|------|-----|-----|------|------|--------------------|-----------------|
| Πυρηνόξυλο | 49,7 | 6,6 | 2,0 | 0,33 | 34,2 | 7,1 | 20,8 |
| Στέμφυλα | 49,2 | 6,6 | 2,5 | 0,45 | 26,5 | 14,7 | 20,8 |
| Κληματίδες | 47,6 | 5,6 | 0,9 | 0,08 | 41,1 | 3,0 | 18,6 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 49,9 | 6,0 | 0,4 | 0,03 | 43,4 | 4,8 | 19,2 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 35,2 | 5,0 | 8,5 | 0,51 | 18,8 | 32,0 | 15,6 |

^a Επί ξηρού.

* Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υψηλότερες τιμές θερμογόνου δύναμης παρουσιάζουν οι ξυλώδεις βιομάζες, κάτι που οφείλεται τόσο στα υψηλότερα ποσοστά άνθρακα, όσο και στα χαμηλότερα ποσοστά τέφρας και περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Οι τιμές της θερμογόνου δύναμης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές των γαιανθράκων χαμηλής τάξης.¹

Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων (Πίνακας 4.2), το ποσοστό του περιεχόμενου αζώτου για το δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF κρίνεται ιδιαίτερα υψηλό, όπως ήταν αναμενόμενο για είδη βιομάζας αυτού του τύπου (meat and bone meal).¹³⁵ Το υψηλό αυτό ποσοστό είναι πιθανό να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες εκπομπές οξειδίων του αζώτου, σε θερμικές διεργασίες όπου αυτά τα απόβλητα θα χρησιμοποιηθούν ως καύσιμες ύλες. Όσο αναφορά τα υπό εξέταση δείγματα ξυλώδους βιομάζας, χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο παρουσιάζουν τα κλαδοδέματα ελιάς (0,4%), πράγμα που σημαίνει ότι είναι χαμηλότερη και από την οριακή τιμή που συνδέεται με προβλήματα για υψηλότερες των ορίων εκπομπών NO_x ¹³⁶ μετά από θερμική επεξεργασία. Αναφορικά με τα υπόλοιπα 2 είδη ξυλώδους βιομάζας και τα στέμφυλα, όπου η περιεκτικότητα τους σε άζωτο κυμαίνεται

από 0,9% έως 2,5%,¹³⁷ αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καύση με την χρήση συστημάτων σταδιακής παροχής αέρα, είτε μαζί με άλλα καύσιμα χαμηλότερου περιεχομένου σε άζωτο μέσω της συν-καύσης. Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω, κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας αυτών των δειγμάτων δεν αναμένονται εκπομπές βλαβερών ενώσεων.

Τέλος, σε ότι αφορά την περιεκτικότητα σε θείο, τα δείγματα των κλαδοδεμάτων ελιάς και των κληματίδων παρουσιάζουν πολύ χαμηλό περιεχόμενο, με επακόλουθο την μη αναμενόμενη δημιουργία προβλημάτων από διάβρωση ή εκπομπές SO_x κατά την καύση τους. Οι τιμές του περιεχομένου θείου στα δείγματα πυρηνόξυλο, στέμφυλα και ζωικά απόβλητα CF είναι υψηλότερες από 0,2 % ξ.β./καύσιμο,¹³⁷ δηλαδή την κρίσιμη συγκέντρωση πάνω από την οποία αναμένονται προβλήματα από τις εκπομπές SO_2 . Μολονότι οι βιομάζες αυτές υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια σε περιεχόμενο θείο, πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι οι παραγόμενες εκπομπές SO_2 ήταν ιδιαίτερος χαμηλές,^{138,139} γεγονός που ίσως να οφείλεται στο ότι ένα υψηλό ποσοστό θείου 40-90% παραμένει δεσμευμένο στην τέφρα του καυσίμου.

4.1.2 Χημική Ανάλυση Τέφρας

Κύρια στοιχεία

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της τέφρας των βιομαζών στα κύρια ανόργανα συστατικά, εκφρασμένα κατά τον τυπικό τρόπο υπό μορφή οξειδίων, μετά την διαδικασία της καύσης στους 550°C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση τέφρας δειγμάτων βιομάζας (550°C)%.

| Βιομάζα | Na ₂ O | MgO | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ |
|----------------------|-------------------|-----|------------------|------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Πυρηνόξυλο | 0,3 | 5,9 | 21,0 | 23,4 | BDL ^a | 0,01 | 1,9 | 3,3 | 8,3 | 9,7 |
| Στέμφυλα | 0,3 | 4,3 | 31,4 | 17,2 | 0,04 | 0,06 | 1,3 | 3,8 | 4,5 | 9,4 |
| Κληματίδες | 1,8 | 8,0 | 19,7 | 23,9 | 0,02 | 0,30 | 0,2 | 0,4 | 1,7 | 7,1 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 0,40 | 2,2 | 18,2 | 31,4 | 0,01 | 0,05 | 0,9 | 3,7 | 5,1 | 7,5 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 4,1 | 9,0 | 1,5 | 45,2 | 0,1 | BDL ^a | 0,3 | 2,8 | 2,7 | 31,3 |

^a BDL: Below Detection Limit (κάτω από το όριο ανίχνευσης).

Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών και του ποσοστού της τέφρας, υπολογίστηκε η συγκέντρωση ορισμένων θρεπτικών συστατικών στις τέφρες των μελετώμενων βιομαζών (Πίνακας 4.4).

Πίνακας 4.4: Περιεκτικότητα (g/kg) θρεπτικών συστατικών δειγμάτων βιομάζας (550°C).

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Na | Mg | K | Ca | Mn | Fe | P |
|----------------------|-------------------------------|------|------|------|-------|-----|------|------|
| Πυρηνόξυλο | 550 | 0,1 | 9,8 | 40,3 | 44,9 | 3,3 | 1,4 | 10,9 |
| Στέμφυλα | 550 | 1,2 | 6,2 | 92,6 | 36,7 | 1,6 | 1,5 | 12,2 |
| Κληματίδες | 550 | 1,4 | 5,9 | 18,0 | 17,2 | 0,1 | 1,4 | 3,7 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 550 | 0,3 | 1,7 | 17,4 | 23,8 | 0,8 | 0,3 | 3,9 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 550 | 21,2 | 40,2 | 9,6 | 218,9 | 1,2 | 21,2 | 95,4 |

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4 οι τέφρες των ξυλωδών δειγμάτων είναι εξαιρετικά πλούσιες σε ασβέστιο (Ca) και κάλιο (K), θρεπτικά συστατικά τα οποία απαντώνται σε λιπάσματα και βελτιωτικά εδαφών.¹⁴⁰ Οι υψηλές περιεκτικότητες Ca, δικαιολογούνται σε ξυλώδεις βιομάζες, καθότι είναι από τα κύρια δομικά στοιχεία τους.^{141,142} Το τρίτο στοιχείο-θρεπτικό συστατικό που είναι ο φώσφορος, περιέχεται σε χαμηλότερες, αλλά υπολογίσιμες και άξιες αναφοράς περιεκτικότητες.

Αναφορικά με την τέφρα των στέμφυλων, παρατηρούνται παραπλήσιες τιμές στα ανόργανα συστατικά τους με αυτές των ξυλωδών δειγμάτων. Εξαίρεση αποτελεί το σημαντικά υψηλότερο ποσοστό του εμπεριεχόμενου καλίου και η ελαφρώς χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο.

Σχετικά με τα ζωικά απόβλητα CF, βρέθηκε αξιοσημείωτη περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca) και φώσφορο (P), (συγκέντρωση CaO και P₂O₅ στην τέφρα της ίση με 45,2 και 31,3%, αντίστοιχα). Οι υψηλές αυτές τιμές οφείλονται στο γεγονός ότι τα οστά που συμπεριλαμβάνουν τα ζωικά απόβλητα, έχουν σαν κύριο συστατικό το ασβέστιο, το οποίο ενίοτε είναι συνδεδεμένο με φώσφορο. Αντίθετα, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις βρίσκονται τα αλκάλια και ειδικά το κάλιο (K), ή σχετικά χαμηλές, όπως το νάτριο και το πυρίτιο. Όλα τα προαναφερόμενα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με το εύρος των απαντώμενων στην βιβλιογραφία αναλύσεων τέφρας για το MBM και την προερχόμενη από τα ζώα βιομάζα.¹³⁵

Βαρέα μέταλλα

Πέρα από τις φυσικές ιδιότητες και την σύσταση της τέφρας των υλικών, στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των υλικών προσδιορίστηκε και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων-ιχνοστοιχείων. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στον Πίνακα 4.5:

Πίνακας 4.5: Περιεκτικότητα τέφρας σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα (mg/kg).

| Δείγμα | Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------------|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|
| | Cd | Cu | Zn | Ni | Pb | Cr | As | Co | Hg |
| Πυρηνόξυλο | BDL | 293 | 401 | 77 | BDL | 110 | BDL | 6,1 | BDL |
| Στέμφυλα | BDL | 1004 | 236 | 394 | 7,9 | 35,3 | BDL | BDL | BDL |
| Κληματίδες | BDL ^a | 158 | 1540 | 10,7 | 2,7 | 11,4 | BDL | 1,6 | BDL |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 7,2 | 302 | 336 | 21,6 | 3,1 | 15,9 | BDL | 7,0 | BDL |
| Ζωικά απόβλητα CF | BDL | 13,2 | 258 | 0,7 | 4,1 | 8,6 | BDL | 0,6 | BDL |

^aBDL: Below Detection Limit (κάτω από το όριο ανίχνευσης).

Πρέπει πάντως να επισημανθεί ότι τα δεδομένα του Πίνακα 4.5 αναφέρονται στην τέφρα που παρασκευάστηκε εργαστηριακά, η οποία διαφοροποιείται από τις ιπτάμενες τέφρες και τέφρες πυθμένα των μονάδων καύσης (Ωστόσο προσεγγίζει περισσότερο αυτή του πυθμένα).

Δεδομένων των αποτελεσμάτων του Πίνακα 4.5, όπως προέκυψαν από την εξέταση των τεφρών, παρατηρείται ότι οι τιμές των πολύ τοξικών στοιχείων Hg, As, Cd, είναι είτε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και κάτω από τα όρια που θέτει η ευρωπαϊκή Οδηγία 86/278 (Πίνακας 4.6), είτε κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα δείγματα.

Πίνακας 4.6: Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία (86/278/ΕΕ).

| Μέταλλο | Όριο (mg/kg) |
|---------|--------------------------|
| Cd | 20-40 |
| Cr | Cr(III): 500, Cr(VI): 10 |
| Cu | 1000-1750 |
| Hg | 16-25 |
| Ni | 300-400 |
| Pb | 750-1200 |
| Zn | 2500-4000 |

Σε σημαντικές περιεκτικότητες ανευρίσκεται ο χαλκός (Cu) και το νικέλιο (Ni) στα στέμφυλα, ενώ στην περίπτωση των κληματίδων το δείγμα είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένο σε ψευδάργυρο (Zn). Αναφορικά με τα ποσοστά του Μολύβδου (Pb), αυτά κρίνονται ιδιαίτερα χαμηλά και εντός των επιτρεπόμενων ορίων, όπως αυτά παρουσιάζονται παραπάνω. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων κυμαίνεται στο εύρος αυτής που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ^{54,143,144,145,146,147} για παρόμοιου είδους τεφρών βιομάζας.

Μάλιστα, τα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας που παρατίθενται στον Πίνακα 4.6, όπου και παρουσιάζονται τα επιτρεπόμενα όρια των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε ιλύ για χρήση στη γεωργία και άλλες περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, σύμφωνα με την κοινοτική Οδηγία 86/278/ΕΕ, η οποία έχει ενσωματωθεί στην ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 80568/4225/91).

Πρέπει να αναφερθεί πως η τιμή της συγκέντρωσης σε βαρέα μέταλλα δεν είναι αρκετή για να διασφαλίσει την καταλληλότητα της προς απόθεση τέφρας για περιβαλλοντικές χρήσεις. Περαιτέρω διερεύνηση απαιτείται για την βιοδιαθεσιμότητα/κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μέσω δοκιμών έκπλυσης. Ο αλκαλικός χαρακτήρας όλων των υπό εξέταση τεφρών αναμένεται να συμβάλλει θετικά στην ακινητοποίηση στοιχείων, όπως τα Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn,¹⁴⁰ ενώ παράλληλα ευνοείται η απελευθέρωση των οξυ-ανιονικών όπως τα As, Cr, Mo, Se.¹⁴⁸

4.2 Επίδραση Θερμοκρασίας και Χρόνου Παραμονής στην Απόδοση των Βιοεξανθρακωμάτων

Σε ότι έχει να κάνει με τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης, η επίδρασή του στην απόδοση βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενα από διάφορα δείγματα ήταν αμελητέα, καθώς δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις μεταξύ των 30 και 60 min.

Αυτό σημαίνει ότι είναι πολύ πιθανό οι αντιδράσεις της πυρόλυσης να ολοκληρώνονται μέσα στα πρώτα 30 min και κατ' επέκταση δεν απαιτείται πυρόλυση των δειγμάτων για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Η αμελητέα επίδραση του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές.^{59,74}

Σε αντίθεση με τον χρόνο παραμονής, η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του βιοεξανθρακώματος, είτε λόγω μεγαλύτερης πρωτογενούς αποσύνθεσης του αρχικού υλικού, είτε λόγω δευτερογενών αντιδράσεων του στερεού υπολείμματος της πυρόλυσης.¹⁴⁹ Η μεγαλύτερη μείωση στην απόδοση του εξανθρακώματος παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω καταστροφής της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Πρέπει να επισημανθεί ότι, η απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα υπολογίστηκε ως ο λόγος του βάρους του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του αρχικού δείγματος πριν από την πυρόλυση:

$$\text{Απόδοση(\%)} = \frac{w_2}{w_1} * 100 \quad (4.1)$$

όπου W_1 είναι το ξηρό βάρος του δείγματος πριν από την πυρόλυση και W_2 το βάρος του βιοεξανθρακώματος.

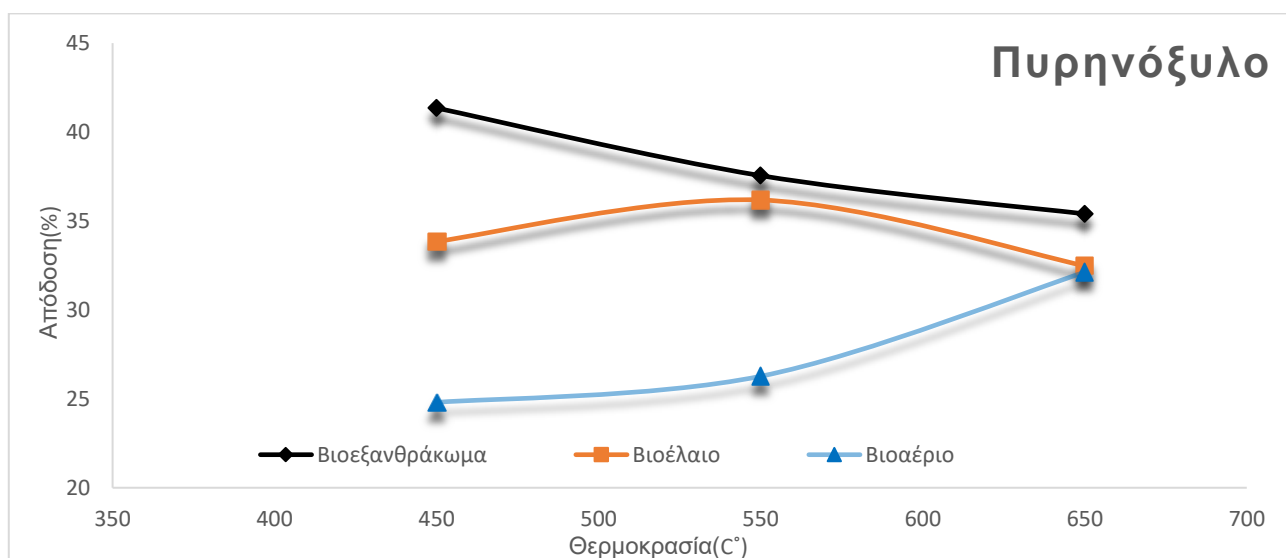
Πίνακας 4.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Εξανθράκωμα | Βιοέλαιο | Βιοαέριο |
|----------------------|-------------------------------|-------------|----------|----------|
| Πυρηνόξυλο | 450 | 41,4 | 33,8 | 24,8 |
| | 550 | 37,6 | 36,1 | 26,3 |
| | 650 | 35,4 | 32,5 | 32,1 |
| Στέμφυλα | 450 | 36,0 | 29,0 | 35,0 |
| | 550 | 34,3 | 31,0 | 34,7 |
| | 650 | 32,6 | 30,1 | 37,3 |
| Κληματίδες | 450 | 34,8 | 40,7 | 24,5 |
| | 550 | 32,7 | 39,6 | 27,7 |
| | 650 | 29,7 | 39,7 | 30,6 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 30,7 | 43,5 | 25,8 |
| | 550 | 28,1 | 44,0 | 27,9 |
| | 650 | 27,0 | 44,2 | 28,8 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 47,5 | 27,0 | 25,5 |
| | 550 | 46,3 | 32,1 | 21,6 |
| | 650 | 45,3 | 31,4 | 23,3 |

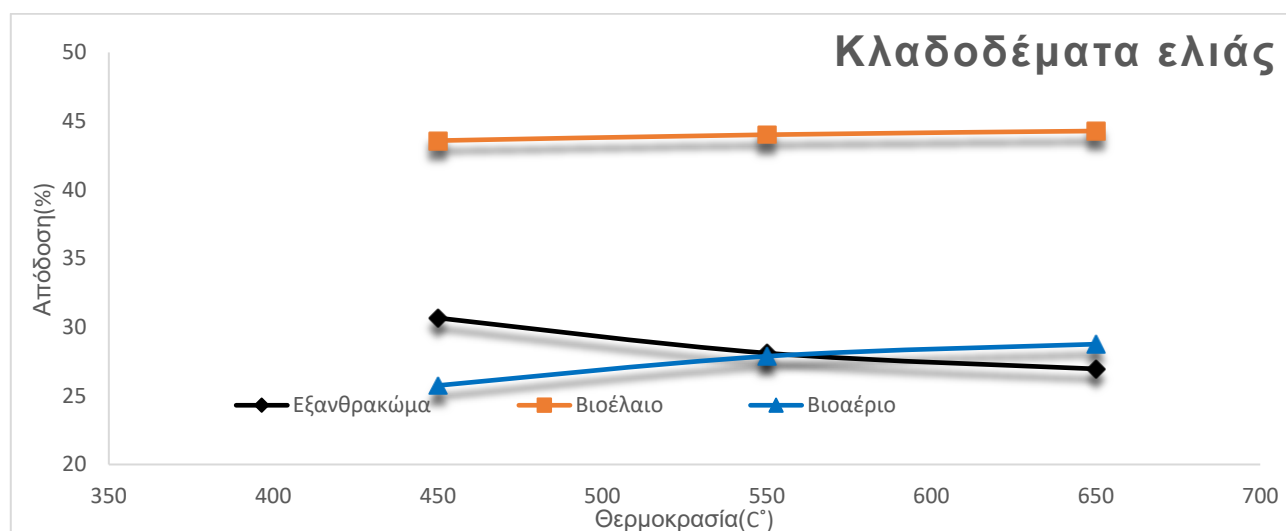
Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.7, για όλες τις κατηγορίες βιοεξανθρακωμάτων, όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της απόδοσης (σε ξηρή βάση με τέφρα) για χρόνο παραμονής 30 min, κυμαίνεται ποσοστιαία από 2,2%(για τα ζωικά απόβλητα CF, η απόδοση της πυρόλυσης ήταν 47,5% στους 450°C, ενώ μειώθηκε σε 45,3% όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 650°C, αντίστοιχα) έως 6% (για το πυρηνόξυλο, η απόδοση της πυρόλυσης ήταν 41,4% στους 450°C, ενώ μειώθηκε σε 35,4% όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 650°C, αντίστοιχα).

Η απελευθέρωση των πτητικών τα οποία προέκυψαν από την μετατροπή της στερεής οργανικής ύλης, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, είναι αυτή που εξηγεί τη μείωση της μάζας του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος.^{54,150,151,152,153} Συνεπώς, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης, αυξάνει το ποσοστό του βιοαερίου, με εξαίρεση το δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF, το οποίο δεν παρουσιάζει την συμπεριφορά αυτή (πιθανή σταθερότερη δομή οργανικής ύλης)

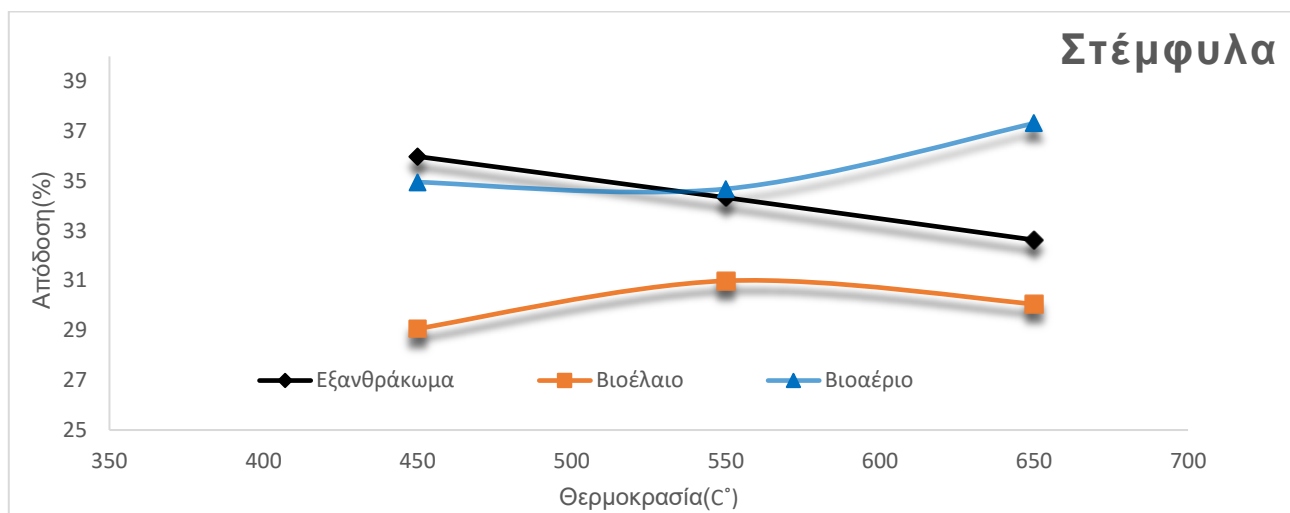
Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε βιοέλαιο, παρατηρείται ότι είναι υψηλή στην περίπτωση του δείγματος των κλαδοδεμάτων ελιάς και είναι πιθανόν το δείγμα αυτό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή βιοελαίου με τη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης. Ακόμα ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το ποσοστό απόδοσης σε βιοέλαιο στα δείγματα: κλαδοδέματα ελιάς, στέμφυλα και κληματίδες φαίνεται να είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας. Σε κάθε περίπτωση, οι μεγαλύτερες μειώσεις σε απόδοση εξανθρακώματος ως προς την αρχική τροφοδοσία, παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς μετά τους 600°C περίπου, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα σχεδόν σταθεροποιείται.



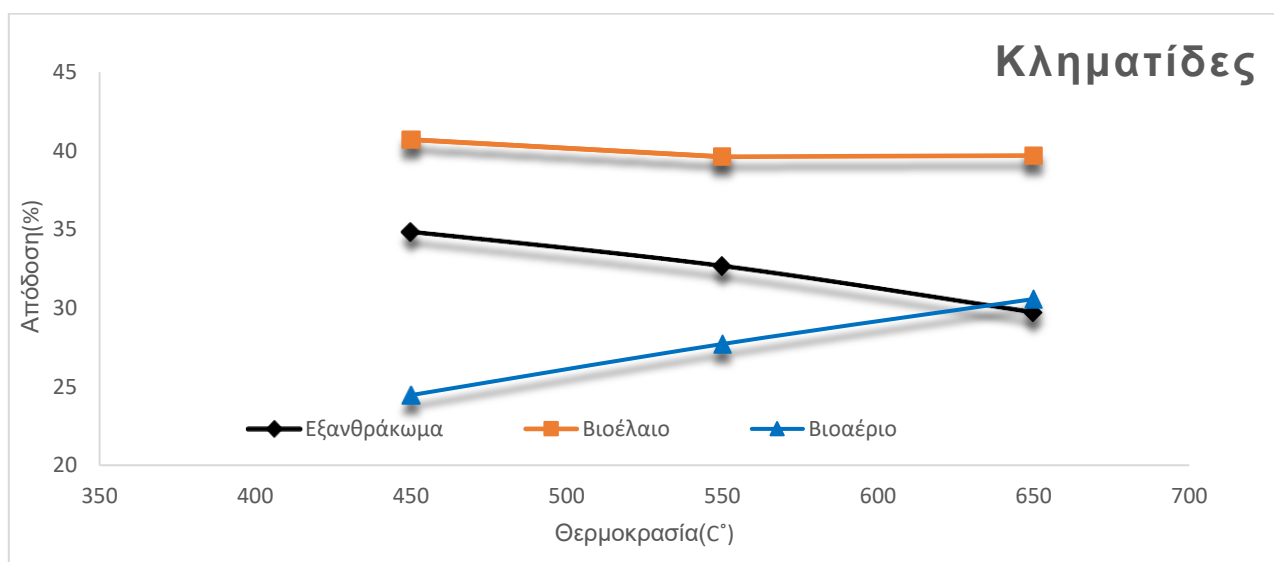
Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα πυρηνόξυλο.



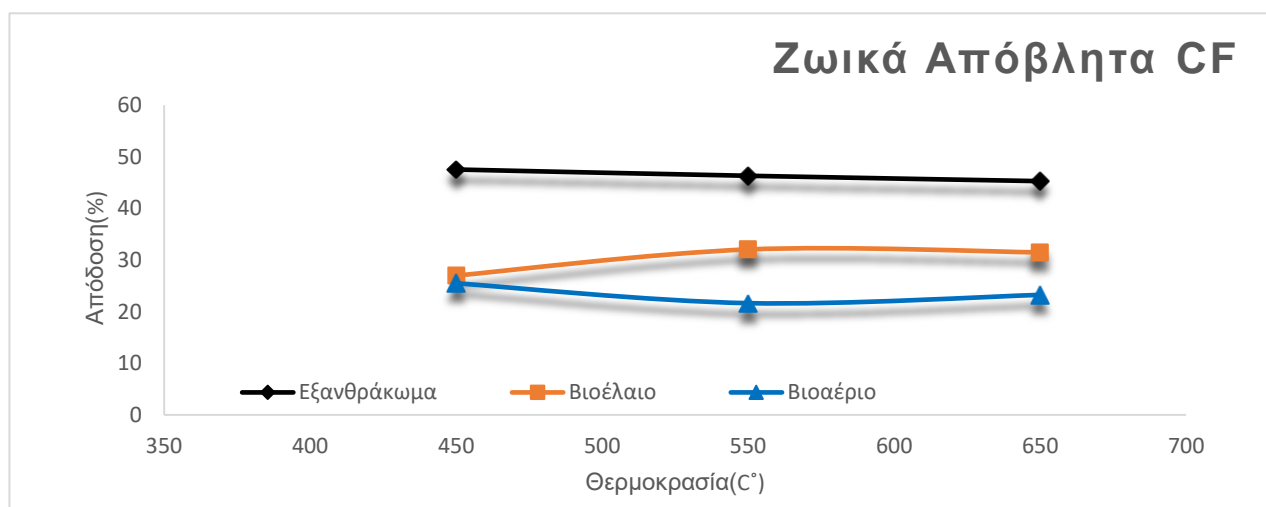
Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα κλαδοδέματα ελιάς.



Διάγραμμα 4.3: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα στέμφυλα.



Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα κληματίδες.



Διάγραμμα 4.5: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα ζωικά απόβλητα CF.

4.3. Χαρακτηρισμός Μη-τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων

4.3.1. Χημική σύσταση και ενεργειακό περιεχόμενο βιοεξανθρακωμάτων

Προσεγγιστική Ανάλυση

Πίνακας 4.8: Προσεγγιστική ανάλυση εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (% επί ξηρού).

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Τέφρα | Μόνιμος άνθρακας* |
|-------------------|-------------------------------|-------|-------------------|
| Πυρηνόξυλο | 450 | 25,3 | 74,7 |
| | 550 | 26,9 | 73,1 |
| | 650 | 27,5 | 72,5 |
| Στέμφυλα | 450 | 29,6 | 70,4 |
| | 550 | 30,1 | 69,9 |
| | 650 | 31,3 | 68,7 |
| Κληματίδες | 450 | 9,5 | 90,5 |
| | 550 | 10,8 | 89,2 |
| | 650 | 11,2 | 88,8 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 5,2 | 94,8 |
| | 550 | 5,5 | 94,5 |
| | 650 | 6,5 | 93,5 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 66,7 | 33,3 |
| | 550 | 69,2 | 30,8 |
| | 650 | 70,2 | 29,8 |

* Περιέχονται λίγα πτητικά

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.8 μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα αναφορικά με την προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων :

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πυρόλυσης αυξάνεται ολοένα και περισσότερο η έκλυση των πτητικών συστατικών, με αποτέλεσμα το βιοεξανθράκωμα να εμπλουτίζεται σε τέφρα και να

μειώνεται η περιεκτικότητα του μόνιμου άνθρακα σε αυτό (περιέχονται και λίγα πτητικά συστατικά ανάλογα με την θερμοκρασία πυρόλυσης). Η τέφρα, ως ποσοστό επί του αρχικού ξηρού εξανθρακώματος, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης για την παραγωγή του εξανθρακώματος. Το εξανθράκωμα εμπλουτίζεται σε τέφρα, λόγω της απώλειας των πτητικών συστατικών κατά την παραγωγή του, που είναι μεγαλύτερη από την απώλεια λόγω αποπτητικοποίησης ορισμένων ανόργανων συστατικών της τέφρας μέχρι τους 650°C όπου και έχουν ερευνηθεί τα εξανθρακώματα. Τα ζωικά απόβλητα CF εμφανίζουν ιδιαίτερος υψηλά ποσοστά τέφρας (66,7%-70,2%), σε αντίθεση με τις ξυλώδεις βιομάζες που όπως ήταν αναμενόμενο παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές (5,2%-27,5%). Τα στέμφυλα παρουσιάζουν μέτριες τιμές ποσοστών τέφρας (29,6%-31,3%). Από βιβλιογραφικά δεδομένα για ξυλώδης βιομάζες, το εύρος της τέφρας των εξανθρακωμάτων κυμαίνεται από 0,2% έως 13,7%, που είναι σε συμφωνία με τις τιμές της παρούσας μελέτης.^{60,73,154}

Αναφορικά με τον μόνιμο άνθρακα των εξανθρακωμάτων που παρήχθησαν μέσω πυρόλυσης, παρατηρείται μείωση στην τιμή του, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη τιμή μόνιμου άνθρακα παρατηρείται στο δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς (94,8-93,5), ενώ η χαμηλότερη για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες πυρόλυσης στο δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF (33,3-29,8). Βιβλιογραφικά, η εν λόγω τάση έχει αναφερθεί ότι ισχύει για διάφορα είδη βιομάζας, όπως ενεργειακές καλλιέργειες, ξυλώδη και αγροτικά παραπροϊόντα,^{73,156,157,158,159} αλλά και διάφορα ζωικά απόβλητα και λυματολάσπες για τα οποία η αποπτητικοποίηση των πρωτεϊνών, των λιπών και γενικά της ημικυτταρινικής ύλης φαίνεται να συμβάλλει στην τάση αυτή.^{48,65,154}

Από την άλλη, η πτητική ύλη του εξανθρακώματος, ως το βιοαποδομήσιμο κλάσμα, μπορεί να βελτιώσει άμεσα με την εφαρμογή του εξανθρακώματος στο έδαφος τον οργανικό του άνθρακα. Σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα η θετική επίδραση της πτητικής ύλης στη βελτίωση του εδάφους περιορίζεται σημαντικά. Αντίθετα, ο μόνιμος άνθρακας επιδρά θετικά στη σταθεροποίηση του άνθρακα και την ενίσχυση της οργανικής ύλης του εδάφους, λόγω της χημικής και βιολογικής (σε μικροβιακή αποδόμηση) ανθεκτικότητας, η οποία δύναται να διατηρείται ακόμα και για χιλιάδες χρόνια.⁶⁵

Στοιχειακή Ανάλυση και ΑΘΔ

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων (σε ξηρή βάση) για τον χαρακτηρισμό των εξανθρακωμάτων μέσω στοιχειακής ανάλυσης και μέτρηση ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9: Στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | C | H | N | S | O | ΑΘΔ (Mj/kg) | Τέφρα |
|----------------------|-------------------------------|------|-----|------|------|------|----------------|-------|
| Πυρηνόξυλο | 450 | 61,5 | 3,2 | 2,1 | 0,25 | 7,7 | 22,1 | 25,3 |
| | 550 | 61,6 | 2,3 | 1,9 | 0,30 | 7,0 | 21,5 | 26,9 |
| | 650 | 61,9 | 1,4 | 1,4 | 0,30 | 7,5 | 21,0 | 27,5 |
| Στέμφυλα | 450 | 54,2 | 2,5 | 3,3 | 0,3 | 10,1 | 19,4 | 29,6 |
| | 550 | 56,5 | 1,8 | 3,1 | 0,4 | 8,1 | 19,6 | 30,1 |
| | 650 | 57,6 | 1,2 | 2,9 | 0,4 | 6,6 | 19,5 | 31,3 |
| Κληματίδες | 450 | 69,7 | 3,2 | 1,7 | 0,07 | 15,9 | 24,5 | 9,5 |
| | 550 | 72,6 | 2,4 | 1,4 | 0,07 | 12,7 | 24,9 | 10,8 |
| | 650 | 75,5 | 1,5 | 1,4 | 0,08 | 10,3 | 25,2 | 11,2 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 74,7 | 3,2 | 0,89 | 0,01 | 16,0 | 26,0 | 5,2 |
| | 550 | 80,0 | 2,6 | 0,80 | 0,02 | 11,1 | 27,3 | 5,5 |
| | 650 | 80,3 | 1,5 | 0,60 | 0,03 | 11,1 | 26,6 | 6,5 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 24,0 | 1,3 | 2,9 | 0,4 | 4,7 | 8,6 | 66,7 |
| | 550 | 21,1 | 0,9 | 2,6 | 0,5 | 5,7 | 7,7 | 69,2 |
| | 650 | 19,1 | 0,7 | 2,5 | 0,5 | 7,0 | 7,4 | 70,2 |

Όσον αφορά την στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων επί ξηρού (Πίνακας 4.9), μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί η θετική συνεισφορά των ποσοστών του άνθρακα, του υδρογόνου και του οξυγόνου στην τιμή της ΑΘΔ. Στον αντίποδα, το υψηλό ποσοστό περιεχόμενης τέφρας έχει αρνητική επίδραση, ελαττώνοντας την θερμογόνο δύναμη του υλικού (π.χ. ζωικά απόβλητα CF).

Πίνακας 4.10: Στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | C | H | N | S | O | Μοριακός λόγος | | | |
|----------------------|-------------------------------|------|-----|-----|------|------|----------------|-------|---------|-------------|
| | | | | | | | H/C | O/C | (N+O)/C | AΘΔ (MJ/kg) |
| Πυρηνόξυλο | 450 | 82,3 | 4,3 | 2,1 | 0,33 | 10,3 | 0,627 | 0,093 | 0,115 | 29,6 |
| | 550 | 84,3 | 3,1 | 2,6 | 0,40 | 9,6 | 0,441 | 0,085 | 0,112 | 29,4 |
| | 650 | 85,4 | 1,9 | 1,9 | 0,41 | 10,3 | 0,267 | 0,090 | 0,110 | 29,0 |
| Στέμφυλα | 450 | 80,0 | 3,6 | 4,7 | 0,43 | 14,3 | 0,540 | 0,133 | 0,184 | 27,6 |
| | 550 | 80,8 | 2,6 | 4,4 | 0,57 | 11,6 | 0,386 | 0,123 | 0,169 | 28,0 |
| | 650 | 83,8 | 1,7 | 4,2 | 0,58 | 9,6 | 0,244 | 0,086 | 0,129 | 28,4 |
| Κληματίδες | 450 | 77,0 | 3,5 | 1,9 | 0,08 | 17,6 | 0,545 | 0,171 | 0,193 | 27,1 |
| | 550 | 81,4 | 2,7 | 1,6 | 0,08 | 14,2 | 0,398 | 0,131 | 0,147 | 27,9 |
| | 650 | 85,0 | 1,7 | 1,6 | 0,09 | 11,6 | 0,240 | 0,099 | 0,114 | 28,4 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 78,8 | 3,4 | 0,9 | 0,01 | 16,9 | 0,518 | 0,161 | 0,170 | 27,4 |
| | 550 | 84,7 | 2,8 | 0,8 | 0,02 | 11,7 | 0,397 | 0,103 | 0,112 | 28,9 |
| | 650 | 85,9 | 1,6 | 0,6 | 0,03 | 11,9 | 0,223 | 0,103 | 0,109 | 28,4 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 72,1 | 3,9 | 8,7 | 1,20 | 14,1 | 0,649 | 0,146 | 0,250 | 25,8 |
| | 550 | 68,5 | 2,9 | 8,4 | 1,62 | 18,5 | 0,508 | 0,203 | 0,308 | 25,0 |
| | 650 | 64,1 | 2,3 | 8,4 | 1,67 | 23,5 | 0,431 | 0,275 | 0,388 | 24,8 |

Στον Πίνακα 4.10 καταγράφονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης σε ξηρή βάση άνευ τέφρας και οι ατομικές τους αναλογίες.

Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε C, H, N, O και S και η τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης στο Πίνακα 4.10 αναφέρονται σε ποσοστά επί ξηρού άνευ τέφρας, και είναι αυξημένες σε σχέση με τις τιμές του Πίνακα 4.9, που αναφέρονται σε ποσοστά επί ξηρού.

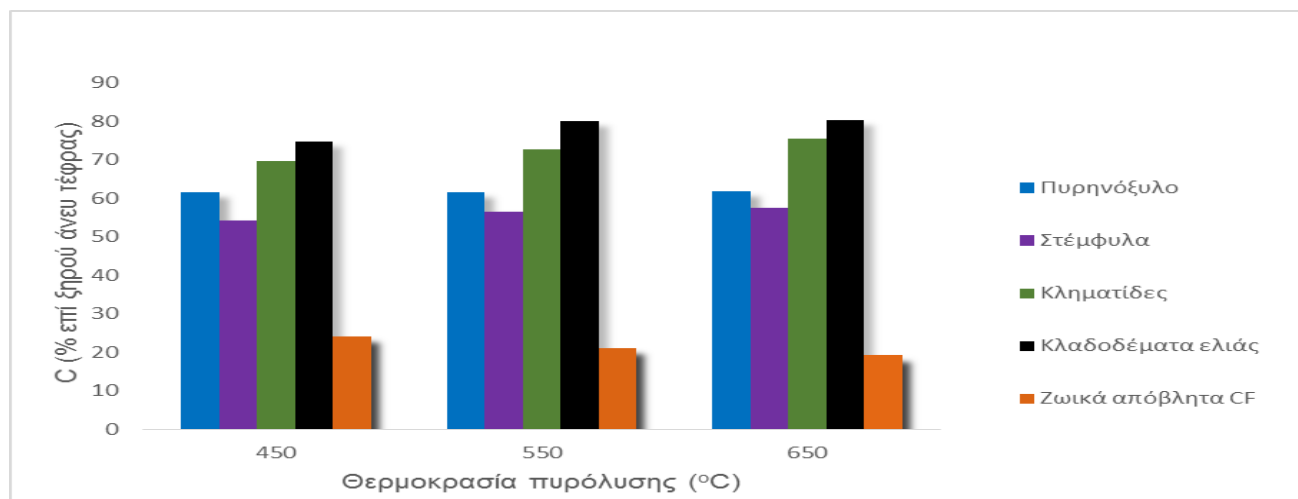
ΑΘΔ

Η μελέτη των εξανθρακωμάτων ως προς την θερμογόνο δύναμη τους, μετρημένη στο οργανικό μέρος των εξανθρακωμάτων αυξάνει, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη (άνευ τέφρας) της βιομάζας από την οποία προέρχεται το εκάστοτε εξανθράκωμα, για όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Η εν λόγω αύξηση της θερμογόνου δύναμης με την θερμοκρασία πυρόλυσης έως τους 550°C, για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα, αποδίδεται κυρίως στην απώλεια των ελαφρύτερων, με χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα συστατικών.⁴⁸ Είναι γνωστό άλλωστε ότι, για λιγνοκυτταρικά υλικά η ημικυτταρίνη και η κυτταρίνη αποδομούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από την λιγνίνη.¹⁵⁹ Σε ορισμένα εξανθρακώματα, η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί περαιτέρω αναμόρφωση της ανθρακικής δομής με απώλεια υδρογόνου,⁴⁸ με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμογόνου δύναμης (καθώς αυτή συναρτάται από το άθροισμα C+H).¹⁶⁰

Η ΑΘΔ του παραγμένου εξανθρακώματος είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της αρχικής βιομάζας μόνο για τα ξυλώδη δείγματα των κλαδοδεμάτων ελιάς, του πυρηνόξυλου και των κληματίδων, είναι περίπου στα ίδια επίπεδα για τα στέμφυλα, ενώ είναι σημαντικά χαμηλότερη για τα ζωικά απόβλητα CF. Η διαφοροποίηση αυτή στις παρατηρούμενες τιμές της θερμογόνου δύναμης μετά την πυρόλυση, αλλά και στην τάση μεταβολής της ΑΘΔ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, οφείλεται στην περιεκτικότητα σε τέφρα και πτητικά και στην συνεπακόλουθη επίδραση της συγκέντρωσης ανόργανων συστατικών που μειώνουν την ΑΘΔ κατά την αποπτητικοποίηση. Οι τιμές πάντως της ΑΘΔ για τα εξανθρακώματα από τα ξυλώδη δείγματα είναι ικανοποιητικά υψηλές για την χρήση των τελευταίων ως καύσιμα.

Αντίθετα, για την χρήση των εξανθρακωμάτων από τα ζωικά απόβλητα CF ως καύσιμα θα πρέπει, πέραν των χαμηλών τιμών της ΑΘΔ, να αντιμετωπιστεί η πρόκληση των υψηλότερων περιεκτικοτήτων σε τέφρα, γεγονός που τα καθιστά πιο δύσκολα διαχειρίσιμα από τεχνικής απόψεως, λόγω φαινομένων επικαθίσεων και επισκωριάσεων. Περαιτέρω εξέταση απαιτείται αναφορικά με την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αφαίρεσης των ανόργανων από τα εν λόγω εξανθρακώματα ή τα αρχικά δείγματα. Η απομάκρυνση των αλκαλίων και του θείου είναι εφικτή για τέτοιου είδους αρχικές βιομάζες, μέσω της θερμικής εκχύλισης με νερό. Ειδικά για ξυλώδεις βιομάζες, των οποίων η αφαίρεση της τέφρας στο σύνολο της (και όχι μόνο στα αλκάλια) μέσω θερμικής εκχύλισης με νερό αποδεικνύεται πολύ αποτελεσματική.¹⁶² Άμεσα εξαρτώμενα με την στοιχειακή ανάλυση της οργανικής ύλης του βιοεξανθρακώματος, φαίνονται να είναι τόσο το είδος της προερχόμενης βιομάζας, όσο και η θερμοκρασία πυρόλυσης. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας πυρόλυσης, παρατηρείται απώλεια στα ποσοστά του H, N και του O, ενώ αντίθετα η περιεκτικότητα του οργανικού στοιχειακού άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα αυξάνεται βαθμιαία (ανθρακοποίηση/ενανθράκωση). Σε ότι αφορά την περιεκτικότητα του S των δειγμάτων, αυτή παραμένει σταθερή (Πίνακας 4.9) με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Σε όλα τα υπό μελέτη δείγματα η περιεκτικότητα του θείου διατηρείται στα ίδια επίπεδα, ή μειώνεται ελαφρά σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των αρχικών βιομαζών (βλ.πίνακα 4.2). Η μη μεταβολή της περιεκτικότητας του, δηλώνει ότι ευρίσκεται σε ανόργανη μορφή στην τέφρα των εξανθρακωμάτων. Το γεγονός αυτό ενισχύει το ενδεχόμενο επικείμενης χρήσης του εξανθρακώματος ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας, λόγω του περιορισμού της τάσης των εκπομπών ρύπων που συνδέονται με το θείο, όπως έχει προαναφερθεί. Αναφορικά με την μεταβολή της ΑΘΔ επί ξηρού των δειγμάτων, είναι αποτέλεσμα της μεταβολής κυρίως του στοιχειακού C (Διάγραμμα 4.6) με τη θερμοκρασία.

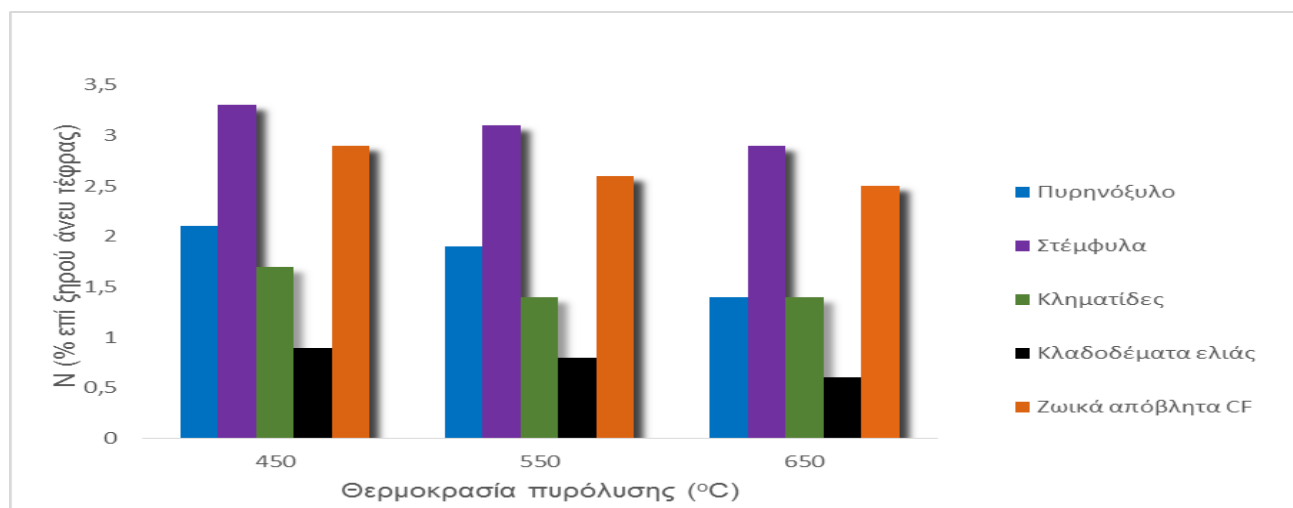


Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του C (% επί ξηρού) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.

Η αυξητική τάση του άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης (μετρημένη σε ξηρή βάση άνευ τέφρας, δηλαδή στο οργανικό τμήμα του εξανθρακώματος), που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα δείγματα (εξαίρεση αποτελεί το δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF), είναι πιθανόν να οφείλεται σε δευτερεύουσες αντιδράσεις κατά την πυρόλυση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου γίνεται σχάση δεσμών C-O και C-H και ενδεχομένως αύξηση της αρωματικότητας των εξανθρακωμάτων.⁶⁵ Ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά περιεχόμενου άνθρακα (>85% για το δείγμα πυρηνόξυλο στους 650°C) παρατηρούνται στα προερχόμενα από τις ξυλώδεις βιομάζες εξανθρακώματα (Πίνακας 4.10). Η βαθμιαία ανθρακοποίηση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ισχύει και για τις περιεκτικότητες άνθρακα στο συνολικό εξανθράκωμα (συμπεριλαμβανόμενης της τέφρας) και έχει διαπιστωθεί βιβλιογραφικά ότι είναι σύνηθες φαινόμενο για τα περισσότερα είδη εξανθρακωμάτων από βιομάζα.^{73,160,162,163}

Σε μη ξυλώδη εξανθρακώματα (ζωικά απόβλητα CF) παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά με την περιεκτικότητα του άνθρακα να παρουσιάζει προοδευτική μείωση, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης. Η ελάττωση της περιεκτικότητας άνθρακα (συνολικό εξανθράκωμα) σχετίζεται με αυξημένη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης τάση αποπτητικοποίησης του άνθρακα στα εν λόγω δείγματα, που δεν αντισταθμίζεται από την αποπτητικοποίηση των άλλων βασικών στοιχείων.⁶⁰ Πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών έχει αναφερθεί στην μείωση της περιεκτικότητας άνθρακα (μετρημένη στο σύνολο του εξανθρακώματος) σε μη ξυλώδη εξανθρακώματα (λυματολάσπες,^{54,60,61,144} διάφορες κοπριές

ζώων,^{48,154,164} κ.α.). Στον αντίποδα, μικρό εύρος μελετών υπάρχει σχετικά με την στοιχειακή ανάλυση εξανθρακωμάτων προερχόμενων από ζωικά απόβλητα τύπου "meat and bone meal". Εκτός από τα ζωικά απόβλητα CF, όλα τα δείγματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (54,2-80,3%), με τα αντίστοιχα επίπεδα του στοιχειακού υδρογόνου να είναι χαμηλά. Η τιμή αυτή της περιεκτικότητας του άνθρακα, συγκρινόμενη με τη βιβλιογραφία είναι αρκετά υψηλότερη.^{54,60,61,159}

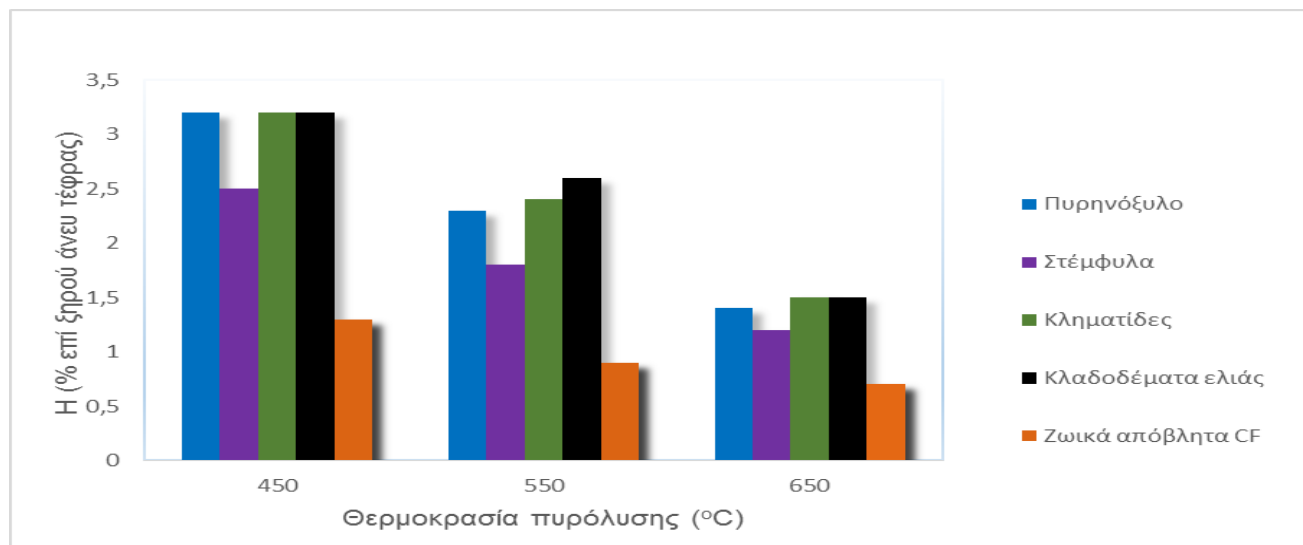


Διάγραμμα 4.7: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του N (% επί ξηρού) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.

Τα επίπεδα του ποσοστού συμμετοχής του οργανικού στοιχειακού αζώτου στο παραγόμενο βιοεξανθράκωμα ακολουθούν μία εμφανή πτωτική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μέρος του αζώτου ανήκει στα πτητικά συστατικά, η συγκέντρωση των οποίων συνεχώς μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης (Διάγραμμα 4.7) και έχει καταγραφεί βιβλιογραφικά για διάφορα είδη βιομάζας, όπως λυματολάσπες^{54,65} κοπριές ζώων^{48,154}, καθώς και σε αρκετά ξυλώδη και αρωματικά παραπροϊόντα.¹⁶³

Σε κάθε περίπτωση, για την περίπτωση ενεργειακής αξιοποίησης, λαμβάνοντας υπόψη τις εκπομπές NO_x που οφείλονται στην περιεκτικότητα του αζώτου, τα παραγόμενα εξανθρακώματα από υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης κρίνονται περισσότερο κατάλληλα. Το εμπεριεχόμενο άζωτο αποτελεί ένα από τα κυριότερα θρεπτικά συστατικά των λιπασμάτων και, σχετικά με αυτό, το μεγάλο μειονέκτημα της χρήσης των τεφρών, σε αντίθεση με των εξανθρακωμάτων, για εφαρμογές εδάφους, είναι η απουσία του στοιχείου αυτού. Βιβλιογραφικές μελέτες καταδεικνύουν την καταλληλότητα χρήσης εξανθρακωμάτων πλούσιων σε περιεκτικότητα αζώτου για την χρήση τους ως παράγοντες λίπανσης (π.χ. λυματολάσπες).^{54,65} Στις παραπάνω μελέτες έχει καταγραφεί η πτωτική τάση του N σε συνάρτηση με την θερμοκρασία πυρόλυσης. Η προκύπτουσα τάση, που έχει άμεση συσχέτιση με την σταδιακά αυξανόμενη αποπτητικοποίηση, καθιστά τα εξανθρακώματα που έχουν παραχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες καταλληλότερα για χρήσεις λίπανσης. Η συγκέντρωση αζώτου στο εξανθράκωμα καταγράφει σημαντική μείωση σε σχέση με αυτήν στην αρχική βιομάζα για την περίπτωση των ζωικών αποβλήτων CF, σχετική σταθερότητα στο πυρηνόξυλο, ενώ αντίθετα παρατηρείται αντίστοιχη μικρή αύξηση για τα υπόλοιπα υπό εξέταση δείγματα. Εν γένει, η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε στοιχειακό άζωτο κυμαίνεται σε σχετικά υψηλά επίπεδα (στέμφυλα, ζωικά απόβλητα CF), με εξαίρεση το δείγμα

κλαδοδέματα ελιάς. Σε αντίστοιχα δείγματα άλλων μελετών, το στοιχειακό N κυμαίνεται από 0,6% έως 12,2% που είναι σε συμφωνία με τα παρόντα αποτελέσματα.^{54,60,61,144,159,160,165}



Διάγραμμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του H (% επί ξηρού) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.

Σε ότι αφορά στην σημαντική ελάττωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο (Διάγραμμα 4.4) και οξυγόνο που παρατηρείται σε όλα τα υπό εξέταση εξανθρακώματα, αυτή αποδίδεται στην σχάση των ασθενέστερων δεσμών της δομής του εξανθρακώματος με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης,¹⁵⁰ όπως επίσης και στην αύξηση των εκλυόμενων πτητικών συστατικών που περιέχουν αυτά τα στοιχεία στην δομή τους. Αναλύσεις FTIR επιβεβαιώνουν τα συγκεκριμένα γεγονότα, δείχνοντας την ελάττωση της έντασης των δεσμών των ασθενέστερων λειτουργικών ομάδων CH₃, των οργανικών- NH, -OH, κ.α. με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η ένταση των ισχυρότερων δεσμών C-H αυξάνει, παρουσιάζοντας πιθανή σταθεροποίηση αρωματικών και ετεροαρωματικών ενώσεων.⁵⁴

Οι ατομικές αναλογίες H/C, O/C, και (N+O)/C παρουσιάζουν, λιγότερο ή περισσότερο, πτωτική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης για όλα τα δείγματα. Εκτός από την προαναφερόμενη τάση ανθρακοποίησης, έχει διαπιστωθεί από ερευνητές ότι:^{60,65,164}

- Οι αναλογίες H/C και O/C σχετίζονται με την αρωματικότητα αντιστρόφως, συνεπώς η πτωτική τάση υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αρωματικότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η αύξηση της αρωματικότητας των εξανθρακωμάτων συμβάλλει στην αντίστασή τους σε μικροβιακή αποδόμηση κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος, ενισχύοντας το χρόνο ημιζωής τους και καθιστώντας τα καταλληλότερα για δέσμευση του άνθρακα. Σύμφωνα με την εκτίμηση των Baldock και Smerick,¹⁶⁶ και την θεώρησή τους αναφορικά με την ποιοτική κλάση του εξανθρακώματος από απόψεως σταθερότητας λόγω υψηλής ανθρακοποίησης διέπεται από την αναλογία O/C (Πρέπει οι τιμές να είναι μεταξύ 0,32 και 0,72 με αποτέλεσμα να έχουν χρόνο ημιζωής μεταξύ 500 και 100 ετών, αντίστοιχα). Σύμφωνα με τους,¹⁶⁷ οι τιμές στα όρια των αναλογιών H/C και O/C πρέπει να είναι χαμηλότερες από 0,6 και 0,4 αντίστοιχα. Στην παρούσα διατριβή οι τιμές για όλα τα υπό εξέταση δείγματα είναι χαμηλότερες από τις προαναφερθείσες τιμές (Πίνακας 4.10).

- Η αναλογία (N+O)/C αποτελεί ένα δείκτη για την πολικότητα των εξανθρακωμάτων, σχετιζόμενο ευθέως με αυτήν και κατ' επέκταση αντιστρόφως με την ιδιότητα της υδροφοβίας. Ως εκ τούτου, τα παραγμένα σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξανθρακώματα είναι πιο υδροφοβικά και άρα καταλληλότερα για ρόφηση οργανικών μη πολικών ρυπαντών.¹⁶³ Η πτωτική τάση των λόγων H/C, O/C, συνεπάγεται μετατόπιση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης των συντεταγμένων (O/C, H/C) προς τα κάτω και αριστερά στο διάγραμμα Van krevelen. Στερεά καύσιμα με χαμηλότερη αναλογία H/C, O/C έχει διαπιστωθεί ότι συμπεριφέρονται καλύτερα κατά την καύση με λιγότερο καπνό, υδρατμούς και ενεργειακές απώλειες, έτσι μπορούν να θεωρηθούν ποιοτικά ανώτερα για την επικείμενη ενεργειακή αξιοποίηση τους.¹⁶⁸

4.3.2. Ειδική Επιφάνεια/Πορώδες/pH/Ηλεκτρική αγωγιμότητα βιοεξανθρακωμάτων

Πίνακας 4.11: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιοεξανθρακωμάτων.

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Ειδική επιφάνεια (m ² /g) | Ολικός όγκος πόρων x10 ² (cm ³ /g) | Μέση διάμετρος πόρων (Å) | pH | Ειδική αγωγιμότητα (mS/cm) |
|----------------------|----------------------------------|--|--|-----------------------------------|------|----------------------------------|
| Πυρηνόξυλο | 450 | 0,9 | 0,08 | 36,45 | 10,2 | 10,82 |
| | 550 | 1,8 | 0,25 | 52,38 | 10,3 | 11,67 |
| | 650 | 2,3 | 0,38 | 64,69 | 10,3 | 12,43 |
| Στέμφυλα | 450 | 0,4 | 0,03 | 32,15 | 9,6 | 16,16 |
| | 550 | 0,9 | 0,12 | 45,28 | 9,7 | 15,33 |
| | 650 | 1,4 | 0,26 | 73,41 | 9,8 | 18,23 |
| Κληματίδες | 450 | 2,0 | 0,26 | 51,03 | 9,4 | 1,52 |
| | 550 | 6,7 | 0,75 | 43,10 | 9,5 | 2,04 |
| | 650 | 13,8 | 1,18 | 34,22 | 9,6 | 2,25 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 2,6 | 0,17 | 65,47 | 7,9 | 0,35 |
| | 550 | 2,8 | 0,19 | 64,21 | 8,1 | 0,42 |
| | 650 | 35,0 | 3,06 | 34,96 | 9,4 | 0,67 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 23,5 | 3,09 | 52,77 | 9,2 | 5,26 |
| | 550 | 48,2 | 4,65 | 38,59 | 9,4 | 5,28 |
| | 650 | 39,6 | 4,06 | 41,06 | 9,7 | 4,83 |

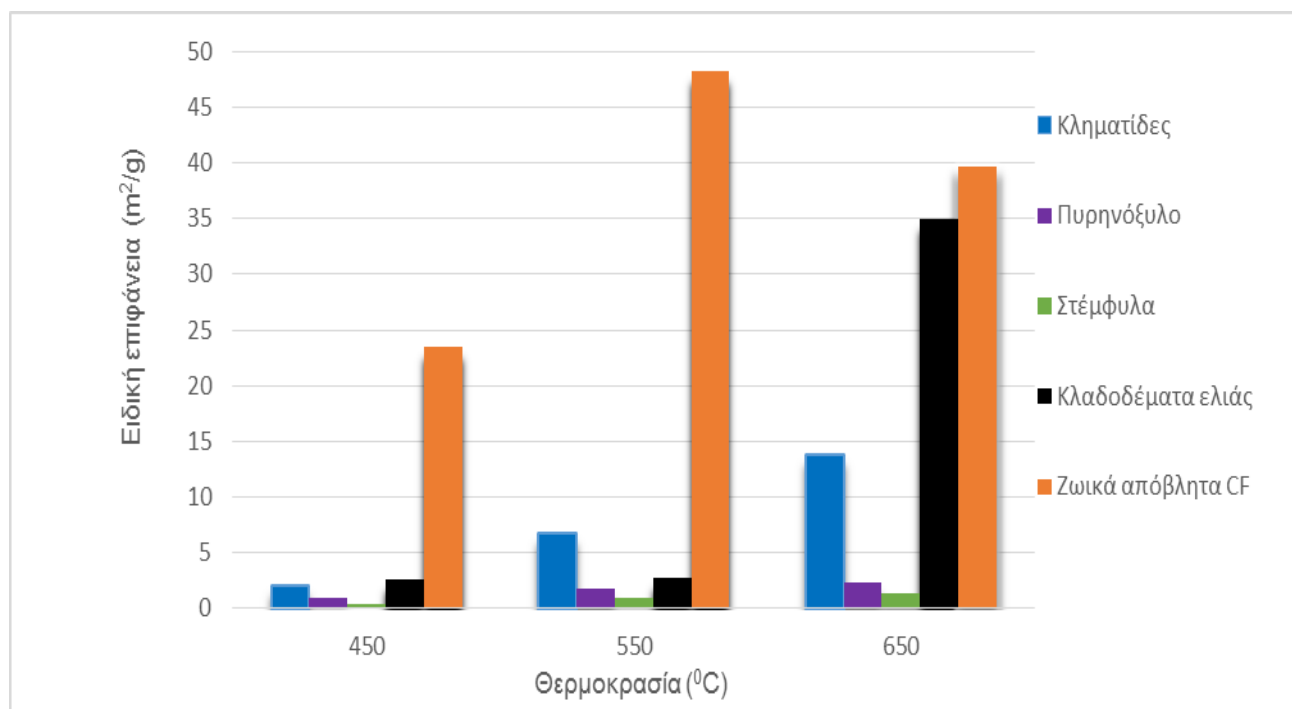
Από την μελέτη των παραπάνω παραμέτρων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Ειδική επιφάνεια

Μελετώντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων, μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων είναι γενικά μικρή για τα προερχόμενα από ξυλώδεις βιομάζες εξανθρακώματα, και κυμαίνεται από 0,4 έως 35 m²/g. Στα ζωικά απόβλητα CF παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές (23,5-48,2 m²/g) για το θερμοκρασιακό εύρος 450°C-650°C (Πίνακας 4.11).

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πυρόλυσης παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας (Διάγραμμα 4.5) των εξανθρακωμάτων και ταυτόχρονη αύξηση του όγκου των μικροπόρων με τη θερμική διεργασία. Οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία συνάδουν με τις αντίστοιχες των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων της παρούσας διατριβής.^{60,61,65,143,163,169}

Ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί, ότι οι χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν τα εξανθρακώματα, δεν συνεπάγονται στον αποκλεισμό της πιθανότητας χρήσης τους ως προσροφητικά υλικά για εφαρμογές απορρύπανσης από οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Άλλωστε, η βελτίωση της τιμής της ειδικής επιφάνειας των εξανθρακωμάτων είναι εφικτή, μέσω ενεργοποίησης (χημικής ή φυσικής),¹⁶⁸ όπως έχει προαναφερθεί. Επίσης, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που είναι καθοριστικοί για την προσρόφηση διαφόρων ρύπων ενός εξανθρακώματος, όπως αναφέρονται από άλλους ερευνητές, (π.χ. Το περιεχόμενο οξυγονούχων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, όπως αυτό εκφράζεται από την αναλογία O/C,^{170,172} παίζει σημαντικό ρόλο).



Διάγραμμα 4.9: Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους.

Μέγεθος πόρων

Σε όλα τα υπό εξέταση εξανθρακώματα, η εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας από τη θερμοκρασία πυρόλυσης ακολουθεί την ίδια τάση με αυτή του όγκου των μικροπόρων. Το γεγονός αυτό έχει επισημανθεί και από άλλους ερευνητές για διάφορα εξανθρακώματα.^{104,172}

Έχει επίσης επιβεβαιωθεί ότι κατά την ατμοσφαιρική πυρόλυση σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, τα παραγόμενα εξανθρακώματα χαρακτηρίζονται από μικροπορώδη δομή σε αντίθεση με αυτά από τους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, που αποτελούνται από μακροπόρους.¹⁷³ Η αύξηση του όγκου των μικροπόρων με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης συνδέεται με την απομάκρυνση της πτητικής ύλης, τη δημιουργία ρωγμών στο υλικό και την δημιουργία μικροπόρων και μεσοπόρων που οδηγούν στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας.^{73,104} Η μέση διάμετρος των πόρων δηλώνει την παρουσία μεσοπόρων στα βιοεξανθρακώματα.¹⁷⁴

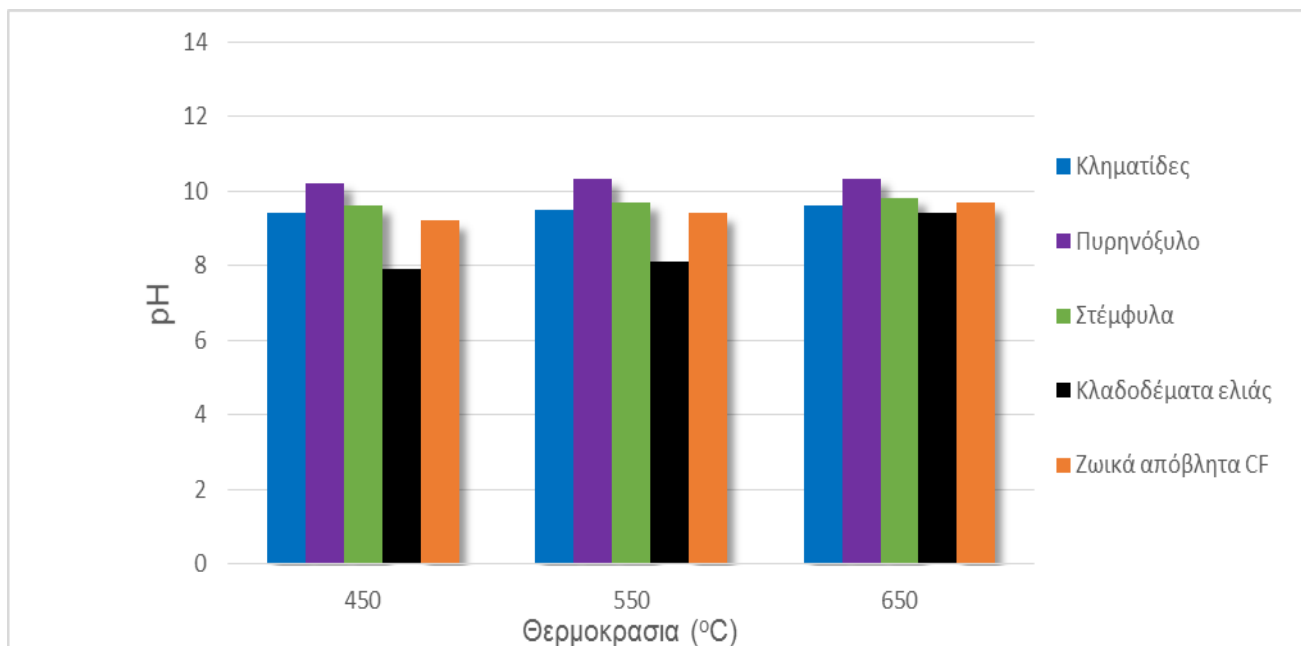
Εν αντιθέσει με τα παραπάνω, για το δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF, παρατηρείται αντιστροφή της τάσης στη θερμοκρασία 650°C έναντι της θερμοκρασίας 550°C, παρουσιάζοντας χαμηλότερη ειδική επιφάνεια και μείωση του όγκου των μικροπόρων. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται είτε σε τήξη και ακόλουθη έκλυση αερίων στους 650°C, η οποία προκάλεσε εκπλάτυνση των πόρων ή συνένωση γειτονικών πόρων με αποτέλεσμα την μεγέθυνση τους,⁶¹ είτε σε πυροσυσσωμάτωση⁶⁰ με αποτέλεσμα μπλοκάρισμα/φράξιμο των πόρων για την εισαγωγή του αερίου προσρόφησης.^{73,175}

Ακόμα είναι πιθανό τα πολύ υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε τέφρα που παρουσιάζει το εν λόγω δείγμα να δρα ανασταλτικά στην αύξηση του ολικού όγκου των πόρων, λόγω φραγής τους ή πλήρωσης τους από τα ανόργανα συστατικά.⁶⁰

pH

Όσον αφορά το pH όλων των δειγμάτων, αυτό είναι βασικό, και αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας πυρόλυσης (Διάγραμμα 4.6), γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται στην αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα και στον διαχωρισμό αλκαλικών αλάτων από την οργανική φάση του υλικού.^{93,176,177} Αυτό εξηγείται μερικώς από το γεγονός ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, η αποδόμηση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης προκαλεί την παραγωγή οργανικών οξέων και φαινολικών ουσιών στην επιφάνεια των εξανθρακωμάτων, οι οποίες μειώνουν το pH τους. Από την άλλη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες και λόγω της αφυδρογόνωσης που λαμβάνει χώρα, παρατηρείται απομάκρυνση των όξινων επιφανειακών ομάδων αυτών, λόγω αντιδράσεων συμπύκνωσης και πολυμερισμού κατά την πυρόλυση με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση του pH.^{60,61}

Η τιμή του pH των βιοεξανθρακωμάτων είναι καθοριστικής σημασίας για την επικείμενη χρήση τους τόσο ως ενισχυτικά λιπασμάτων, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα των τοξικών θρεπτικών στοιχείων του εδάφους, τη φυσική διάσπαση των κυττάρων των ριζών, και τη βιολογική δραστηριότητα, όσο και στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα εδάφη των οποίων η συγκέντρωση των κolloειδών εξαρτάται από το pH.¹ Επιπρόσθετα, οι υψηλές τιμές pH δύνανται να ευνοήσουν την μείωση της τοξικότητας, μέσω την παρεμπόδισης της εκχύλισης των τοξικών μετάλλων στα εδάφη.¹⁷⁶



Διάγραμμα 4.10: pH εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους.

Τη μεγαλύτερη αύξηση του pH παρουσίασε το δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς (7,9-9,4), ενώ την μέγιστη τιμή παρουσίασε το δείγμα πυρηνόξυλο (10,3). Οι τιμές του pH συμφωνούν με τα αποτελέσματα για διάφορα δείγματα βιομάζας (ξυλώδη, μη-ξυλώδη-κοπριές) που μετρήθηκαν από πολλούς ερευνητές στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.^{143,163}

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζεται επίσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εξανθρακωμάτων, παράμετρος η οποία χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των συνολικών διαλυμένων αλάτων στα δείγματα. Ωστόσο, παρουσίασε μικρή αύξηση με την άνοδο της θερμοκρασίας πυρόλυσης και δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο αποτέλεσμα, ενώ και βιβλιογραφικά κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.^{54,65,143}

4.3.3. Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε θρεπτικά και άλλα ανόργανα συστατικά και βαρέα μέταλλα

Θρεπτικά συστατικά

Η περιεκτικότητα των εξανθρακωμάτων στα στοιχεία Na, Mg, K, Ca, Fe και P, τα οποία θεωρούνται βασικά θρεπτικά συστατικά και παρουσιάζουν ενδιαφέρον από ενεργειακή και περιβαλλοντική άποψη, συναρτήσει των θερμοκρασιών πυρόλυσης των εξανθρακωμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.12. Αξίζει να τονιστεί, ότι βιβλιογραφικά παρατηρείται μεγάλη διασπορά στις τιμές των παραπάνω ανόργανων στοιχείων σε εξανθρακώματα, που προέρχονται ακόμα και από παρόμοια είδη βιομάζας.

Πίνακας 4.12: Περιεκτικότητα (mg/kg) θρεπτικών συστατικών παραγόμενων εξανθρακωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες.

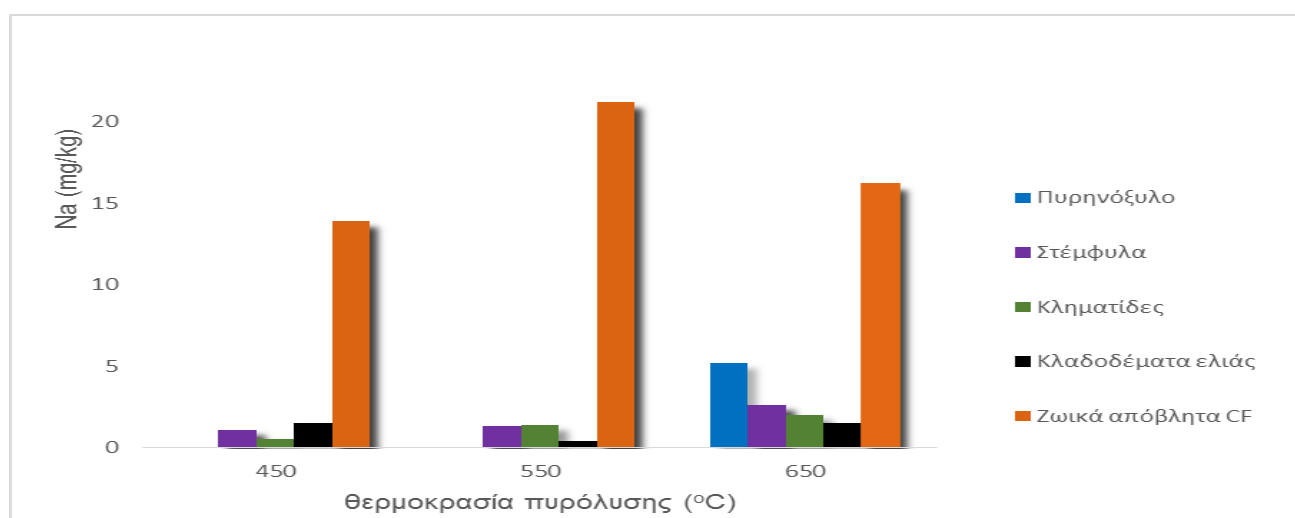
| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Na | Mg | K | Ca | Fe | P |
|-------------------|----------------------------|------|------|------|-------|-----|------|
| Πυρηνόξυλο | 450 | 0,0 | 5,5 | 46,3 | 31,2 | 3,3 | 5,7 |
| | 550 | 0,0 | 10,5 | 40,3 | 42,9 | 3,4 | 12,1 |
| | 650 | 5,2 | 9,5 | 40,9 | 54,1 | 4,2 | 11,7 |
| Στέμφυλα | 450 | 1,1 | 5,6 | 84,5 | 37,1 | 1,1 | 7,2 |
| | 550 | 1,3 | 5,8 | 94,6 | 36,6 | 1,7 | 12,7 |
| | 650 | 2,6 | 7,4 | 76,8 | 46,6 | 1,5 | 13,0 |
| Κληματίδες | 450 | 0,5 | 3,1 | 12,5 | 14,8 | 0,1 | 3,1 |
| | 550 | 1,4 | 5,9 | 18,0 | 17,2 | 0,1 | 3,7 |
| | 650 | 2,0 | 5,0 | 18,2 | 18,9 | 0,1 | 4,6 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 1,5 | 2,4 | 17,4 | 17,1 | 0,4 | 3,7 |
| | 550 | 0,4 | 1,8 | 17,6 | 22,7 | 0,8 | 4,1 |
| | 650 | 1,5 | 2,2 | 15,0 | 25,0 | 0,8 | 6,0 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 13,9 | 32,7 | 9,7 | 208,4 | 0,9 | 91,4 |
| | 550 | 21,2 | 40,2 | 9,6 | 218,9 | 1,2 | 95,4 |
| | 650 | 16,2 | 39,1 | 8,3 | 245,6 | 1,1 | 90,4 |

Παρατηρώντας τη μεταβολή των περιεκτικοτήτων των ανόργανων συστατικών συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης των εξανθρακωμάτων (Πίνακας 4.12), σε γενικές γραμμές συνάγεται το συμπέρασμα ότι τα εξανθρακώματα εμπλουτίζονται σε θρεπτικά στοιχεία ή στο γεγονός ότι η συγκέντρωσή τους παραμένει περίπου σταθερή. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική, έχει καταγραφεί και από άλλους ερευνητές ^{48,54,60,61,176} και αποδίδεται στον εμπλουτισμό του εξανθρακώματος σε ανόργανα συστατικά λόγω της απώλειας C, H, N, και O. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζει το Ca (Διάγραμμα 4.14), που αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες αύξησης του pH, ενώ αντιθέτως τα K, Na, P (τα στοιχεία αυτά είναι είτε συνδεδεμένα με οργανική πτητική ύλη, είτε με ανόργανη όπως χλωρίδια κυρίως του K)¹ δύναται να εμφανίσουν αντίθετη τάση (Διαγράμματα 4.11, 4.13, 4.16), λόγω πτητικότητας και

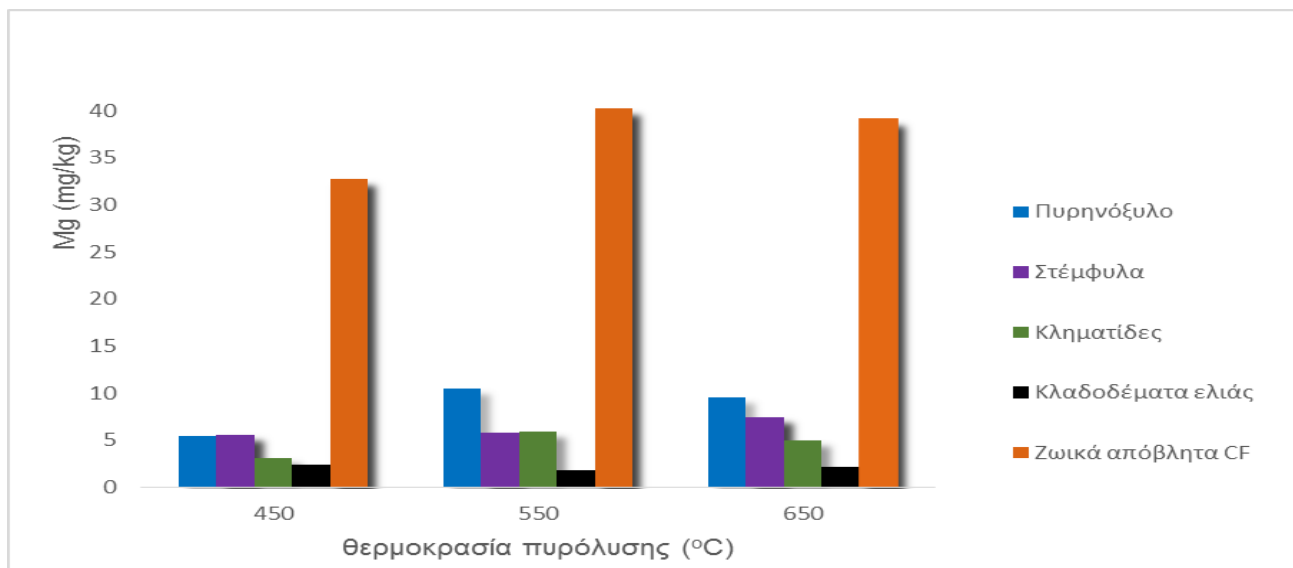
ευθύνονται για επικαθίσεις και επισκωριώσεις κατά τις θερμικές διεργασίες αξιοποίησης αυτών των αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας σε υψηλές θερμοκρασίες.

Σε γενικές γραμμές από τα υπό εξέταση εξανθρακώματα της διατριβής, τα ζωικά απόβλητα CF εμφανίζουν πλούσια συγκέντρωση σε θρεπτικά Ca, P, Mg και σχετικά υψηλά ποσοστά Na, ενώ το πυρηνόξυλο και τα στέμφυλα εμφανίζουν αξιοσημείωτα ποσοστά καλίου. Το υψηλότερο ποσοστό Fe απαντάται στο δείγμα πυρηνόξυλο, αν και είναι εύκολο να παρατηρηθεί (Διάγραμμα 4.11) ότι μεταβάλεται ελάχιστα, λόγω του γεγονότος ότι ευρίσκεται σε σταθερές μη πτητικές ενώσεις, συνήθως οξειδίων.⁵⁴

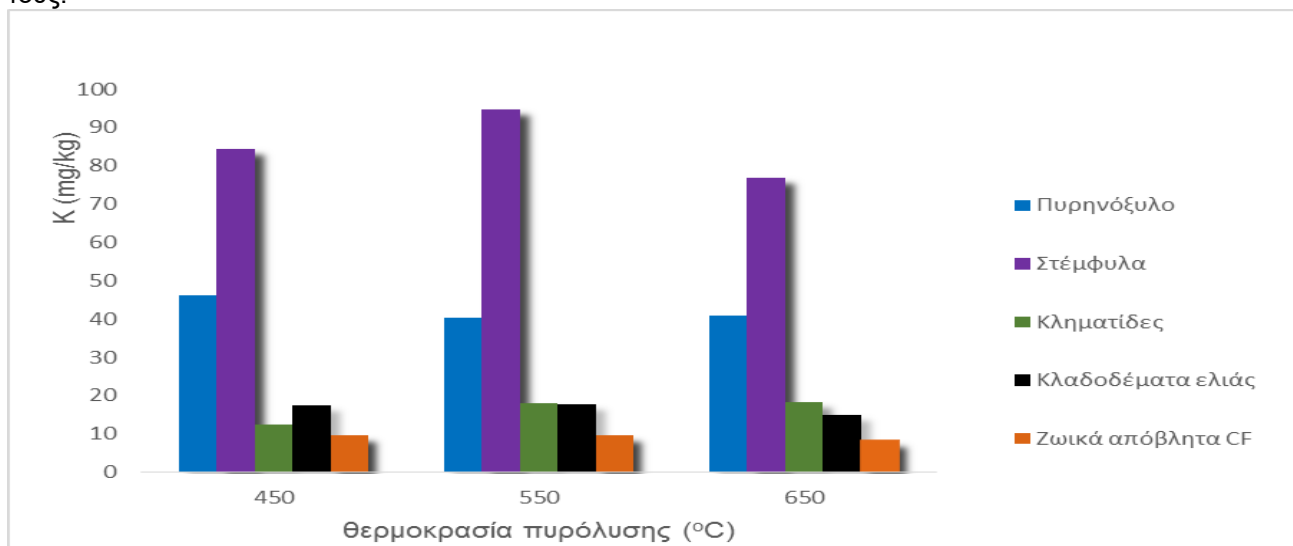
Σε ότι έχει να κάνει με τα ζωικά απόβλητα τύπου "meat and bone meal", τα ποσοστά των θρεπτικών συστατικών των δειγμάτων κυμαίνονται σε τιμές, ανάλογες με αυτές που απαντώνται βιβλιογραφικά για τα στοιχεία Na (8,2-24,2mg/kg), K (4,2-10,1mg/kg), Fe (0,15-2,0mg/kg), αλλά παρουσιάζουν τεράστια απόκλιση για τα στοιχεία Ca (5,7-71mg/kg) και Mg (1,7-1,9 mg/kg).¹⁵ Για την περίπτωση των ζωικών αποβλήτων (όχι τύπου "meat and bone meal"), οι βιβλιογραφικές αναφορές δείχνουν τιμές σχετικά χαμηλότερες ^{48,164,176} από αυτές που προέκυψαν πειραματικά στην παρούσα διατριβή (π.χ. βιβλιογραφική ενδεικτική τιμή περιεκτικότητας P για δείγμα ζωικών αποβλήτων από κοπριά χοίρων ανέρχεται στα 50 mg/kg, ενώ στα υπό εξέταση δείγμα είναι σχεδόν διπλάσια). Πιθανή εξήγηση στις μεγάλες διαφοροποιήσεις και στο μεγάλο εύρος στις τιμές των θρεπτικών ανάμεσα στα ποσοστά που προέκυψαν πειραματικά και σε αυτά που παρουσιάζονται βιβλιογραφικά, αποτελεί η αλλαγή των δειγμάτων αρχικής τροφοδοσίας. Οι περιεκτικότητες των βιοεξανθρακωμάτων από ξυλώδη είδη βιομάζας στα παραπάνω μέταλλα, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, κυμαίνονται από περίπου 1-16 mg/kg όσον αφορά το K, 0-3 mg/kg όσον αφορά το Na, 5-100 mg/kg όσον αφορά το Ca, 4-30 mg/kg όσον αφορά το Mg και 0-10 mg/kg όσον αφορά το Fe.¹⁵ Πέραν της θετικής αποτίμησης που μπορεί να έχουν αυτές οι περιεκτικότητες για τις χρήσεις εδάφους των εξανθρακωμάτων, υφίστανται σαφώς οι προαναφερόμενες τεχνικές δυσκολίες στην ενεργειακή αξιοποίηση των τελευταίων, λόγω του υψηλού δείκτη αλκαλίων, αφού τα κύρια υπεύθυνα στοιχεία K και Na βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα εξανθρακώματα από ότι στην αρχική βιομάζα.



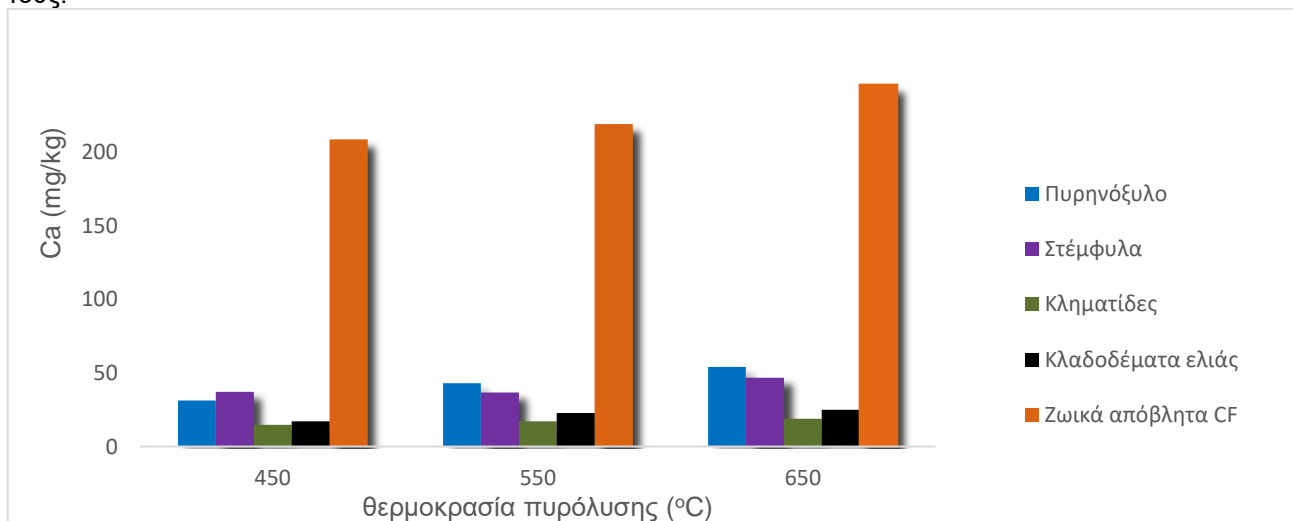
Διάγραμμα 4.11: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Na συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



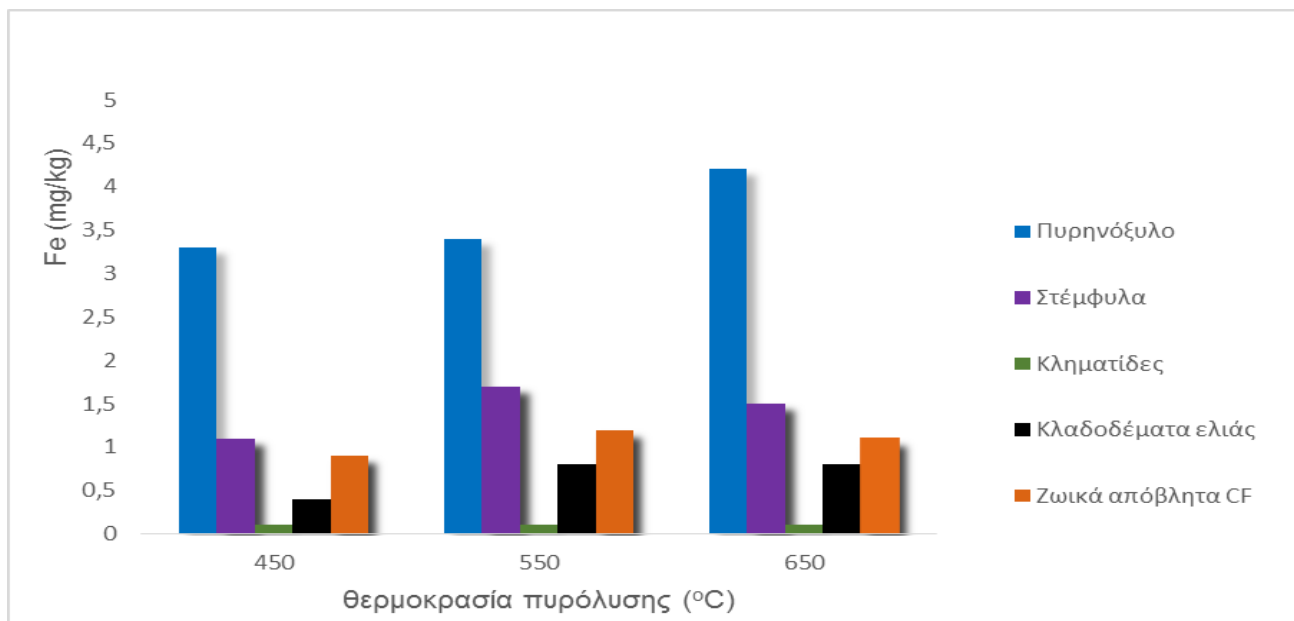
Διάγραμμα 4.12: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Mg συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



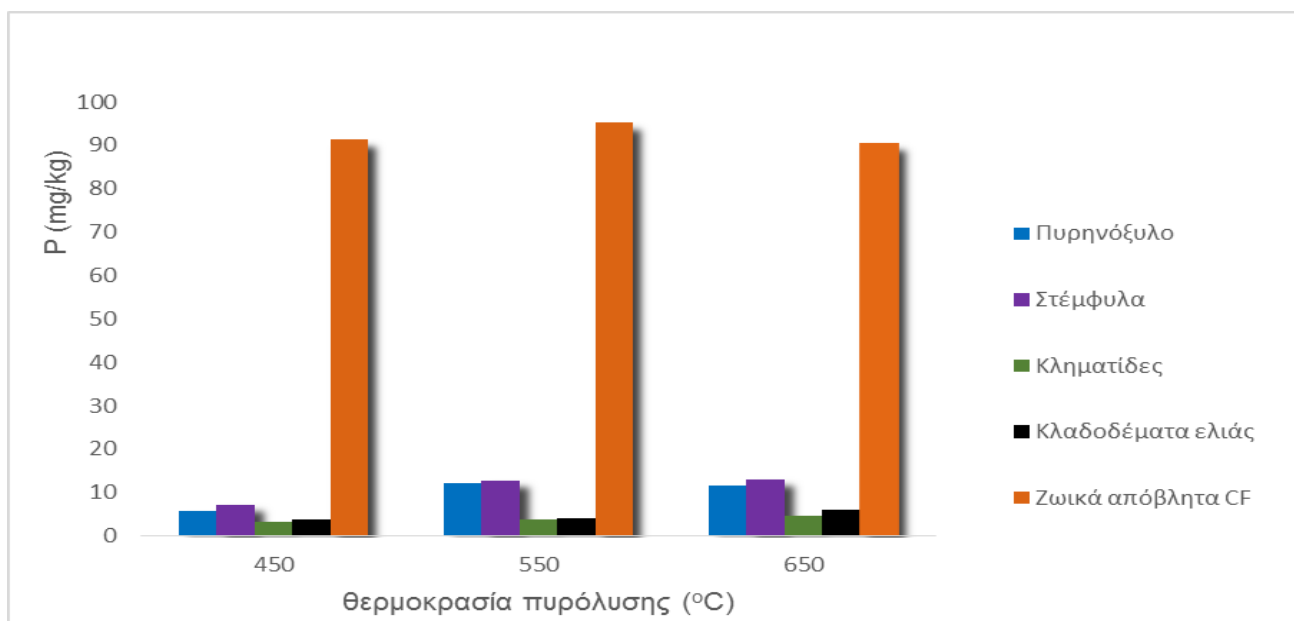
Διάγραμμα 4.13: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό K συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



Διάγραμμα 4.14: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Ca συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



Διάγραμμα 4.15: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Fe συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



Διάγραμμα 4.16: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό P συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Βαρέα μέταλλα

Η περιεκτικότητα (mg/Kg) των εξανθρακωμάτων στα στοιχεία Cr, Pb, Cd, Ni, As, Hg τα οποία θεωρούνται ως τα βασικότερου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος βαρέα μέταλλα, καθώς και τα Cu, Zn, που θεωρούνται θρεπτικά συστατικά, παρατίθενται στον Πίνακα 4.13, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Πίνακας 4.13: Συγκεντρώσεις των εξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (mg/kg).

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Cr | Cu | Zn | Pb | Cd | Ni | As | Hg |
|----------------------|----------------------------------|------|-------|-------|------|-----|-----|-----|-----|
| Πυρηνόξυλο | 450 | 20,5 | 66,7 | 83,9 | BDL | BDL | 19 | BDL | BDL |
| | 550 | 39,1 | 102,5 | 41,9 | BDL | BDL | 23 | BDL | BDL |
| | 650 | 34,8 | 67,8 | 133,9 | BDL | BDL | 27 | BDL | BDL |
| Στέμφυλα | 450 | 5,2 | 236,7 | 74,5 | 0,32 | BDL | 107 | BDL | BDL |
| | 550 | 10,7 | 309,9 | 71,9 | 5,8 | BDL | 126 | BDL | BDL |
| | 650 | 12,9 | 341,1 | 84,6 | 2,8 | BDL | 169 | BDL | BDL |
| Κληματίδες | 450 | 0,79 | 15,9 | 167,4 | BDL | BDL | 1 | BDL | BDL |
| | 550 | 1,4 | 21,6 | 170,6 | 0,29 | BDL | 1 | BDL | BDL |
| | 650 | 1,3 | 19,4 | 192,4 | 0,28 | BDL | 2 | BDL | 0,4 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 450 | 0,81 | 14,9 | 22,5 | BDL | 0,4 | 1 | BDL | BDL |
| | 550 | 4,2 | 40,0 | 8,6 | 0,4 | 0,5 | 1 | BDL | BDL |
| | 650 | 1,1 | 22,8 | 20,5 | BDL | 0,5 | 2 | BDL | BDL |
| Ζωικά απόβλητα CF | 450 | 3,3 | 3,2 | 161,4 | BDL | BDL | BDL | BDL | BDL |
| | 550 | 5,7 | 9,1 | 225,2 | 7,26 | BDL | 0,4 | BDL | BDL |
| | 650 | 8,3 | 14,6 | 191,1 | BDL | BDL | BDL | BDL | BDL |

BDL: Below Detection Limit (κάτω από το όριο ανίχνευσης).

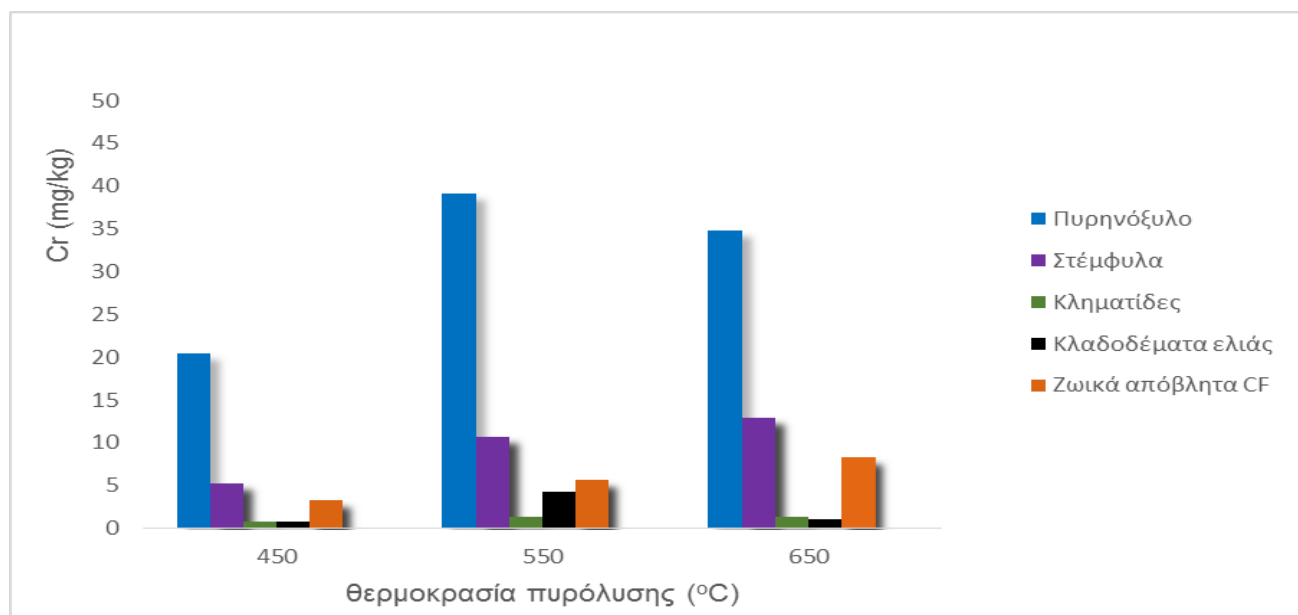
Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων/βαρέων μετάλλων όλων των εξανθρακωμάτων είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων (Συμμόρφωση με Ευρωπαϊκή οδηγία, 86/278/ΕΕ), για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές) και στο εύρος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία.^{54,65,143,144} Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι οι ποσότητες των εξανθρακωμάτων για αγροτικές χρήσεις είναι σαφώς χαμηλότερες, συγκριτικά με αυτές των κοπριών, με την συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων στο έδαφος να μπορεί να αποκλειστεί ακόμα και για υψηλότερες από τα όρια συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εξανθρακώματα (ακινητοποίηση των μετάλλων στο εξανθράκωμα για μεγάλο διάστημα).^{61,85,163}

Αναλύοντας τις περιεκτικότητες των μετάλλων σε σχέση με την θερμοκρασία παραγωγής των εξανθρακωμάτων, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας τα υπό εξέταση δείγματα παρουσιάζουν έναν μικρού εύρους εμπλουτισμό σε ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα. Σε γενικές γραμμές, τα βαρέα μέταλλα παραμένουν στο στερεό υπόλειμμα του εξανθρακώματος, χωρίς ιδιαίτερα μεγάλες μεταβολές, λόγω της θερμικής σταθερότητας των ανόργανων κυρίως ενώσεων στις οποίες εμπεριέχονται.^{61,65} Ο εμπλουτισμός που λαμβάνει χώρα, οφείλεται, όπως και στην περίπτωση των θρεπτικών συστατικών, στην απώλεια C, H, N, του εξανθρακώματος. Ωστόσο, μικρό μέρος των βαρέων μετάλλων διαφεύγει μέσω της αέριας φάσης (βιοαέριο), ή/και της υγρής φάσης της πίσσας (βιοέλαιο).^{48,54,61,65}

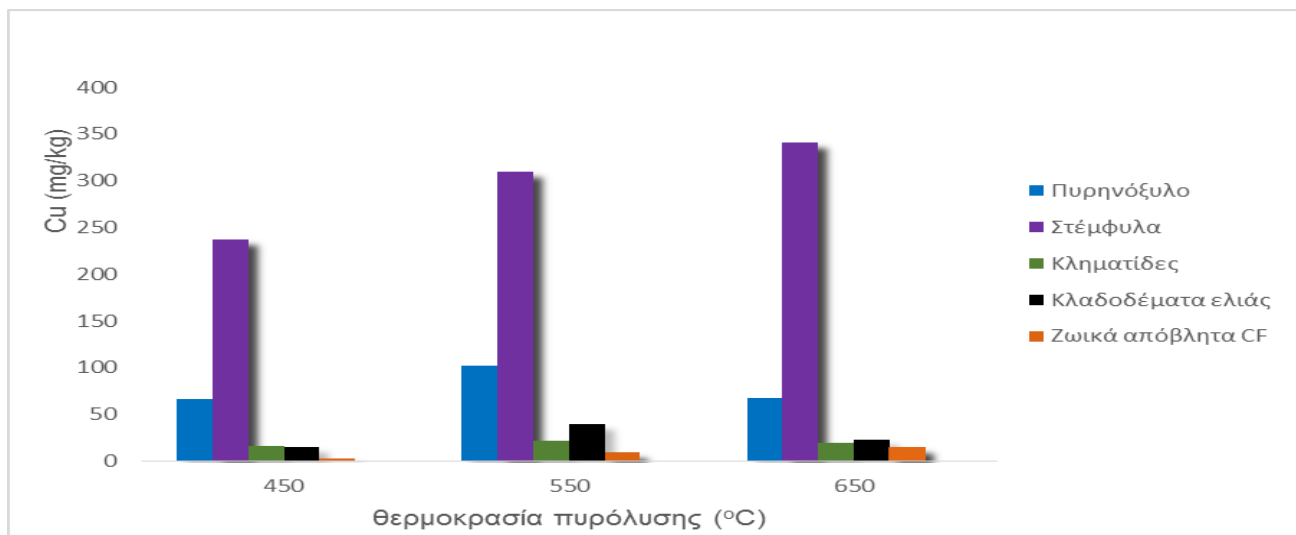
Αναφορικά με τα δείγματα πυρηνόξυλο, κληματίδες και κλαδοδέματα ελιάς και την συγκέντρωσή τους σε ιχνοστοιχεία Cr, Cu, αυτή παρουσίασε μείωση κατά την μετάβαση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 550°C στους 650°C. Αντίστοιχα, για τα δείγματα στέμφυλα και ζωικά απόβλητα CF, τα ποσοστά των Pb και Zn παρουσίασαν μειωτική τάση με τη θερμοκρασία πυρόλυσης στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.

Το γεγονός αυτό έχει παρατηρηθεί σε μεγάλο αριθμό μελετών^{61,143} και έχει βρεθεί ότι κάποια μέταλλα (π.χ. Pb) παρουσιάζουν μερική πτητικότητα και πιθανή σύνδεση με την οργανική ύλη σε θερμοκρασίες άνω των 650°C, χωρίς να αποκλείεται η τάση αυτή, να πραγματοποιείται και σε κατώτερες θερμοκρασίες.

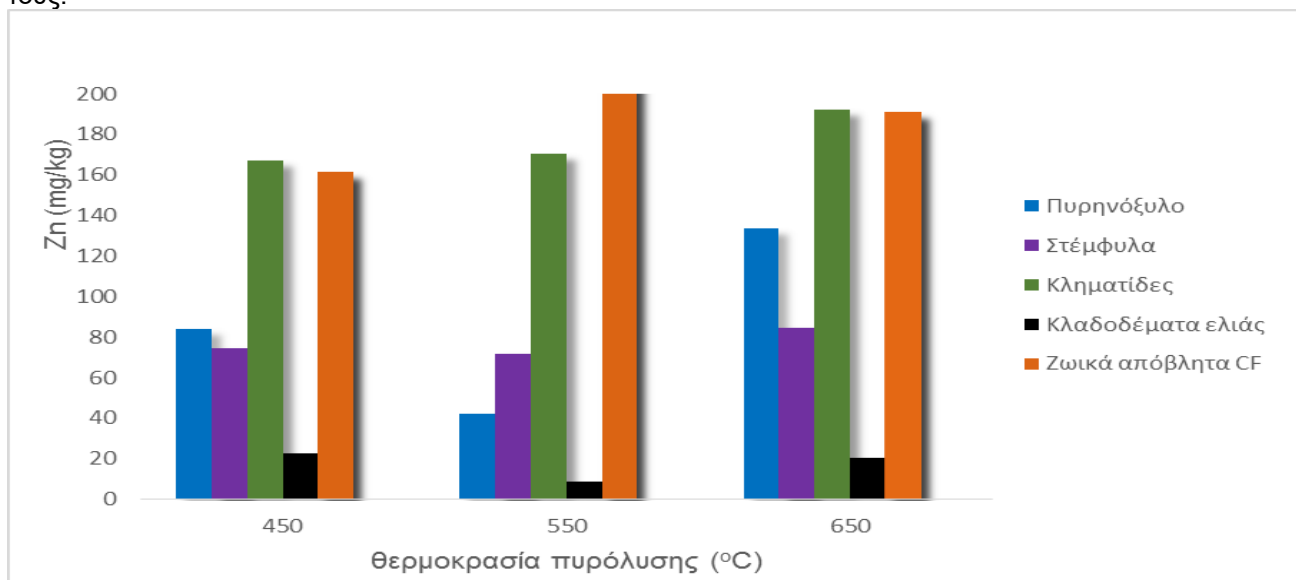
Στα Διαγράμματα 4.17-4.21 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες μερικών βαρέων μετάλλων (Τα μέταλλα Cd, As και Hg δεν παρουσιάζονται διαγραμματικά, γιατί βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ή και κάτω από το όριο ανίχνευσης, και πολύ χαμηλότερα από τα όρια όπως ορίζονται από την ΕΕ.) συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης όλων των υπό εξέταση δειγμάτων.



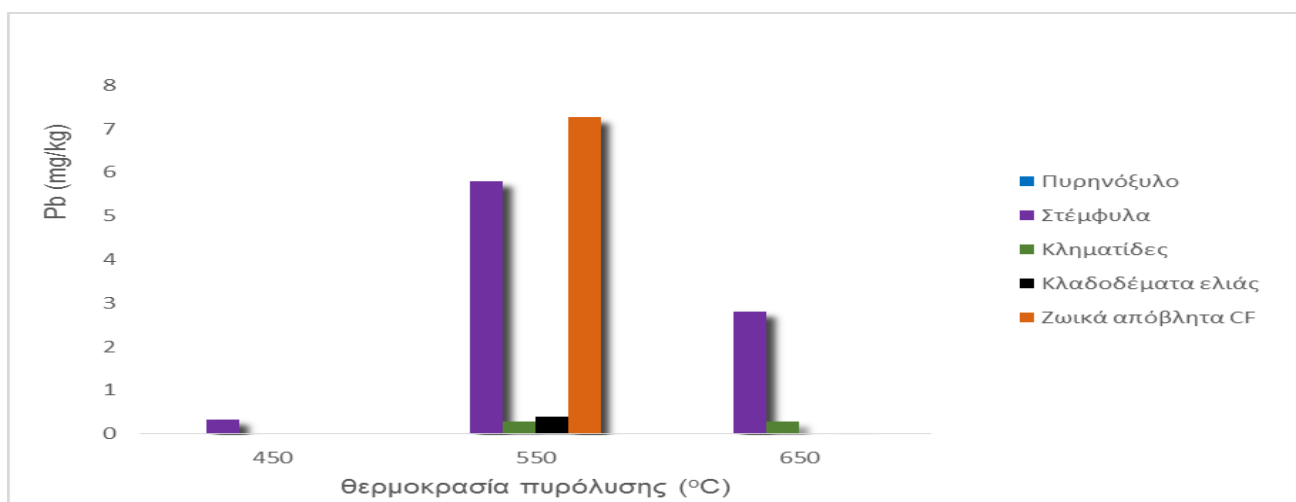
Διάγραμμα 4.17: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε ολικό χρώμιο (Cr^{3+} , Cr^{6+}), συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσής τους.



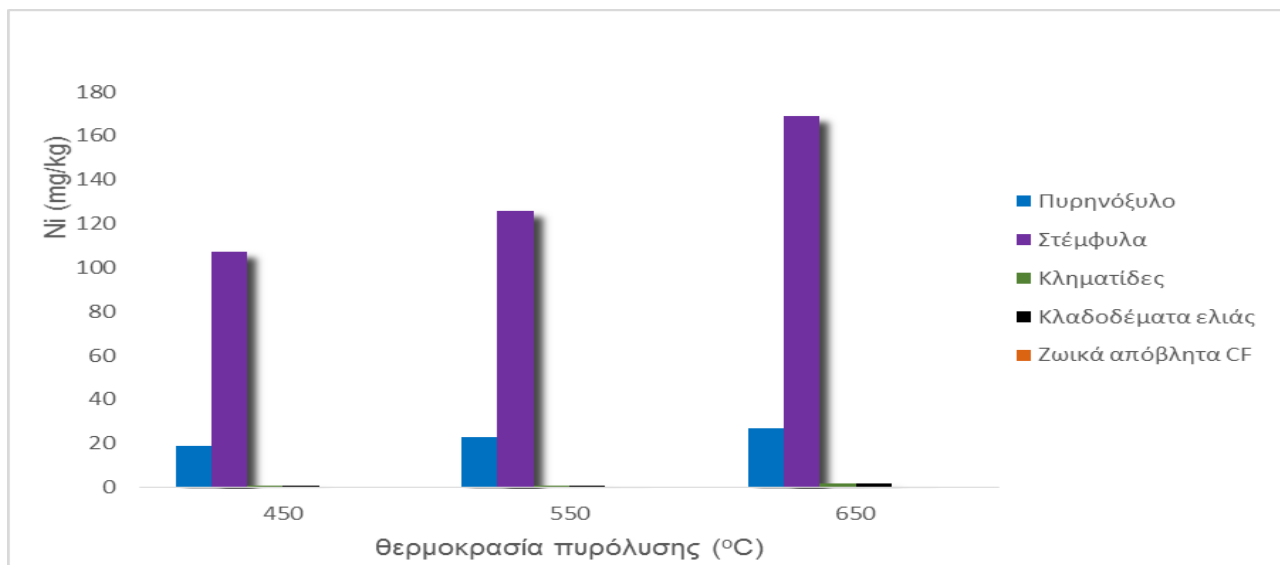
Διάγραμμα 4.18: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Cu συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



Διάγραμμα 4.19: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Zn συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



Διάγραμμα 4.20: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Pb συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.



Διάγραμμα 4.21: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Ni συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

4.4. Επίδραση Εμποτισμού Στην Απόδοση των Βιοεξανθρακωμάτων

Υψηλού ενδιαφέροντος έρευνα διεθνώς, αποτελεί η ενεργοποίηση εξανθρακωμάτων μέσω παρέμβασης στις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, βελτιώνοντας την προσροφητική τους ικανότητα. Η ενεργοποίηση αυτή επιτυγχάνεται μέσω εμποτισμού των βιομαζών με διάφορα χημικά μέσα, είτε με αλλαγές στις διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγή τους. Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά κόρον, για ενεργοποίηση αγροτικών αποβλήτων είναι οι εξής: ZnCl_2 , KOH , H_3PO_4 και λιγότερο το K_2CO_3 .¹⁷⁸ Ωστόσο, λόγω των επιβλαβών, διαβρωτικών και μη φιλικών προς το περιβάλλον ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα αλκαλικά υδροξείδια (KOH , NaOH), και ο χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl_2), δεν προτιμώνται. Εναλλακτικά, το K_2CO_3 , το οποίο δεν παρουσιάζει αρνητικές και δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον κρίνεται περιβαλλοντικά καταλληλότερο (χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων και η εφαρμογή του στο έδαφος, λόγω σταδιακής απελευθέρωσης καλίου που θεωρείται θρεπτικό συστατικό, κρίνεται θεμιτή).¹⁷⁹ Ωστόσο, περαιτέρω μελέτη απαιτείται για να διαπιστωθεί ο βαθμός έκπλυσης του, αλλά και το ποσοστό αφομοίωσης του από τα φυτά στην μορφή που διατίθεται.

Στην παρούσα διατριβή, όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. Ενότητα 3.2), εμποτισμός βιομαζών έλαβε χώρα με K_2CO_3 για την περαιτέρω βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων, κλαδοδέματα ελιάς και ζωικά απόβλητα CF.

Ακολούθως, υπολογίστηκε η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα των εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων δειγμάτων με K_2CO_3 σε θερμοκρασία 400°C , και μελετήθηκε η επίδραση του εμποτισμού στα χαρακτηριστικά τους.

Στον Πίνακα 4.14 καταγράφονται τα αποτελέσματα της απόδοσης σε εξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο της πυρόλυσης, τόσο για τα εμποτισμένα, όσο και για τα αρχικά δείγματα.

Πίνακας 4.14: Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων δειγμάτων (% επί ξηρού)^α.

| Δείγμα | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Χρόνος παραμονής (min) | Εξανθράκωμα | Βιοέλαιο | Βιοαέριο |
|---|----------------------------------|------------------------------|-------------|----------|----------|
| Κλαδοδέματα ελιάς | 400 | 60 | 35,4 | 40,3 | 24,3 |
| Κλαδοδέματα ελιάς + K ₂ CO ₃ | 400 | 60 | 58,1 | 19,5 | 23,4 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 400 | 60 | 52,7 | 11,9 | 35,3 |
| Ζωικά απόβλητα CF + K ₂ CO ₃ | 400 | 60 | 67,8 | 10,8 | 21,4 |

^α Μέσος όρος από τις δύο επαναλήψεις πυρόλυσης του κάθε δείγματος.

Σε ότι αφορά τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων για τα κλαδοδέματα ελιάς, ζωικά απόβλητα CF και τα αντίστοιχα εμποτισμένα στον φούρνο πυρόλυσης, αυτός ορίστηκε στα 60 min. Όπως έχει προαναφερθεί (βλ. Ενότητα 2.2.2), ο συγκεκριμένος παράγοντας δεν έχει ουσιαστική συμβολή στην απόδοση και στα χαρακτηριστικά του παραγόμενου εξανθρακώματος. Παρά ταύτα, όπως έχει παρουσιαστεί σε άλλες έρευνες για εμποτισμένα δείγματα με K₂CO₃,¹⁷⁹ αύξηση του χρόνου παραμονής από 60 σε 120 min καταδεικνύει μείωση στο κλάσμα όγκου μικροπόρων και της ειδικής επιφάνειας αντίστοιχα. Στον αντίποδα, μικρή διαφοροποίηση υπήρξε ανάμεσα στα χρονικά διαστήματα παραμονής 30 και 60 min, με βέλτιστο να παρουσιάζεται αυτό των 60 min. Βάσει των παραπάνω, επιβεβαιώνεται πειραματικά η υπόθεση πως δεν απαιτούνται μεγαλύτερα διαστήματα παραμονής των υλικών στον φούρνο πυρόλυσης πέραν της μισής ώρας, όπου και πραγματοποιείται το σύνολο των αντιδράσεων πυρόλυσης.

Η μικρή μεταβολή της απόδοσης των εξανθρακωμάτων που παρατηρείται στα αρχικώς εξεταζόμενα δείγματα του Πίνακα 4.7 και στα αντίστοιχα του Πίνακα 4.14 αποδίδεται στην διαφοροποίηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης (400°C έναντι 450°C), που παρήχθησαν τα εξανθρακώματα.

Πιο συγκεκριμένα, για τα δείγματα των κλαδοδεμάτων ελιάς και των ζωικών αποβλήτων CF, η απόδοση της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα στους 400°C ήταν 35,4% και 52,7%, ενώ στους 450°C ήταν 30,7% και 47,5%, αντίστοιχα της αρχικής ξηρής βιομάζας.

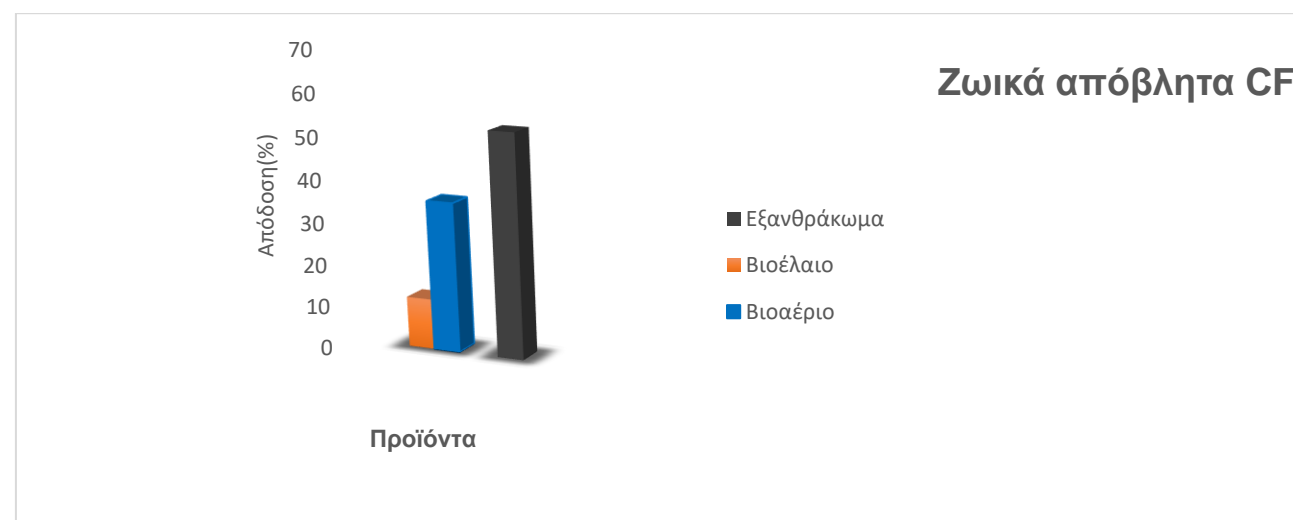
Τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.14 παρουσιάζονται και υπό μορφή ραβδογράμματος στα Διαγράμματα 4.22-4.25.



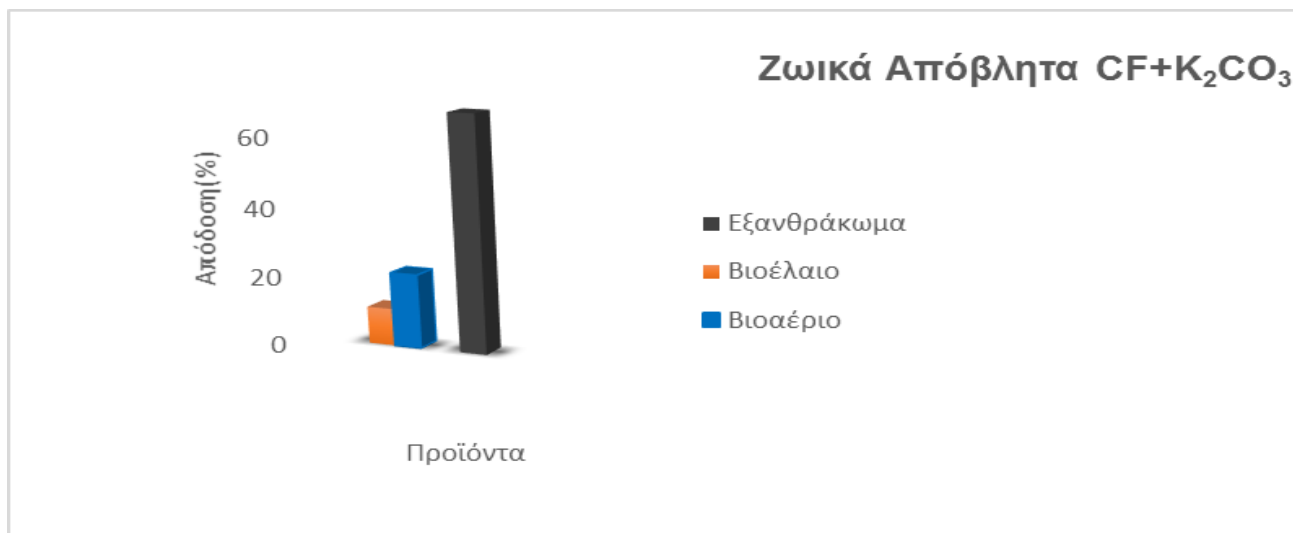
Διάγραμμα 4.22: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Κλαδοδέματα ελιάς στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.



Διάγραμμα 4.23: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Κλαδοδέματα ελιάς+K₂CO₃ στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.



Διάγραμμα 4.24: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Ζωικά απόβλητα CF στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.



Διάγραμμα 4.25: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃ στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.

Αναφορικά με την επίδραση του εμποτισμού στην απόδοση του εξανθρακώματος, αυτή φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.14, οι αποδόσεις των εμποτισμένων εξανθρακωμάτων, Κλαδοδέματα ελιάς+K₂CO₃ και Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃, παρουσίασαν αξιοσημείωτη άνοδο στην θερμοκρασία πυρόλυσης των 400°C, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα (58,1 και 35,4% για τα κλαδοδέματα ελιάς 67,8 και 52,7% για τα ζωικά απόβλητα CF, αντίστοιχα).

Πιθανή εξήγηση της αύξησης στην απόδοση των εμποτισμένων υλικών σε εξανθράκωμα, ενδέχεται να είναι η παρεμπόδιση της έκλυσης των πτητικών συστατικών και/ή η καταστροφή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης που πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, από την ύπαρξη του K₂CO₃. Επιπροσθέτως, αύξηση της απόδοσης του εξανθρακώματος αποδίδεται και στο γεγονός της παραμονής στην τέφρα των ανόργανων συστατικών, που εμπεριέχονται στο εκάστοτε χημικό μέσο εμποτισμού.

Από την άλλη πλευρά, σημαντική μείωση παρατηρείται στο ποσοστό του παραγόμενου βιοελαίου για τα εμποτισμένο δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς σε σχέση με το αρχικό. Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.14 για την απόδοση του βιοελαίου των δειγμάτων, προκύπτει ελάττωση των ποσοστών των εμποτισμένων δειγμάτων των κλαδοδεμάτων ελιάς και των ζωικών αποβλήτων (20,8% και 1,1 αντίστοιχα). Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, η χημική ενεργοποίηση που πραγματοποιείται παρουσία άνυδρων αντιδραστηρίων δύναται να επηρεάσει την πυρολυτική αποσύνθεση και να ανασταλεί ο σχηματισμός της πίσσας.¹⁸⁰

Σε ότι έχει να κάνει με την αναλογία εμποτισμού του χημικού μέσου, έχει παρατηρηθεί σε έρευνες, ότι πρόκειται για παράγοντα ο οποίος δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του παραγόμενου εξανθρακώματος.^{45,179} Η πιθανή μεταβολή της απόδοσης του εξανθρακώματος με την αλλαγή του λόγου εμποτισμού, ενδέχεται να οφείλεται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αρχικής βιομάζας και του μηχανισμού κατά την πυρόλυση.

Ωστόσο, πρόκειται για έναν παράγοντα που έχει σημαντική επίδραση στην ειδική επιφάνεια και την δομή των πόρων των εξανθρακωμάτων, με συνεπακόλουθο, την μεταβολή της προσροφητικής τους ικανότητας.¹⁸⁰ Πιο συγκεκριμένα οι I. Isil Gurten, et al.,¹⁷⁹ που

πραγματοποίησαν πειράματα εμποτισμού υπολειμμάτων τσαγιού με K_2CO_3 , χρησιμοποιώντας τέσσερις διαφορετικές αναλογίες εμποτισμού (0.5, 1.0, 1.5 και 2.0) στους $800^\circ C$ και $900^\circ C$, παρατήρησαν ότι η χαμηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας προέκυψε για τα δείγματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν με αναλογία εμποτισμού 0.5 ($582 \text{ m}^2/\text{g}$ έναντι $1243 \text{ m}^2/\text{g}$ για αναλογία εμποτισμού 2, αντίστοιχα). Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, η μεταβολή της αναλογίας εμποτισμού από 0,5 σε 2 έχει καθοριστική επίδραση στις προσροφητικές ικανότητες του εξανθρακώματος μεταβάλλοντας τον συνολικό όγκο των πόρων ($0,334$ έναντι $0,674$).

4.5. Χαρακτηρισμός Τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων

Η χημική σύσταση, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων και το pH, αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα του εξανθρακώματος, το οποίο προορίζεται ως προσροφητικό υλικό. Οι συνθήκες ενεργοποίησης των εξανθρακωμάτων που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία παραγωγής, όπως και η φύση του πρόδρομου μέσου εμποτισμού προσδιορίζουν τα χαρακτηριστικά του πορώδους των εξανθρακωμάτων, της κατανομής του μεγέθους των πόρων, του σχήματος των πόρων, και την χημεία της επιφάνειας.

4.5.1. Χημική σύσταση και ενεργειακό περιεχόμενο τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων

Στοιχειακή Ανάλυση, Μέτρηση τέφρας και ΑΘΔ

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων (σε ξηρή βάση) για τον χαρακτηρισμό των εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων εξανθρακωμάτων μέσω στοιχειακής ανάλυσης, μέτρησης ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ) και τέφρας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15

Πίνακας 4.15: Στοιχειακή ανάλυση εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

| Δείγμα | C | H | N | S | O | ΑΘΔ (MJ/Kg) | Τέφρα (%εξαν.) |
|-------------------------------------|------|-----|------|------|------|----------------|-------------------|
| Κλαδοδέματα ελιάς | 66,5 | 3,7 | 0,90 | 0,01 | 28,9 | 23,6 | 5,0 |
| Κλαδοδέματα ελιάς + K_2CO_3 | 27,5 | 1,8 | 0,06 | 0,01 | 17,5 | 10,6 | 53,1 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 24,4 | 1,9 | 3,27 | 0,40 | 5,3 | 9,8 | 64,7 |
| Ζωικά απόβλητα CF + K_2CO_3 | 14,6 | 1,5 | 1,39 | 0,29 | 8,7 | 6,5 | 73,5 |

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.15, ο εμποτισμός των δειγμάτων με K_2CO_3 , οδήγησε σε μείωση της περιεκτικότητας τους σε άνθρακα, πέραν του αναμενόμενου.

Για καλύτερη παρατήρηση, παρατίθεται ο Πίνακας 4.16 με τις περιεκτικότητες των δειγμάτων σε C, H, N, O και S, τους μοριακούς λόγους αυτών, όπως επίσης και της τιμής της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, σε ποσοστά επί ξηρού άνευ τέφρας.

Πίνακας 4.16: Στοιχειακή ανάλυση εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

| Δείγμα | C | H | N | S | O | Μοριακός λόγος | | | |
|--|------|-----|------|------|------|----------------|-------|---------|----------------|
| | | | | | | H/C | O/C | (N+O)/C | ΑΘΔ (MJ/kg) |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 70,1 | 3,4 | 0,95 | 0,01 | 25,5 | 0,582 | 0,273 | 0,284 | 24,3 |
| Κλαδοδέματα ελιάς + K₂CO₃ | 58,6 | 3,8 | 0,13 | 0,01 | 37,5 | 0,778 | 0,480 | 0,482 | 19,2 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 69,1 | 5,4 | 9,26 | 1,13 | 15,1 | 0,938 | 0,164 | 0,279 | 27,2 |
| Ζωικά απόβλητα CF + K₂CO₃ | 50,9 | 5,6 | 5,25 | 1,09 | 37,2 | 1,320 | 0,548 | 0,637 | 18,5 |

Σε αντίθεση με την βιβλιογραφικά μη αναμενόμενη πτωτική τάση της περιεκτικότητας του άνθρακα, τα στοιχεία H και O και N ελαττώνονται επίσης, όντας σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών.

Οι Murat Kılıç et. al., Tsai et. al., οι οποίοι ενεργοποίησαν βιοεξανθρακώματα με K₂CO₃, αναφέρουν στις εργασίες τους πως για τροποποιημένα εξανθρακώματα, τα στοιχεία υδρογόνο και οξυγόνο ως επί το πλείστον απομακρύνονται σε αέρια μορφή (π.χ. CO₂, H₂ και CO, N₂) κατά την διάρκεια της χημικής ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα χαμηλές τιμές ανάλυσης για αυτά τα στοιχεία. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα η εναθράκωση, αυξάνοντας το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα μετά το πέρας της θερμικής επεξεργασίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υλικού πλουσιότερου σε άνθρακα.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι έχουν παρατηρηθεί ανάλογες συμπεριφορές, μειωμένης περιεκτικότητας C σε εμποτισμένα δείγματα με ανθρακικό κάλιο από άλλους ερευνητές, για υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και άλλες διεργασίες παραγωγής.

Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του K₂CO₃ ως μέσο εμποτισμού δύναται να οδηγήσει σε αλλαγή των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του εξανθρακώματος, μέσω των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται προοδευτικά με την πυρόλυση. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πυρόλυσης, στο στάδιο της απανθράκωσης, παρατηρήθηκε μείωση του K₂CO₃, παρουσία των ακραίων ανθράκων της επιφάνειας του εξανθρακώματος, έτσι ατομικό K και CO σχηματίστηκαν σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται στην εξίσωση (4.2).



Σχετικά με τα παραπάνω, και λόγω της αποσύνθεσης των διαταραγμένων κρυσταλλινών οι οποίοι ήταν συνδεδεμένοι με τους πόρους του εξανθρακώματος, παρατηρήθηκε αύξηση της

ειδικής επιφάνειας με ένα μέρος του ατομικού Κ που παρήχθει να παρεμβάλλεται στις ενδιάμεσες στρώσεις των γειτονικών εξαγωνικών δικτύου C των ατομικών επιπέδων, επεκτείνοντάς τις, και βοηθώντας στον περαιτέρω σχηματισμό πόρων.¹⁸¹ Εν κατακλείδι, η απελευθέρωση CO και CO₂ μπορεί να αποδοθεί σε αντίδραση του K₂CO₃ με ποσότητα άνθρακα για την παραγωγή ενδιάμεσων της μορφής K₂O₂-C, K₂O-C, και K₂-C και να οδηγήσει σε πτώση της περιεκτικότητας του C στο εμποτισμένο εξανθράκωμα έναντι του αρχικού.¹⁸²

Αναφορικά με την περιεκτικότητα της τέφρας των δειγμάτων και δεδομένου ότι υπήρξε προσθήκη χημικού μέσου ενεργοποίησης (K₂CO₃), η αύξηση των ποσοστών στα εμποτισμένα εξανθράκωματα είναι φυσικό επακόλουθο (Πίνακας 4.15).

Οι τιμές της ΑΘΔ στα μελετώμενα εμποτισμένα δείγματα παρουσίασαν πτώση σε σχέση με τα μη-εμποτισμένα, κάτι που οφείλεται τόσο στο χαμηλότερο ποσοστό άνθρακα, όσο και στην υψηλότερη περιεκτικότητα τους σε τέφρα. Στον Πίνακα 4.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τιμών της ΑΘΔ και φαίνεται ο βαθμός στον οποίο επηρεάζονται από τον εμποτισμό.

4.5.2. Ειδική επιφάνεια/πορώδες/pH τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων

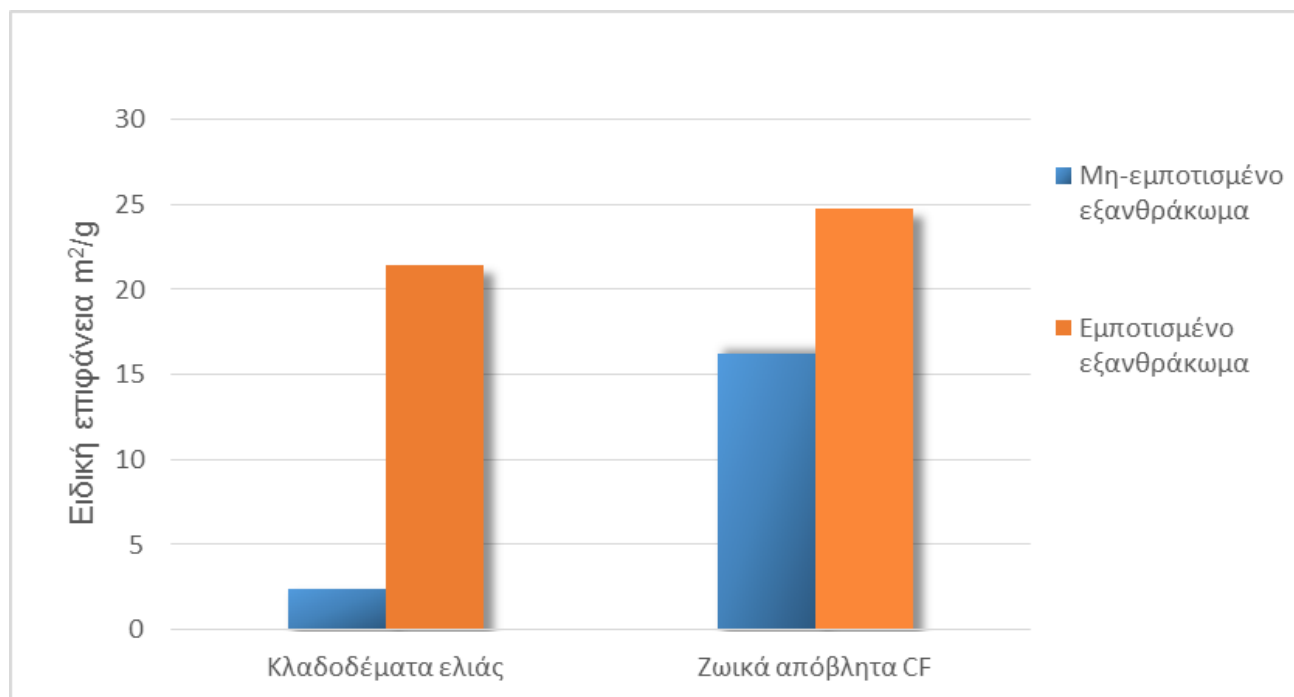
Ακολούθως, για τα βιοεξανθράκωματα αυτά, που προέκυψαν από πυρόλυση στους 400°C, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ειδικής επιφάνειάς, του συνολικού όγκου των πόρων και του pH, προκειμένου να μπορέσουν να εξηγηθούν καλύτερα οι μηχανισμοί κατακράτησης, αλλά και για να διερευνηθεί η μεταβολή συγκριτικά με τα μη εμποτισμένα δείγματα. Τα αποτελέσματα, που παραθέτονται στον Πίνακα 4.17, φανερώνουν ότι η προεπεξεργασία των δειγμάτων με K₂CO₃ ευνοεί τις τιμές αυτές.

Πίνακας 4.17: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων.

| Δείγμα | Ειδική επιφάνεια (m ² /g) | Ολικός Όγκος Πόρων·10 ² (cm ³ /g) | Μέση διάμετρος πόρων (Å) | pH |
|---|--------------------------------------|---|--------------------------|------|
| Κλαδοδέματα ελιάς | 2,36 | 0,22 | 60,66 | 8,01 |
| Κλαδοδέματα ελιάς +K ₂ CO ₃ | 21,39 | 0,86 | 49,76 | 9,40 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 16,25 | 2,20 | 58,83 | 9,11 |
| Ζωικά απόβλητα CF +K ₂ CO ₃ | 24,74 | 3,14 | 51,44 | 10,1 |

Ειδική επιφάνεια

Τα δεδομένα του Πίνακα 4.17 δείχνουν ότι, ο εμποτισμός του δείγματος κλαδοδέματα ελιάς είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας σχεδόν 10 φορές ($21,39 \text{ m}^2/\text{g}$ έναντι $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$ της αρχικής). Μικρότερη αύξηση της ειδικής επιφάνειας σημειώθηκε για το εξανθράκωμα των ζωικών αποβλήτων CF με αρχική τιμή ειδικής επιφάνειας τα $16,25 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ μετά τον εμποτισμό ανήλθε στα $24,74 \text{ m}^2/\text{g}$. Για την καλύτερη εποπτική εικόνα της μεταβολής των ειδικών επιφανειών των εξανθρακωμάτων, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται υπό την μορφή ραβδογράμματος (4.26).



Διάγραμμα 4.26: Επίδραση του εμποτισμού στην ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων που παρασκευάζονται από Κλαδοδέματα ελιάς και Ζωικά απόβλητα CF.

Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα της ζωικών αποβλήτων CF σε τέφρα (64,7% κ.β.) και η πιθανή πλήρωση των πόρων με αυτή, είναι πιθανό να λειτουργήσει αρνητικά δυσχεραίνοντας την αύξηση της ειδικής επιφάνειας στο συγκεκριμένο δείγμα.¹⁸³

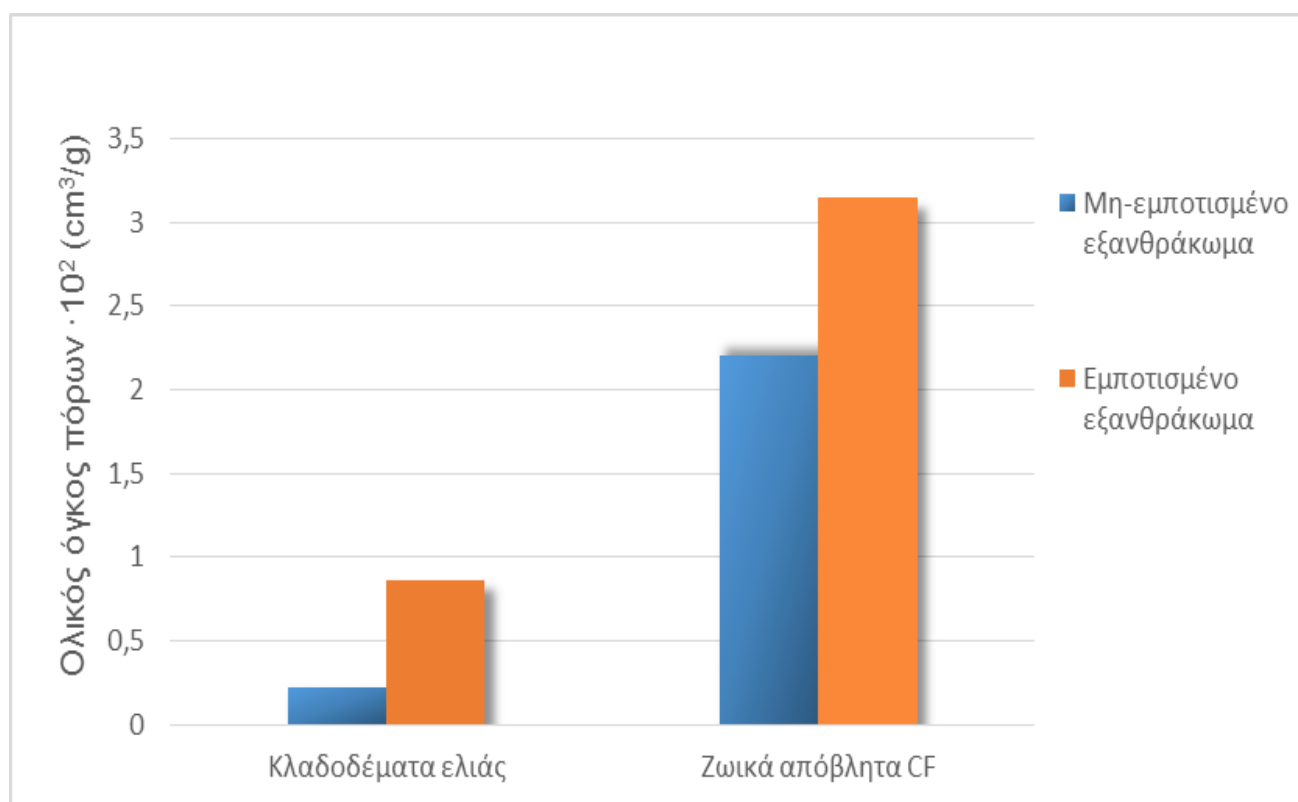
Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, οφείλεται στην παρουσία του K_2CO_3 στη μήτρα των εξανθρακωμάτων όπου και είναι πιθανό, παρουσία του, να ενισχύθηκε ο θρυμματισμός των εμπεριεχόμενων λιγνοκυτταρινικών συστατικών των δειγμάτων, με συνεπακόλουθο την σταδιακή αναδιοργάνωση της στερεάς μήτρας, όπως επίσης και την ανάπτυξη πορώδους δομής.

Πολλοί παράγοντες είναι πιθανό να επηρεάσουν την τελική τιμή της ειδικής επιφάνειας, όπως η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η πυρόλυση για την παραγωγή του εξανθρακώματος, τα χαρακτηριστικά της αρχικής βιομάζας, η διεργασία παραγωγής, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, καθώς και το χρονικό διάστημα για το οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση. Όπως συμπεραίνεται, η οποιαδήποτε μεταβολή αυτών των παραγόντων ενδεχομένως να οδηγούσε σε υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας.

Μέγεθος πόρων

Τόσο το μέγεθος, όσο και η κατανομή των μικροπόρων, μεσοπόρων και μακροπόρων, μπορούν να καθορίσουν τις προσροφητικές ιδιότητες των εμποτισμένων εξανθρακωμάτων. Για παράδειγμα, το μικρό μέγεθος των πόρων δεν παρουσιάζεται ικανό για την παγίδευση μεγάλων μορίων προσροφημάτων και αντίστοιχα, οι μεγάλοι πόροι μπορεί να μην είναι σε θέση να διατηρήσουν τα μικρά μόρια των προσροφημάτων, όταν αυτά είναι φορτισμένα, πολικά ή μη φορτισμένα, ή να είναι μη-πολικές ενώσεις. Υλικά με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη (σπόροι σταφυλιού, κουκούτσια κερασιών) μετά την ενεργοποίηση αναπτύσσουν μακροπορώδη δομή, ενώ εμποτισμένα εξανθρακώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη (κουκούτσια από βερίκοκα, κελύφη αμύγδαλων) αποδίδουν ενεργοποιημένα εξανθρακώματα με μικροπορώδη δομή.¹⁷⁸

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.17 για τον όγκο των πόρων, προκύπτει ότι για τα εμποτισμένα δείγματα, υπήρξε αύξηση του συνολικού όγκου.



Διάγραμμα 4.27: Επίδραση του εμποτισμού στον όγκο των πόρων των εξανθρακωμάτων που παρασκευάζονται από Κλαδοδέματα ελιάς και Ζωικά απόβλητα CF.

Η ανάπτυξη του όγκου των μικροπόρων οφείλεται στην αφυδάτωση και τις αντιδράσεις οξείδωσης του εκάστοτε χημικού μέσου, ακολουθώντας συνήθως ανάλογη τάση με την ειδική επιφάνεια.¹⁸⁰ Στο Διάγραμμα 4.27 παρουσιάζεται ο συνολικός όγκος των πόρων (μικροπόρων-μεσοπόρων), σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 4.16.

Ο εμποτισμός βιομαζών με K_2CO_3 για ανάπτυξη των πόρων, είναι ένας παράγοντας ο οποίος έχει μελετηθεί διεθνώς.

Σύμφωνα με τους Turgay Tay et. al.,¹⁸⁴ η ενεργοποίηση απόβλητης βιομάζας (υπολείμματα επεξεργασίας σογιέλαιου) με K_2CO_3 και θερμοκρασία πυρόλυσης $600^\circ C$, αύξησε τον συνολικό όγκο των πόρων από $0,009\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ του μη εμποτισμένου εξανθρακώματος σε $0,336\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, στο αντίστοιχο εμποτισμένο. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι καθοριστικής σημασίας για όλα τα χαρακτηριστικά ενός εξανθρακώματος τροποποιημένου και μη. Αναφορικά με τον όγκο των πόρων, στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικές μελέτες, έχει αποδειχθεί ότι η πλειοψηφία των μικροπόρων σχηματίζεται σε θερμοκρασίες έως τους $800^\circ C$.¹⁷⁹ Στην ίδια έρευνα, αύξηση του κλάσματος του όγκου των μεσοπόρων στους $900^\circ C$ αποδόθηκε στο συνδυασμό κάποιων μικροπόρων δημιουργώντας μεγαλύτερους πόρους.

pH

Στον Πίνακα 4.17 υπάρχει εκτενής καταγραφή των διαφοροποιήσεων στις τιμές pH των βιοεξανθρακωμάτων.

Όπως έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές, η τιμή του pH παίζει καθοριστικό ρόλο στον ρυθμό και την ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από εξανθρακώματα.^{185,186} Η ικανότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η τιμή του pH προσδιορίζεται από τα ιόντα του υδρογόνου τα οποία δρουν ανταγωνιστικά με τα ιόντα των μετάλλων. Επίσης, η τιμή του pH των διαλυμάτων είναι αυτή που καθορίζει τον βαθμό ιονισμού των μεταλλικών ιόντων και την επιφανειακή φόρτιση του προσροφητικού υλικού.^{187,188}

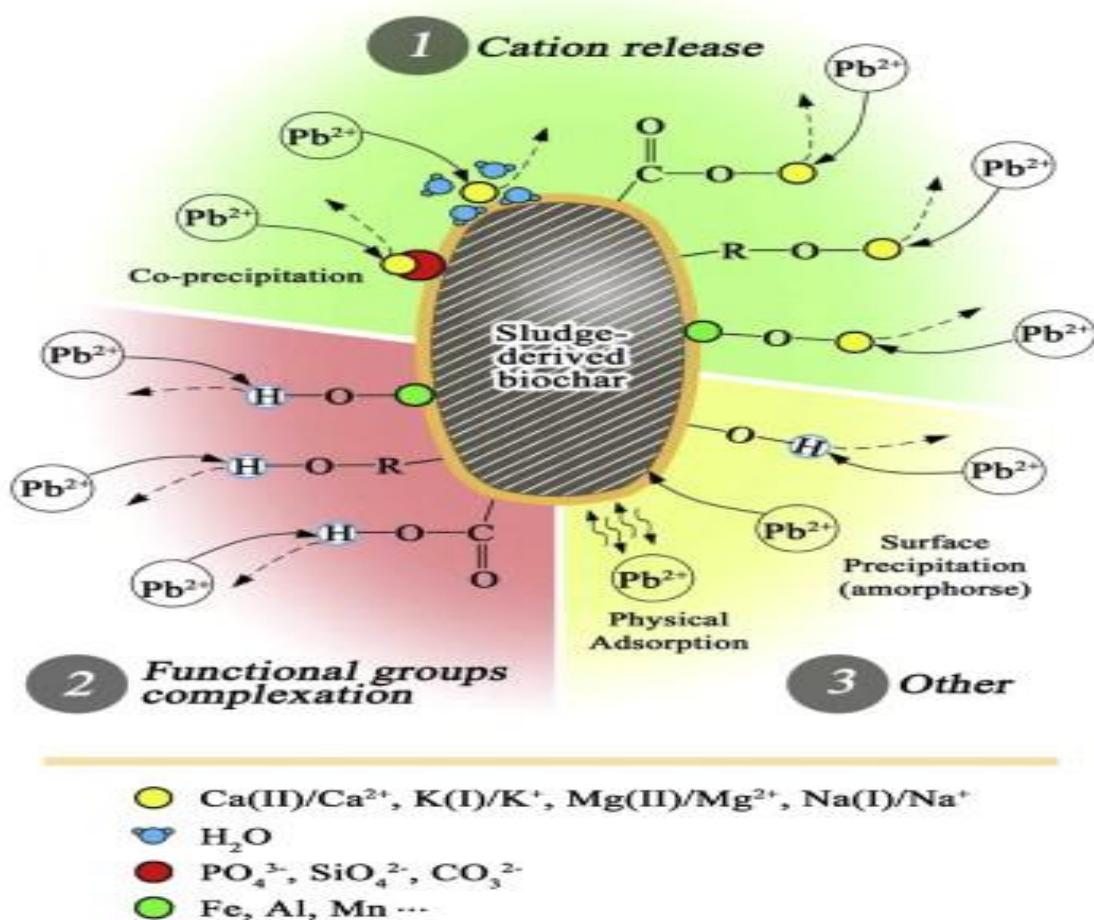
Αύξηση του pH παρατηρήθηκε στα εμποτισμένα εξανθρακώματα έναντι των μη εμποτισμένων. Για την περίπτωση των κλαδοδεμάτων ελιάς, η τιμή του pH ήταν 8,01, ενώ μετά τον εμποτισμό η τιμή του αντίστοιχου δείγματος ανήλθε στο 9,40. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για τα ζωικά απόβλητα CF όπου τα εξανθρακώματα ακολούθησαν την ίδια αυξητική τάση (9,11%, 10,10%, για εμποτισμένα και μη εμποτισμένα αντίστοιχα). Οι διαφορές αυτές ήταν αναμενόμενες και οφείλονται στην βασική φύση του K_2CO_3 , το οποίο ήταν το χημικό μέσο εμποτισμού.

4.6. Προσρόφηση Pb^{2+} από Τροποποιημένα και Μη-τροποποιημένα Βιοεξανθρακώματα

Τα τελευταία χρόνια η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει παρουσιάσει πλειάδα θετικών ευρημάτων σχετικά με την προσρόφηση μολύβδου από βιοεξανθρακώματα. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης/κατακράτησης του μολύβδου και γενικότερα των βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα με εφαρμογή εξανθρακωμάτων, έχουν μελετηθεί εκτενώς.¹⁰⁷

Σύμφωνα με τους Guangqun Tan, et. al.,¹⁸⁹ οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα απομάκρυνσης μολύβδου σε τροποποιημένα εξανθρακώματα αραβοσίτου, αναφέρουν ότι οι καρβοξυλικές (COO^-) και οι υδροξυλικές ($-OH$) ομάδες της βιομάζας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην διαδικασία δέσμευσης του Pb^{2+} , λόγω των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι με την τροποποίηση των λιγνοκυτταρινικών αγροτικών υπολειμμάτων επιτυγχάνεται ενίσχυση της ικανότητας προσρόφησης, μέσω αύξησης της ποσότητας των δραστικών λειτουργικών ομάδων

(υδροξύλια, καρβοξύλια, αιθερικές ομάδες) στις οποίες ο μόλυβδος είναι συνδεδεμένος, λόγω πρόσδεσης ιόντων επί του εξανθρακώματος.



Εικόνα 4.1: Απεικόνιση του μηχανισμού προσρόφησης Pb^{2+} από βιοεξανθράκωμα λυματολάσσης συμπεριλαμβανομένων: (1) ανταλλαγής μετάλλου με Ca^{2+} και Mg^{2+} , οδηγώντας σε συν-καταβύθιση και συμπλοκοποίηση εντός των εσωτερικών-σφαιρών (2) επιφανειακή συμπλοκοποίηση με ελεύθερες καρβοξυλικές και υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες, (3) άλλα, συμπλοκοποίηση εντός των ελευθέρων σφαιρών με τα ελεύθερα υδροξύλια των ορυκτών οξειδίων και καθιζήσεων επιφάνειας.¹⁹⁰

Σε συμφωνία με άλλες μελέτες, η προσρόφηση του μολύβδου από εξανθρακώματα λυματολάσσης, προκύπτει από την κατακρήμνιση ή συμπλοκοποίηση του μολύβδου με μέταλλα της επιφάνειας, λόγω της σταδιακής απελευθέρωσης αρνητικά φορτισμένων ιόντων (ανθρακικά, φωσφορικά). Ως επακόλουθο, συνάγεται ότι το βιοεξανθράκωμα απομακρύνει τον μόλυβδο από το διάλυμα, δεδομένων των αναπτυσσόμενων χημικών δεσμών του μετάλλου με τα ιόντα (Εικόνα 4.1).¹⁹⁰

Παρόμοια πειράματα των Nan Zhou, et. al.,¹⁹¹ με βιομάζα προερχόμενη από φλούδες μπανάνας για την απομάκρυνση μολύβδου, έδειξαν ότι η αλλαγή των δεσμών άνθρακα-οξυγόνου (C=O/O-C=O) και η εμφάνιση δεσμών μολύβδου-οξυγόνου-άνθρακα (Pb-O/Pb-O-C) στην επιφάνεια μετά την προσρόφηση, επιβεβαιώνει την ανταλλαγή ιόντων σαν επικρατέστερο μηχανισμό.

Τέλος, για εξανθρακώματα προερχόμενα από ζωικά απόβλητα και κοπριές, βιβλιογραφικές αναφορές έχουν αποδείξει ότι η αποτελεσματικότητα τους να προσροφούν τον μόλυβδο οφείλεται στην κατακρήμνιση αυτού, αλλά και στο γεγονός ότι η τέφρα τους είναι πλούσια σε Ca, το οποίο δρα ενισχυτικά στην διαδικασία της προσρόφησης.¹⁹²

Η μελέτη με την μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), κρίνεται απαραίτητη για την επισκόπηση και την επιβεβαίωση της παρουσίας των οξυγονωμένων αυτών λειτουργικών ομάδων στα εξανθρακώματα και την περαιτέρω επαλήθευση των παραπάνω.

Σαν προσροφητές για την μελέτη της απομάκρυνσης του Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιήθηκαν τα μη εμποτισμένα (κλαδοδέματα ελιάς, ζωικά απόβλητα CF) και τα αντίστοιχα εμποτισμένα (κλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3 , ζωικά απόβλητα CF+ K_2CO_3), τα οποία προέκυψαν κατόπιν πυρόλυσης στους $400^\circ C$, καθώς αυτή βρέθηκε να είναι η θερμοκρασία που δίνει τη μέγιστη απόδοση σε στερεό υλικό. Δεδομένου ότι ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο δεν είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, στη συγκεκριμένη φάση πειραμάτων τα δείγματα παρέμειναν στον φούρνο πυρόλυσης για 60 min (βλ. Ενότητα 4.4).

4.6.1. Κινητική της προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης πραγματοποιείται για την εξαγωγή πληροφοριών που σχετίζονται με την ταχύτητα της προσρόφησης και το κατά πόσο αυτή επηρεάζεται από την συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα, όπως επίσης και για τους μηχανισμούς από τους οποίους διέπεται η προσρόφηση. Για τον έλεγχο του ρυθμού της προσρόφησης του Pb^{2+} , χρησιμοποιήθηκαν τα μαθηματικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης.

- **Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης**

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergen εκφράζεται από την εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.3)$$

Όπου:

q_e και q_t (mg/g): Χωρητικότητα της προσρόφησης, που δηλώνει την ποσότητα του βαρέως μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t , αντίστοιχα.

k_1 (1/h): η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης.

Μετά από ολοκλήρωση για οριακές συνθήκες $q_i=0$ για $t=0$ και $q_i=q_t$ για $t=t$, η εξίσωση (4.3) γίνεται:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.4)$$

Περαιτέρω, κατόπιν λογαρίθμησης της (4.4) προκύπτει ότι:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.5)$$

Οι τιμές των k_1 και q_e προκύπτουν από την γραφική παράσταση του $\log(q_e - q_t)$ με το t .

- **Μοντέλο Ψευδό-δεύτερης τάξης**

Το μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης εκφράζεται από την εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.6)$$

Μετά από ολοκλήρωση για δεδομένες οριακές συνθήκες, η εξίσωση (4.6) γίνεται:

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)} \quad (4.7)$$

ή αλλιώς:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.8)$$

Όπου:

q_e και q_t (mg/g): Χωρητικότητα της προσρόφησης, που δηλώνει την ποσότητα του βαρέως μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t , αντίστοιχα.

k_2 (g/(mg·h)): η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδό-δεύτερης τάξης.

$k_2 q_e^2$ (g/(mg·h)): ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης

Οι τιμές των k_2 και q_e προκύπτουν από την γραφική παράσταση του t/q_t με το t .

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των αποτελεσμάτων των πειραμάτων κινητικής με τα μοντέλα ψευδό-πρώτης και ψευδό-δεύτερης τάξης παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.18 και 4.19, αντίστοιχα.

Για το μη-εμποτισμένο δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς, η ισορροπία της αντίδρασης επιτευχθεί μετά από 60 λεπτά, σε αντίθεση με το αντίστοιχο εμποτισμένο που επήλθε μετά από 120 λεπτά. Αντίθετα, για τα ζωικά απόβλητα CF, χρειάστηκαν 3 ώρες έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία. Ωστόσο, για την περίπτωση των ζωικών αποβλήτων CF+ K₂CO₃, η προσροφητική ικανότητα παίρνει την μέγιστη τιμή της στα 20 λεπτά και μετά τον χρόνο αυτόν παρουσιάζει τιμές πολύ κοντά σε αυτήν μέχρι τα 720 min που ήταν ο μέγιστος χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων. Εν κατακλείδι, οι χρόνοι επίτευξης ισορροπίας, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν και ως χρόνοι επαφής στα πειράματα ισορροπίας, ήταν για όλα τα δείγματα μικρότεροι ή ίσοι των 180 λεπτών.

Πίνακας 4.18: Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης για την προσρόφηση Pb^{2+} από τα εξανθρακώματα.

| Προσροφητής | q_e (mg/g) | k_1 (1/h) | R^2 |
|------------------------------|--------------|-------------|-------|
| Κλαδοδέματα ελιάς | 0,639957 | 0,025333 | 0,837 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 1,909853 | 0,018424 | 0,938 |
| Κλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3 | 1,264736 | 0,025333 | 0,901 |
| Ζωικά απόβλητα CF+ K_2CO_3 | 0,387258 | 0,018424 | 0,708 |

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.18 για το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και τους συντελεστές συσχέτισης, αυτοί παρουσιάζουν μη ικανοποιητικές τιμές για κάποια δείγματα (π.χ. ζωικά απόβλητα CF+ K_2CO_3 με $R^2=0,708$), καθιστώντας το μοντέλο μη εφαρμόσιμο για την συγκεκριμένη προσρόφηση. Ωστόσο, ακόμα και για περιπτώσεις που οι συντελεστές συσχέτισης ήταν μεγάλοι (π.χ. ζωικά απόβλητα CF με $R^2=0,938$), μεγάλη απόκλιση παρατηρείται μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών q_e . Συμπερασματικά, η μη περιγραφή της εξέλιξης της προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου από το μοντέλο της ψευδο-πρώτης-τάξης, πιθανόν να δηλώνει ότι η διεργασία ακολουθεί έναν πολυπλοκότερο μηχανισμό.

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 4.19, προκύπτει ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοιώνει σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό την κινητική του προσροφητικού συστήματος που μελετήθηκε, με τους συντελεστές συσχέτισης (R^2) να κυμαίνονται από 0,999 έως 1. Από τις προκύπτουσες τιμές του συντελεστή συσχέτισης συμπεραίνεται ότι, οι υπολογίσιμες τιμές του q_e βρίσκονται σε σύγκλιση με τις αντίστοιχες πειραματικές.

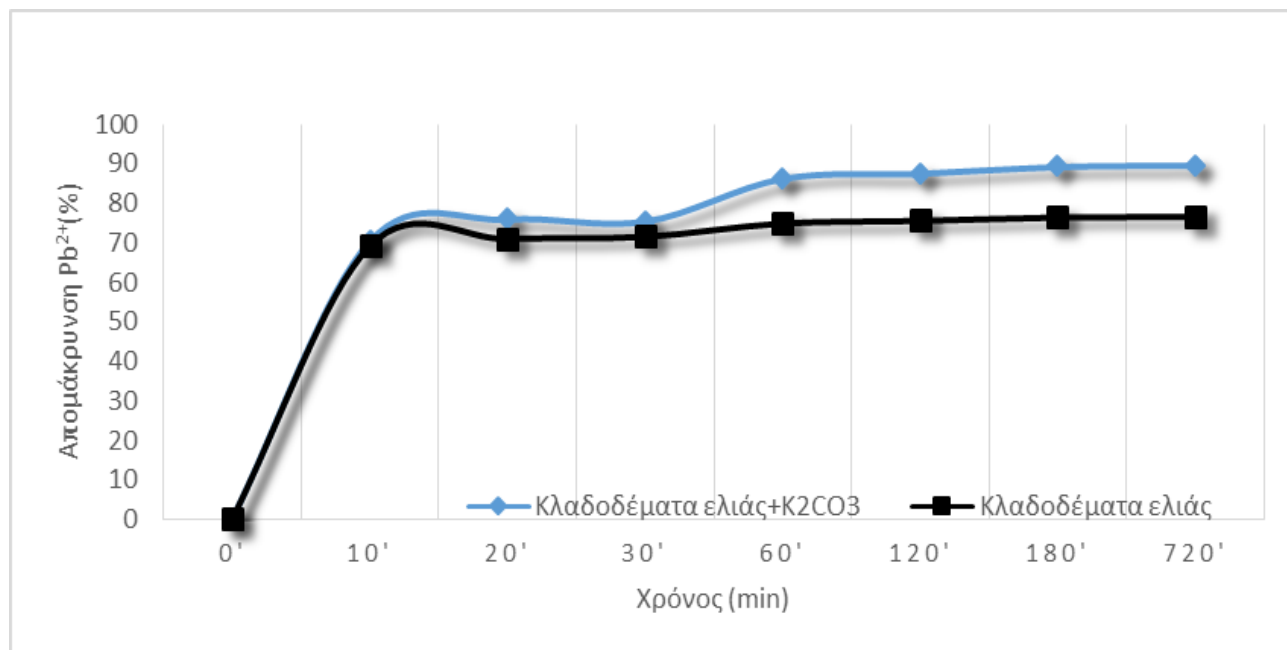
Πίνακας 4.19: Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση Pb^{2+} από τα εξανθρακώματα.

| Προσροφητής | q_e (mg/g) | k_2 (g/(mg·h)) | R^2 |
|------------------------------|--------------|------------------|-------|
| Κλαδοδέματα ελιάς | 3,003003 | 0,055555 | 1 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 3,215434 | 0,330689 | 0,999 |
| Κλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3 | 3,521127 | 0,078801 | 1 |
| Ζωικά απόβλητα CF+ K_2CO_3 | 3,831418 | 0,011512 | 1 |

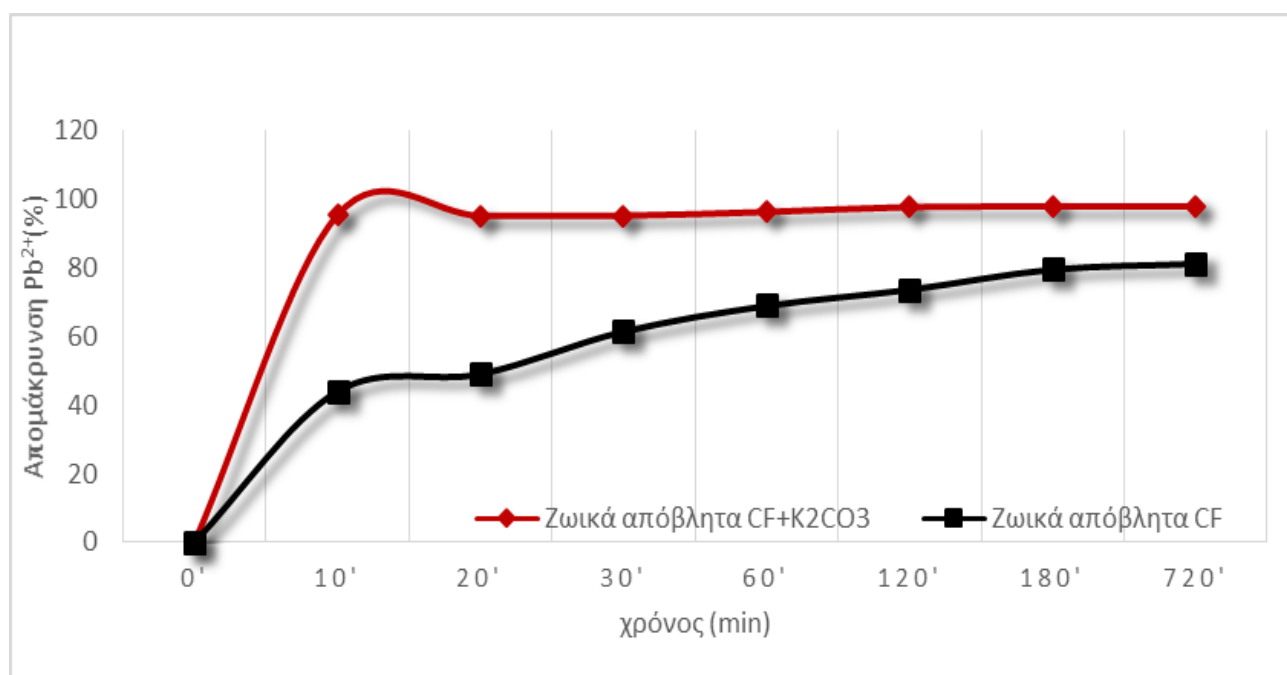
Λόγω του γεγονότος ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης-τάξης προσομοιώνει τα πειραματικά δεδομένα για την προσέγγιση της κινητικής σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό, περιγράφοντας το σύνολο της διεργασίας, συνεπάγεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων που υπάρχουν στην επιφάνεια του προσροφητή, ενώ ο ρυθμιστικός μηχανισμός από τον οποίο καθορίζεται η προσρόφηση είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ του προσροφητή και του προσροφήματος.¹⁹³ Κατά την χημική

ρόφηση λαμβάνει χώρα αμοιβαία συνεισφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων σθένους μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου.¹⁹⁴

Τα ευρήματα αναφορικά με την επίδραση του χρόνου της αντίδρασης στην απομάκρυνση του Pb^{2+} από τα εμποτισμένα εξανθρακώματα έναντι των αρχικών, παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.28 και 4.29, αντίστοιχα.

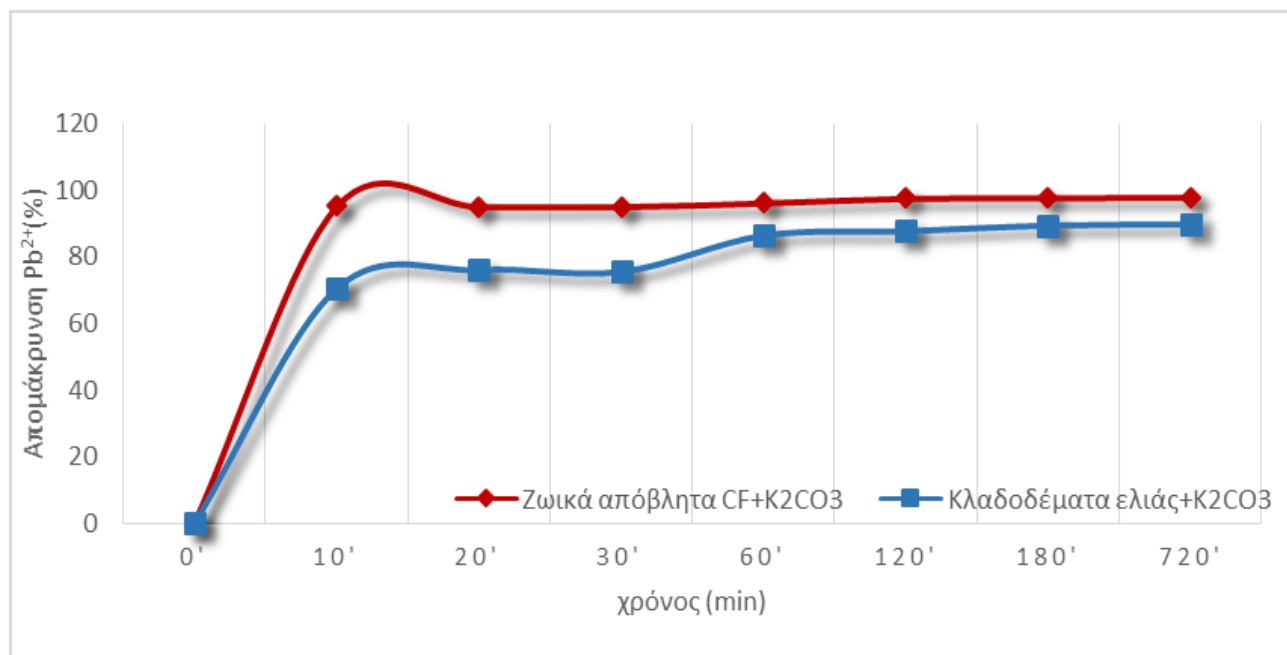


Διάγραμμα 4.28: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Pb^{2+} από βιοεξανθρακώματα Κλαδοδεμάτων ελιάς και Κλαδοδεμάτων ελιάς+K₂CO₃. (αρχική συγκέντρωση Pb^{2+} : 15 mg/L, δόση προσροφητή: 4 g/L).



Διάγραμμα 4.29: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Pb^{2+} από βιοεξανθρακώματα Ζωικών αποβλήτων CF και Ζωικών απόβλητων CF+ K₂CO₃. (αρχική συγκέντρωση Pb^{2+} : 15 mg/L, δόση προσροφητή: 4 g/L).

Όπως αποτυπώνεται και διαγραμματικά, ο ρυθμός αύξησης της προσροφητικής ικανότητας και της απομάκρυνσης είναι ταχύτατος στα αρχικά στάδια, ενώ λόγω της παρεμπόδισης της διάχυσης στους μικροπόρους, επιβραδύνει στα τελικά στάδια. Ακολουθώς παρατίθεται συγκριτικό διάγραμμα (Διάγραμμα 4.30) με τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης μολύβδου για τα τροποποιημένα εξανθρακώματα.



Διάγραμμα 4.30: Συγκριτικό διάγραμμα επίδρασης χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Pb²⁺ από Κλαδοδέματα ελιάς+K₂CO₃ και Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃. (αρχική συγκέντρωση Pb²⁺: 15 mg/L, δόση προσροφητή: 4 g/L).

Οι παρατηρούμενες μέγιστες απομακρύνσεις Pb²⁺ σημειώθηκαν για τα εμποτισμένα δείγματα των κλαδοδεμάτων ελιάς(>89%) και των ζωικών αποβλήτων CF (>97%) για χρονικό διάστημα 720 λεπτών, τα οποία θα μελετηθούν περαιτέρω μέσω των πειραμάτων ισορροπίας.

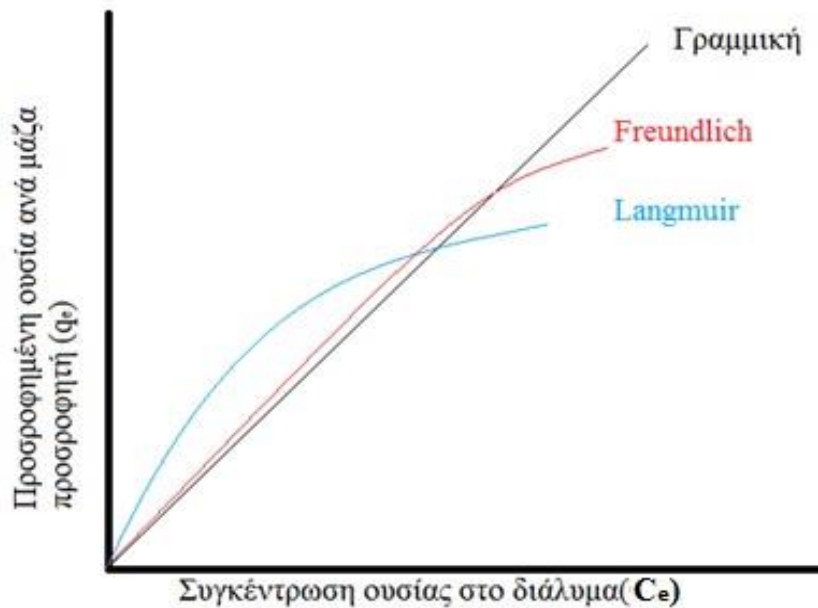
4.6.2. Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Μελετώντας την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής, με περαιτέρω προσρόφηση μορίων να συνεπάγεται την αποδέσμευση των ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσρόφησι.

Για συνθήκες ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία, η διεργασία της προσρόφησης μπορεί να περιγράφει από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, q_e , συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, C_e .¹⁹⁵

Συμπερασματικά, ως ισόθερμη προσρόφησης ορίζεται η μαθηματική σχέση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και την στερεά φάση του διαλύματος, με σκοπό την άντληση πληροφοριών σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος.^{131,196}

Διάφορες ισόθερμες που περιγράφουν την ισορροπία της προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς, με τις πιο σημαντικές να απεικονίζονται διαγραμματικά ακολούθως:¹⁹⁵



Διάγραμμα 4.31 : Γραφική απεικόνιση ισόθερμων προσρόφησης (Γραμμική, Freundlich, Langmuir).¹⁹⁵

- **Γραμμική ισόθερμη**

Η μαθηματική έκφραση που περιγράφει την γραμμική ισόθερμη είναι:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (4.9)$$

Όπου:

q_e (mg/g): η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία.

K_d (L/mg): ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης

C_e (mg/L): η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης και παρουσιάζει την τάση της

προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, μεγαλύτερη κλίση της γραφικής παράστασης, συνεπάγεται αύξηση της τιμής του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης και δηλώνει την τάση της ουσίας να προσροφηθεί στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Σε αντίθετη περίπτωση, η μείωση της κλίσης της γραμμικής ισόθερμης, υποδηλώνει την τάση παραμονής της εξεταζόμενης ουσίας στο διάλυμα.

Η προσομοίωση των ισόθερμων προσρόφησης του Pb^{2+} , στα δύο βιοεξανθρακώματα και στο έδαφος βασίστηκε στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich.

- **Ισόθερμη Langmuir**

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης και διέπεται από τις παρακάτω υποθέσεις:

Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό καθορισμένων θέσεων προσρόφησης, όπου και προσροφώνται οι ουσίες. Κατά την ισορροπία, η προσρόφηση περιορίζεται σε μόνο μία στοιβάδα (μονοστρωματική προσρόφηση) και εκφράζει την μέγιστη προσρόφηση. Η επιφάνεια είναι ομοιογενής (σταθερή θερμότητα προσρόφησης για όλα τα σημεία) και δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας και τέλος η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του.

Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς, με τις περισσότερες παραδοχές που αναφέρονται παραπάνω να μην γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες.

Η εξίσωση Langmuir έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4.10)$$

Όπου:

q_e (mg/g): η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

C_e (mg/L): η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

Q (mg/g): η παράμετρος της ισόθερμης (Langmuir), που αντιπροσωπεύει την μέγιστη ποσότητα ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί στον προσροφητή, έτσι ώστε να σχηματιστεί μονοστρωματική επιφάνεια

b (L/mg): η παράμετρος της ισόθερμης (Langmuir), που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης.

Μετά από γραμικοποίηση, η εξίσωση (4.10) παίρνει την μορφή:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (4.11)$$

Οι τιμές των Q και b προκύπτουν από την γραφική παράσταση του C_e/q_e με το C_e (ο όρος $\frac{1}{Q}$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $\frac{1}{b \cdot Q}$ είναι η τεταγμένη της ευθείας).

Ωστόσο, προκειμένου να προβλεφθεί αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζεται ο αδιάστατος συντελεστής R_L :

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (4.12)$$

Όπου:

C_0 (mg/L): η ανώτατη αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε

b (L/mg): η παράμετρος της ισόθερμης Langmuir

Σύμφωνα με τον συντελεστή R_L και την φυσική σημασία του, ένα σύστημα προσρόφησης καθορίζεται ως ευνοϊκό ή μη-ευνοϊκό όπως περιγράφεται από τον Πίνακα 4.20:

Πίνακας 4.20: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Langmuir βάσει της παραμέτρου R_L .¹³¹

| R_L | Προσρόφηση |
|---------------|--------------|
| $R_L > 1$ | Μη ευνοϊκή |
| $R_L = 1$ | Γραμμική |
| $0 < R_L < 1$ | Ευνοϊκή |
| $R_L = 0$ | Αντιστρέψιμη |

Έχει αποδειχθεί από μελέτες ότι, τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγράψουν προσομοιάζοντας την προσρόφηση μέσω της εξίσωσης της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης.

Άλλες μελέτες έδειξαν ότι, η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση. Αντίθετα, οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση, ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς

σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση, όσο και την κατακρήμνιση.¹⁹⁷

- **Ισόθερμη Freundlich**

Η ισόθερμη Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εφαρμογές της μηχανικής περιβάλλοντος για την περιγραφή της προσρόφησης και διέπεται από τις παρακάτω παραδοχές:

Η προσρόφηση στην επιφάνεια πραγματοποιείται σε πολλές στοιβάδες (πολυστρωματική προσρόφηση), η επιφάνεια του προσροφητή είναι ετερογενής και η συγκέντρωση της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί σε αυτήν αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα.

Βάσει των παραπάνω παραδοχών, προκύπτει πως δεν υπάρχει ανώτατο όριο της προσροφούμενης ουσίας, κάτι το οποίο είναι πρακτικά αδύνατο. Αυτός είναι ο λόγος που το συγκεκριμένο μοντέλο βρίσκει χρήσεις για την περιγραφή χαμηλών ή μεσαίων συγκεντρώσεων προσρόφησης.¹⁹⁸

Η εκθετική εξίσωση Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (4.13)$$

Όπου:

q_e (mg/g): η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

K ((mg/g)(L/mg)^{1/n}): ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης (Freundlich), που σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί

C_e (mg/L): η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

$1/n$: η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης (Freundlich), που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης κατόπιν λογαρίθμησης της (4.13) προκύπτει ως εξής:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.14)$$

Οι τιμές των K και $1/n$ προκύπτουν από την γραφική παράσταση του $\log q_e$ με το $\log C_e$. Η συντελεστής K είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1/n$ είναι η τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παρακάτω εξίσωση.¹³²

Πίνακας 4.21: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich βάσει της αδιάστατης παραμέτρου $1/n$.

| $1/n$ | Προσρόφηση |
|---------|---------------------------|
| $1/n=0$ | Μη αντιστρεπτή προσρόφηση |
| $1/n=1$ | Γραμμική ισόθερμη* |
| $1/n<1$ | Ευνοϊκή ισόθερμη |
| $1/n>1$ | Μη-ευνοϊκή ισόθερμη |

*Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής κατανομής K ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d .

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Σε πρώτο στάδιο αναλύθηκαν τα δεδομένα για τον προσδιορισμό της ποσότητας του μετάλλου που δεν προσροφήθηκε από τα εξανθρακώματα με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

Ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή ανά μονάδα μάζας για τον μόλυβδο υπολογίστηκε μέσω της σχέσης:¹⁸⁵

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.15)$$

Όπου:

q_e (mg/g): η προσροφούμενη ποσότητα Pb^{2+} ανά μονάδα μάζας προσροφητή ή αλλιώς προσροφητική ικανότητα του προσροφητή

C_0 και C_e (mg/L): η αρχική και τελική αντίστοιχα συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα

V (L): ο όγκος του διαλύματος

m (g): η μάζα του προσροφητή

Στην συνέχεια έγινε υπολογισμός της απομάκρυνσης μετάλλου σε κάθε περίπτωση μετά την χρήση του προσροφητή

Η απομάκρυνση υπολογίζεται με την σχέση:¹⁸⁸

$$\text{Απομάκρυνση } \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (4.16)$$

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 4.6.1, οι χρόνοι επαφής που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προσρόφησης των εξανθρακωμάτων, καθορίστηκαν από τους χρόνους ισορροπίας των κινητικών πειραμάτων (180 min). Αφού έγινε γνωστή η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή σε κάθε περίπτωση, μελετήθηκε το μοντέλο της ισόθερμης με το οποίο επέρχεται η στοιχειώδης ισορροπία. Κατόπιν εισαγωγής των αποτελεσμάτων στα δύο προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης (Langmuir, Freundlich), διαπιστώθηκε ο βαθμός στον οποίο επαληθεύονται. Η επαλήθευση αυτών πραγματοποιείται μέσω του συντελεστή συσχέτισης (R^2), ο οποίος υπολογίζεται με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, και καταδεικνύει το μοντέλο που αντιπροσωπεύει κατά τον μέγιστο βαθμό την προσρόφηση που μελετάται.

Από τη γραφική παράσταση των γραμμικοποιημένων εξισώσεων των Freundlich και Langmuir (εξισώσεις 4.11 και 4.14) προκύπτουν οι σταθερές και οι συντελεστές συσχέτισης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.22. Οι ισόθερμες προσρόφησης του Pb^{2+} , για όλα τα υπό εξέταση δείγματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.32 και 4.35.

Σύμφωνα με τους συντελεστές συσχέτισης, για τον Pb^{2+} και τους υπό εξέταση προσροφητές που μελετήθηκαν, καλύτερη προσομοίωση των ισόθερμων προέκυψε από το μοντέλο του Freundlich σε σχέση με αυτό του Langmuir. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης για το μοντέλο του Langmuir ήταν πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του Freundlich, παρόλο που η καμπύλη Langmuir ήταν αρκετά κοντά με αυτήν του Freundlich σε κάποιες περιπτώσεις όπως και με τα πειραματικά δεδομένα. Μάλιστα, για το δείγμα των Ζωικών αποβλήτων CF + K_2CO_3 , το μοντέλο του Langmuir δεν ήταν δυνατό να προσομοιάσει καθόλου τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αναφορικά με τον συντελεστή R_L για τα δείγματα που προσομοιάζονταν από το μοντέλο του Langmuir, και στις τρεις συνολικά περιπτώσεις οι προσροφήσεις χαρακτηρίζονται ως μη-ευνοϊκές.

Από την άλλη μεριά οι τιμές των R^2 για το μοντέλο του Freundlich βρέθηκαν για όλα τα υπό εξέταση σε αρκετά ικανοποιητικά επίπεδα, με χαμηλότερη τιμή αυτή του δείγματος των ζωικών αποβλήτων CF + K_2CO_3 (0,9176) και υψηλότερη αυτή του δείγματος των ζωικών αποβλήτων CF (0,9988). Η αποτυχία του μοντέλου Langmuir να προσομοιάσει τα αποτελέσματα των πειραματικών τιμών είναι πιθανό να οφείλεται στην ανομοιογένεια της επιφάνειας των αρχικών βιοεξανθρακωμάτων και κατ' επέκταση των παραγόμενων τροποποιημένων.

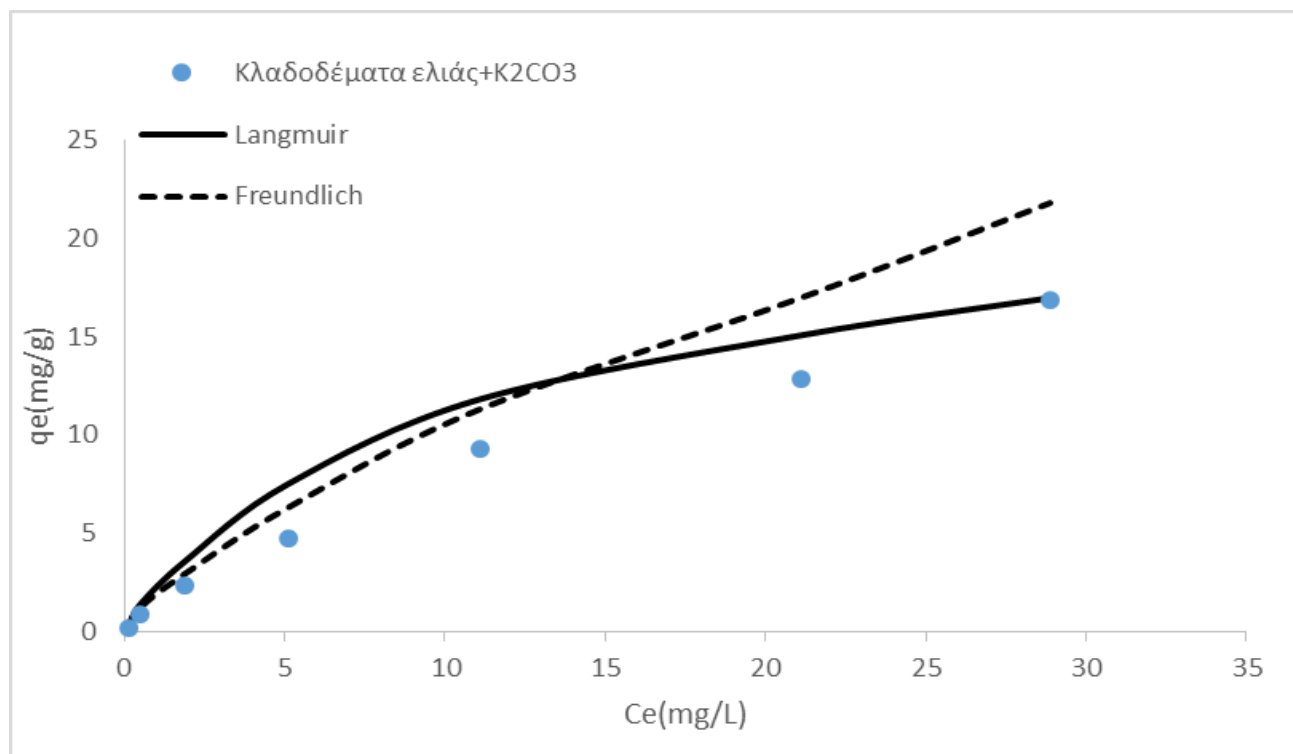
Τέλος, βάσει των τιμών της αδιάστατης σταθεράς $1/n$, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.22, προκύπτει το συμπέρασμα για το αν οι ισόθερμες είναι ευνοϊκές ή όχι. Η χρήση του δείγματος των ζωικών αποβλήτων CF + K_2CO_3 ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του μολύβδου οδήγησε σε μη ευνοϊκές ισόθερμες ($1/n > 1$). Αντίθετα, τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν έδωσαν ευνοϊκές ισόθερμες ($1/n < 1$).

Πίνακας 4.22: Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir.

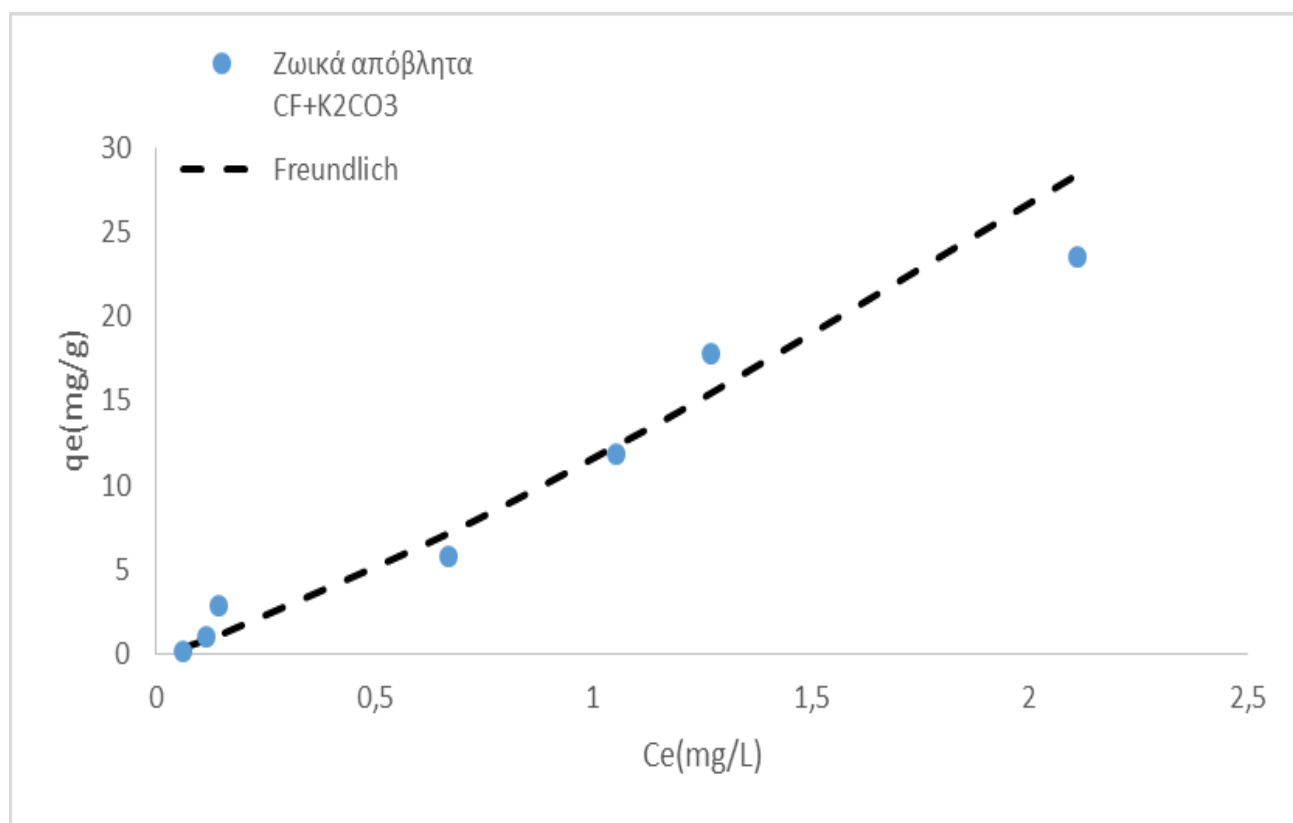
| Προσροφητής | Μοντέλο Langmuir | | | Μοντέλο Freundlich | | |
|-------------------------------|------------------|----------------------|--------|--------------------|--------|--------|
| | Q | B | R^2 | K | $1/n$ | R^2 |
| Κλαδοδέματα ελιάς | 36,9 | 0,019 | 0,9127 | 0,679 | 0,8912 | 0,9976 |
| Ζωικά απόβλητα CF | 555 | $1,75 \cdot 10^{-3}$ | 0,0342 | 0,986 | 0,9806 | 0,9988 |
| Κλαδοδέματα ελιάς + K_2CO_3 | 26,1 | 0,053 | 0,9306 | 1,232 | 0,8077 | 0,9901 |
| Ζωικά απόβλητα CF + K_2CO_3 | NF ^a | NF | NF | 11,60 | 1,1928 | 0,9176 |

^a NF: No fit (το μοντέλο δεν προσομοιάζει)

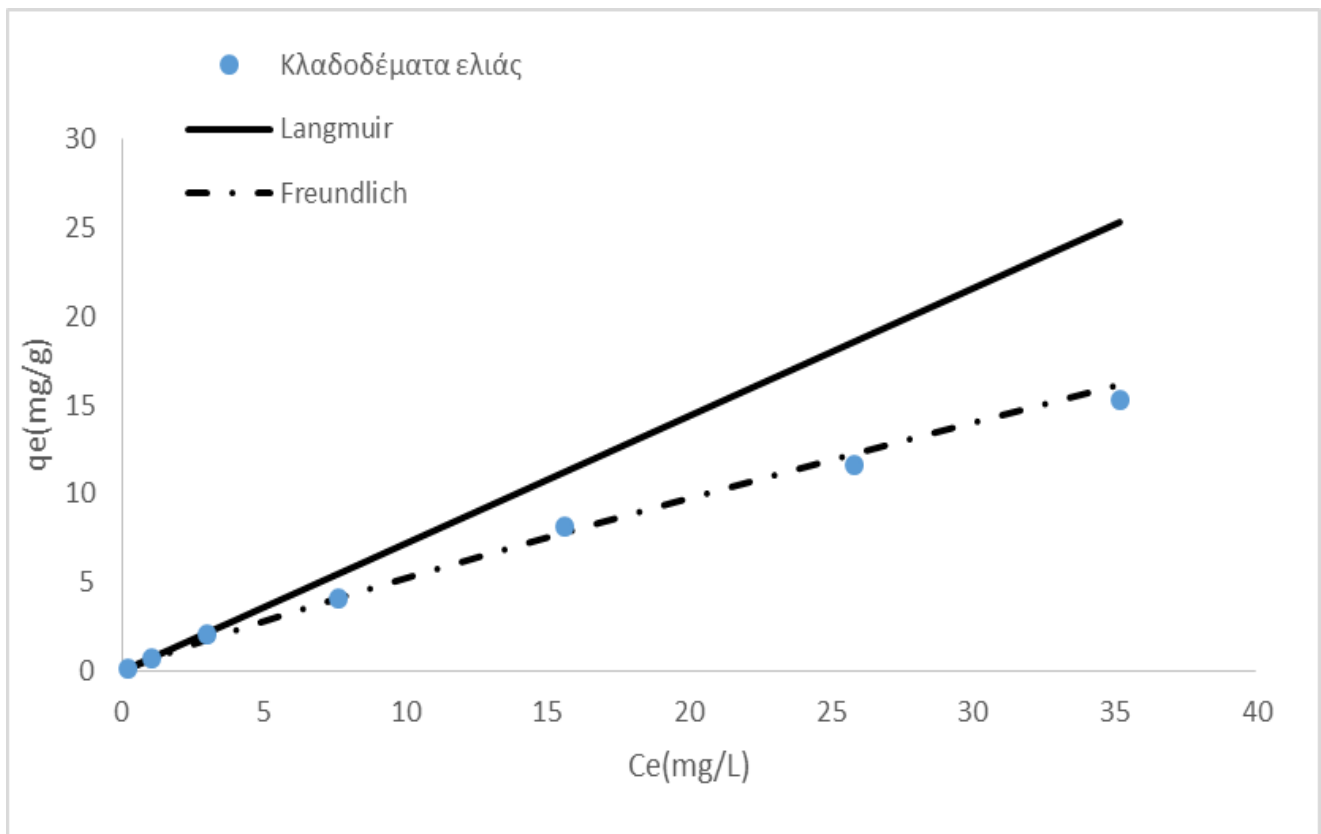
Κατόπιν εφαρμογής των εμπειρικών μοντέλων των ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Freundlich προέκυψαν οι συντελεστές συσχέτισης και οι παράμετροι της κάθε ισόθερμης. Οι γραφικές παραστάσεις που επαληθεύουν τα θεωρητικά δεδομένα παραθέτονται στο παράρτημα.



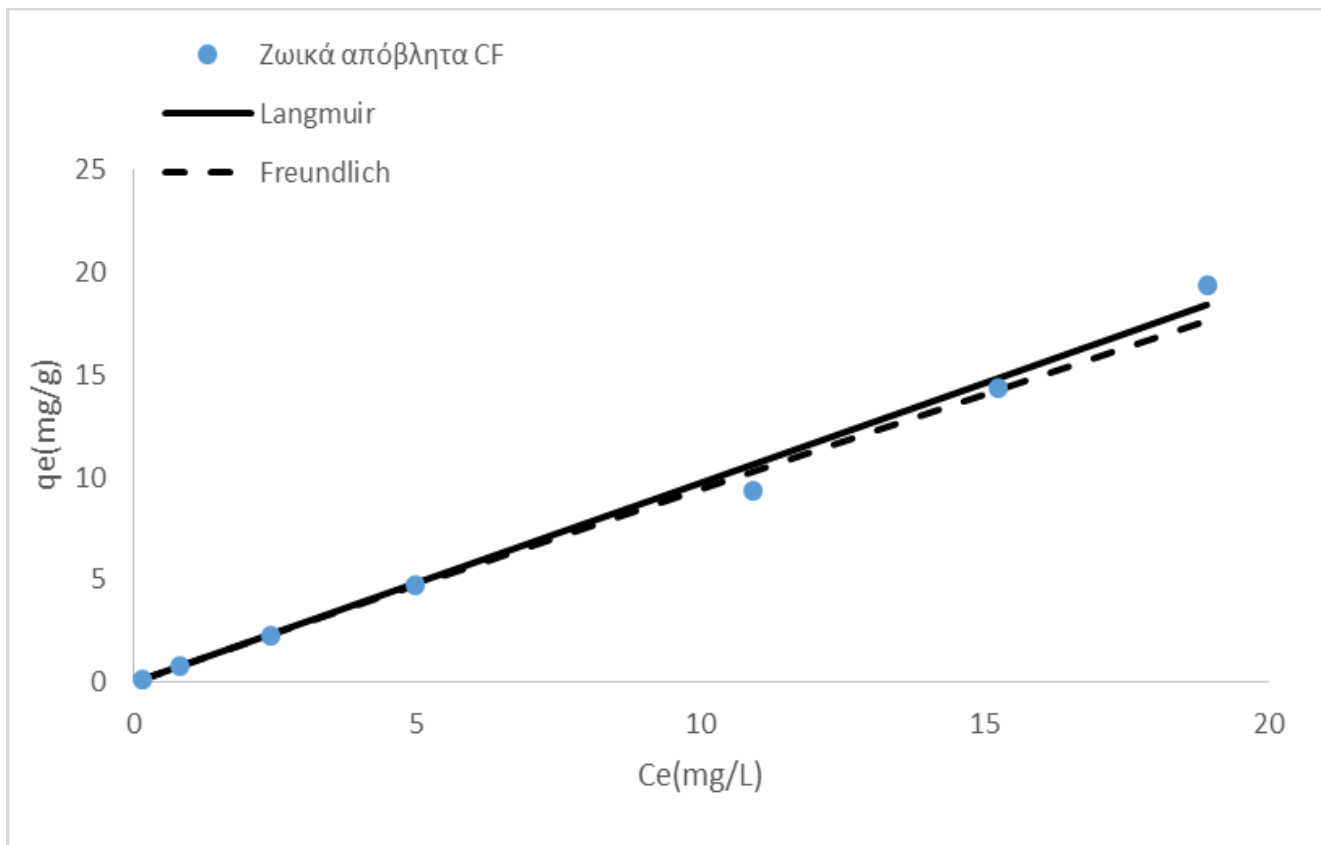
Διάγραμμα 4.32: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb^{2+} , Κλαδοδέματα ελιάς + K_2CO_3 .



Διάγραμμα 4.33: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb^{2+} , στα Ζωικά απόβλητα CF + K_2CO_3 .



Διάγραμμα 4.34: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb^{2+} , Κλαδοδέματα ελιάς.



Διάγραμμα 4.35: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb^{2+} , στα Ζωικά απόβλητα CF

Στον Πίνακα 4.23 παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά απομακρύνσεων που σημειώθηκαν από τα τέσσερα προσροφητικά υλικά, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μολύβδου, στα πειράματα ισορροπίας.

Συγκρίνοντας τα ποσοστά απομάκρυνσης μολύβδου των εμποτισμένων με K_2CO_3 βιοεξανθρακωμάτων με τα αντίστοιχα των μη τροποποιημένων (βλ. Πίνακα 4.21), προκύπτει ότι ο εμποτισμός των δειγμάτων ενίσχυσε σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα έναντι του Pb^{2+} . Το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από τα κλαδοδέματα ελιάς παρουσίασε χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα Pb^{2+} (73,56%) συγκρινόμενο με το αντίστοιχο τροποποιημένο, το οποίο απομάκρυνε ποσοστό της τάξης του 87,44% της αρχικής συγκεντρώσης του μετάλλου.

Η αποτελεσματικότητα των κλαδοδεμάτων ελιάς να απομακρύνουν τον Pb^{2+} είναι πιθανό να οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και των οξειδίων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα. Ωστόσο, η αύξηση της αρχικής συγκεντρώσης των διαλυμάτων από 1 σε 100 mg/L είχε ως συνέπεια την μείωση της κατακρατούμενης ποσότητας του μολύβδου ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού από 85,09% σε 70,05% mg/g. Η αυξημένη απομάκρυνση σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι σημαντική στη βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου της προσρόφησης.

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του Πίνακα 4.23, φαίνεται ξεκάθαρα, ότι το δείγμα των Ζωικών αποβλήτων $CF+K_2CO_3$ είναι ο πιο αποτελεσματικός προσροφητής για την απομάκρυνση του Pb^{2+} , καθώς για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου σημείωσε πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης με τα περισσότερα αποτελέσματα να κυμαίνονται στο 97%. Η χαμηλότερη τιμή απομάκρυνσης Pb^{2+} παρατηρήθηκε στην χαμηλότερη εξεταζόμενη συγκεντρώση, κάτι που πιθανόν να μαρτυράει την παρουσία υδροξειδίου του μολύβδου. Όπως έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές, σε χαμηλές συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων, το σχηματιζόμενο υδροξείδιο που είναι σε μικρή ποσότητα είναι πιθανόν να μην καταβυθίζεται αλλά και να μην προσροφάται από το υλικό, λόγω εξασθένησης των ελκτικών δυνάμεων ή λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων η ανταλλαγή με τα H^+ ελαττώνει την τιμή του pH σε τιμές μικρότερες του 4.5. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να εμποδίζεται ο σχηματισμός υδροξειδίου και η προσρόφηση να αυξάνει με την αύξηση της αρχικής συγκεντρώσης.¹⁹⁹

Η μεγάλη αυτή ικανότητα ακινητοποίησης του Pb^{2+} από τα ζωικά απόβλητα CF είναι πιθανό να οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του κατιοντικού μετάλλου και των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του εξανθρακώματος. Επιπρόσθετα, όπως προαναφέρθηκε, σε μεγαλύτερο βαθμό τα ζωικά απόβλητα CF (εμποτισμένα και μη) και σε μικρότερο τα κλαδοδέματα ελιάς (εμποτισμένα και μη), δύνανται να έχουν βελτιωμένες προσροφητικές ιδιότητες λόγω της παρουσίας Ca στην τέφρα τους.²⁰⁰

Άλλωστε, με βάση το γεγονός ότι το $CaCO_3$ είναι το κύριο συστατικό του κελύφους αβγών, πολλές μελέτες έχουν στοχεύσει στην παραγωγή διαλυμάτων από αυτές τις βιομάζες με σκοπό την χρήση τους ως μέσα τροποποίησης εξανθρακωμάτων χαμηλού κόστους.²⁰¹

Πίνακας 4.23: Μέγιστες απομακρύνσεις (%) του Pb^{2+} , που σημειώθηκαν για τις χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας.

| Αρχική συγκέντρωση Μετάλλου (mg/L) | Μέγιστη Απομάκρυνση (%) | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Κλαδοδέματα ελιάς | Ζωικά απόβλητα CF | Κλαδοδέματα ελιάς + K_2CO_3 | Ζωικά απόβλητα CF + K_2CO_3 |
| 1 | 74,50 | 80,60 | 85,09 | 92,88 |
| 5 | 73,56 | 80,10 | 87,44 | 97,20 |
| 10 | 73,61 | 78,79 | 83,32 | 98,74 |
| 25 | 68,22 | 79,32 | 78,72 | 97,21 |
| 50 | 67,67 | 77,43 | 77,09 | 97,82 |
| 75 | 64,40 | 78,98 | 70,93 | 98,25 |
| 100 | 63,50 | 80,37 | 70,05 | 97,81 |

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

pH

Στον Πίνακα 4.24. παρουσιάζονται οι τιμές pH των διαλυμάτων πριν και μετά την προσρόφηση του μολύβδου (κατόπιν διέλευσης του χρόνου ισορροπίας), για διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλου.

Πίνακας 4.24: Διακύμανση τιμών pH των εξανθρακωμάτων στα διαλύματα Pb^{2+} , πριν και μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων του Πίνακα 4.21.

| Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L) | pH πριν την προσρόφηση | | | | pH μετά την προσρόφηση ^α | | | |
|---|------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | Κλαδοδέματα ελιάς | Ζωικά απόβλητα CF | Κλαδοδέματα ελιάς + K_2CO_3 | Ζωικά απόβλητα CF + K_2CO_3 | Κλαδοδέματα ελιάς | Ζωικά απόβλητα CF | Κλαδοδέματα ελιάς + K_2CO_3 | Ζωικά απόβλητα CF + K_2CO_3 |
| 1 | 8,13 | 10,37 | 9,43 | 10,07 | 8,17 | 10,18 | 9,36 | 10,63 |
| 5 | 8,12 | 10,47 | 9,72 | 10,13 | 8,14 | 10,35 | 9,67 | 10,19 |
| 10 | 8,10 | 10,22 | 9,65 | 10,14 | 8,09 | 10,29 | 9,62 | 10,60 |
| 25 | 8,15 | 10,10 | 9,63 | 10,11 | 8,10 | 10,14 | 9,68 | 10,03 |
| 50 | 8,59 | 10,68 | 9,69 | 10,23 | 8,22 | 10,55 | 9,72 | 10,03 |
| 75 | 8,61 | 10,52 | 9,67 | 10,46 | 8,56 | 10,41 | 9,55 | 10,12 |
| 100 | 8,48 | 10,49 | 9,70 | 10,37 | 8,32 | 10,36 | 9,47 | 10,04 |

^α τιμή pH διαλύματος μετά το πέρας του χρόνου ισορροπίας.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί (Πίνακας 4.24), κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης δεν σημειώθηκε σημαντική μεταβολή στις τιμές των pH των διαλυμάτων, καθώς ελάχιστη απόκλιση παρουσιάστηκε πριν και μετά το στάδιο της προσρόφησης ($\text{pH} \pm 1$), πράγμα που σημαίνει ότι οι προσροφητικοί μηχανισμοί των βαρέων μετάλλων δεν επηρεάστηκαν από τις μεταβολές των τιμών του pH των διαλυμάτων.

Η ενδεχόμενη μεταβολή του pH σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές θα είχε σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της πολικότητας της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας από θετική σε αρνητική, με αποτέλεσμα την ευκολότερη έλξη των μεταλλικών ιόντων. Η μεταβολή του pH επιδρά στην αποτελεσματικότητα του ιόντος H^+ , το οποίο δρα ανταγωνιστικά ως προς τα κέντρα ρόφησης

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένας από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης του Pb^{2+} σε χαμηλές τιμές pH είναι η ηλεκτροστατική του έλξη με τις θετικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών, είναι αναμενόμενο οι υψηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης να σημειώνονται σε χαμηλές τιμές pH.²⁰²

Συνεπώς, είναι πολύ πιθανό, οι υψηλές τιμές pH των διαλυμάτων να σχετίζονται με την αποπρωτονοποίηση των λειτουργικών τους ομάδων και κατ' επέκταση την απώθηση των αρνητικά φορτισμένων ιόντων Pb^{2+} . Στον αντίποδα, προβλήματα προσρόφησης είναι πιθανό να παρουσιαστούν και για διαλύματα με πολύ χαμηλές τιμές pH, όπου η διαλυτότητα των μετάλλων που σχηματίζουν σύμπλοκα υδροξυλίου αυξάνει. Βάσει βιβλιογραφίας¹⁸⁹, έχει τονιστεί ότι σε πολύ όξινα διαλύματα, οι λειτουργικές ομάδες των υπαρχόντων εξανθρακωμάτων είναι πρωτονιομένες και θετικά φορτισμένες, καθιστώντας τις συνθήκες προσρόφησης των μετάλλων μη-ευνοϊκές.

Σύμφωνα με τους Hongbo Li et al., 2017¹⁰⁷, Yuan et. al.,²⁰³ αύξηση του pH, οδηγεί σε μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης του Pb^{2+} . Σε πολλές περιπτώσεις η αλκαλική φύση των βιοεξανθρακωμάτων δρα παρεμποδιστικά στην δέσμευση βαρέων μετάλλων, λόγω αύξησης της κινητικότητας και σχηματισμού συμπλόκων υδροξυλίου των μετάλλων (Cu, Pb, Cr). Επιπρόσθετα, για υψηλές τιμές pH των εξανθρακωμάτων, η έκπλυση των μετάλλων από αυτά περιορίζεται σημαντικά.

Γενικότερα για πειράματα προσρόφησης μολύβδου, το βέλτιστο pH κυμαίνεται από 4,0-6,0 όπου λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατακρήμνισης και μειώνεται η πιθανότητα καθίζησης του μετάλλου.¹⁸⁹

Σε κάθε περίπτωση, το pH δεν αποτελεί μοναδικό κριτήριο για την προσρόφηση του μολύβδου. Όπως παρουσιάζεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα των εμποτισμένων δειγμάτων με K_2CO_3 , παρά τον αλκαλικό τους χαρακτήρα εμφάνισαν ιδιαίτερα υψηλές τιμές απομάκρυνσης μολύβδου, πράγμα που σημαίνει πως η πορώδης δομή τους και η ειδική επιφάνεια συντέλεσαν ουσιαστικά.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Αρχικά δείγματα

- Αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης των βιοεξανθρακωμάτων, τον εμπλουτισμό αυτών σε τέφρα, ενώ για τα περισσότερα δείγματα το ποσοστό του βιοαερίου και του βιοελαίου αυξήθηκε .
- Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα C% επί τοις εκατό άνευ τέφρας σε όλα τα βιοεξανθρακώματα ήταν σαφώς μεγαλύτερη από εκείνη της αρχικής βιομάζας, γεγονός που καθιστά τα βιοεξανθρακώματα χρήσιμα για εφαρμογές στο έδαφος, όπου ο άνθρακας δεσμεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- Όλα τα δείγματα των βιοεξανθρακωμάτων εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές ΑΘΔ σε σύγκριση με την αρχική βιομάζα, καθιστώντας ικανή την αξιοποίησή τους για ενεργειακούς σκοπούς έπειτα από μία απλή και οικονομική μέθοδο εμπλουτισμού τους.
- Η ειδική επιφάνεια των ξυλωδών βιοεξανθρακωμάτων ήταν γενικά μικρή. Μεγαλύτερες τιμές παρουσίασε το δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας

πυρόλυσης παρατηρείται και αύξηση της ειδικής επιφάνειας με παράλληλη αύξηση του όγκου των μικροπόρων.

- Τα ζωικά απόβλητα CF εμφάνισαν υψηλή συγκέντρωση στα θρεπτικά Ca, P, Mg, ενώ το πυρηνόξυλο και τα στέμφυλα παρουσίασαν αξιοσημείωτα ποσοστά καλίου.
- Αναφορικά με την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα εξανθρακώματα, οι συγκεντρώσεις τους δεν ξεπέρασαν για κανένα δείγμα τα επιτρεπόμενα όρια των Διεθνών Οργανισμών για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές.

Τροποποιημένα δείγματα

- Εμποτισμός των αρχικών βιομαζών με K_2CO_3 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε εξανθράκωμα με παράλληλη μείωση του βιοελαίου.
- Ο εμποτισμός των δειγμάτων ζωικά απόβλητα CF και κλαδοδέματα ελιάς με K_2CO_3 οδήγησε σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας σε ποσοστά 34,3% και 89,0% αντίστοιχα σε σχέση με τα μη εμποτισμένα δείγματα. Επιπρόσθετα, η τροποποίηση των δειγμάτων με K_2CO_3 είχε θετική επίδραση στο πορώδες των εξανθρακωμάτων, βελτιώνοντας την τιμή του συνολικού όγκου των πόρων τόσο για τα ζωικά απόβλητα CF (70,1%), όσο και για τα κλαδοδέματα ελιάς (74,4%). Ακόμα, παρουσιάστηκαν διαφοροποιήσεις στις τιμές του pH, στις μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης καθώς και στα ποσοστά εμπειριεχόμενης τέφρας.

Κινητική της προσρόφησης

- Η προσέγγιση των μοντέλων της κινητικής της προσρόφησης του Pb^{2+} από τα εξανθρακώματα (τροποποιημένα και μη) προσομοιώνεται στο σύνολο τους από το μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης, περιγράφοντας απόλυτα την διεργασία. Η άριστη προσαρμογή του μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης υποδεικνύει την ύπαρξη αλληλεπίδρασης μεταξύ του μολύβδου και των εξανθρακωμάτων μέσω ανταλλαγής ή συνεισφοράς ηλεκτρονίων (ρυθμιστικό στάδιο μηχανισμού: χημική ρόφηση).

Ισορροπία της προσρόφησης

- Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου στο διάλυμα, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις οι οποίες είναι εξαρτώμενες από το υλικό προέλευσης. Το ποσοστό απομάκρυνσης της προσροφούμενης ποσότητας του μολύβδου ανά μονάδα μάζας εξανθρακώματος για τα κλαδοδέματα ελιάς και το αντίστοιχο εμποτισμένο δείγμα, παρουσίασαν μείωση με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Αντίθετα για τα δείγματα ζωικά απόβλητα CF και ζωικά απόβλητα CF K_2CO_3 , το ποσοστό απομάκρυνσης δεν έδειξε να επηρεάζεται.
- Τα ποσοστά της προσρόφησης του μολύβδου στα υλικά: ζωικά απόβλητα CF (77,43-80,60), κλαδοδέματα ελιάς (63,50-74,50%), ζωικά απόβλητα CF+ K_2CO_3 (92,88-98,74%), και κλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3 (70,05-80,09%), κυμάνθηκαν σε υψηλά επίπεδα.
- Η γραμμική προσαρμογή των μοντέλων των ισόθερμων στα δεδομένα δείχνει ότι το μοντέλο του Freundlich περιγράφει την προσρόφηση του Pb^{2+} για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

Προτάσεις και προοπτικές

Κάποιες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη και έρευνα σχετικά με το αντικείμενο της παρούσας εργασίας αναφέρονται συνοπτικά στη συνέχεια.

- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των τροποποιημένων εξανθρακωμάτων σε άλλα βαρέα μέταλλα ή οργανικούς ρύπους.
- Επιπλέον, προτείνεται τροποποίηση του εξανθρακώματος είτε με χρήση διαφορετικού χημικού μέσου είτε με την πραγματοποίηση φυσικής τροποποίησης (ατμός, CO₂ κ.λ.π.).
- Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από διαφορετικές βιομάζες τροφοδοσίας, ή χρήση αυτών που μελετήθηκαν μαζί με άλλες υπό την μορφή μίγματος.
- Ακόμα, υψηλού ενδιαφέροντος κρίνεται η μελέτη εκρόφησης των μετάλλων από το βιοεξανθράκωμα.
- Επίσης, θα μπορούσε να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα των μετάλλων διαφοροποιώντας τις παραμέτρους που επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης (επίδραση της θερμοκρασίας, επίδραση pH, επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού, ταχύτητα ανάδευσης των διαλυμάτων κ.λ.π.).
- Τέλος, θα μπορούσε να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα των τροποποιημένων εξανθρακωμάτων με την εφαρμογή τους σε ρυπασμένο έδαφος (στήλες εδάφους, κ.λ.π.).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. **Βάμβουκα, Δ., 2009.** Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
2. **Βάμβουκα, Δ., 2002.** Καθαρή χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες γαιανθράκων χαμηλής τάξης, Εκδόσεις Ιων.
12. **Σαξιώνη Σ.Σ., 2012,** Επίδραση αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά και στις εκπομπές αερίων ρύπων και ιχνοστοιχείων, κατά την συν-καύση τους με γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο-μελέτη TG-MS, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
17. **Γραμμέλης Π., 2003.,** Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.

- 45. Αγραφιώτη Ε., 2014.,** Παραγωγή εξανθρακώματος από βιομάζα για περιβαλλοντικές εφαρμογές, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- 115. Β. Γκέκας, Ν.Φραντζεσκάκη, Ε.Κατσιβελα.,** Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών επικίνδυνων αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- 121. Π. Καραφώτιας, Γ. Κτιστάκης, 1997.** “Το δικαίωμα στο περιβάλλον. Προσβολές και προστασία του” Ίδρυμα Μαραγκοπούλου για τα δικαιώματα του ανθρώπου, Εκδ: Αντ. Ν. Σακκούλα, Αθήνα.
- 129. Metcalf & Eddy, 2007.** Μηχανική υγρών αποβλήτων: Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Β΄4η έκδοση.
- 130. Πελλέρα Φ.-Μ., 2011.** Χρήση βιο-εξανθρακώματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- 131. Γιδαράκος Ε.** «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006.
- 132. Ιωάννης Κ. Μητσιός., 2004.** «Γονιμότητα Εδαφών», Εκδόσεις Zymel.
- 138. Μερκουλίδη Γ., 2014.** Αξιοποίηση υπολειμμάτων οινοποιίας, περιοχής Αποκορώνου Χανίων, μέσω καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη.
- 145. Κάρτσωνας Ν., 2005.** Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης παραπροϊόντων επεξεργασίας από μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, Βιβλιοθήκη ΤΕΕ.
- 161. Στυλιανός Ι. Σφακιωτάκης 2016.** Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της κρήτης για παραγωγή ενέργειας-θερμικές και κινητικές αναλύσεις.
- 195. Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη, 2005.** «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπόγειων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, Θεσσαλονίκη.
- 196. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, 2004.** «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 198. Δ.Θ. Λέκκας., 1996.** Περιβαλλοντική Μηχανική Ι. Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
- 199. Μ.Γ. Καπνιστή., 2015.** Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη άμορφων και κρυσταλλικών τροποποιημένων προσροφητικών με βάση φωσφορικές ενώσεις του τιτανίου για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από υδατικά διαλύματα, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα Χημείας, Θεσσαλονίκη.

Διεθνής Βιβλιογραφία

3. **Raveendran, K., Ganesh, A., 1998.** Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*, 77, 769-781.
4. **Mohamed, A. R., Mohammad, M., Darzi, G. N., 2010.** Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1591-1599.
5. **Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L., 2012.** Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*. 114, 663-669.
6. **Sharma A., Pareek V., Zhang D., 2015.** Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 50, Pages 1081-1096.
7. **Jayne H. Wendeatt, Andrew B. Ross, Paul T. Williams, Piers M. Forster, Mohamad A. Nahil, Surjit Singh, 2014.** Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment, *Journal of Environmental Management*, Volume 146, Pages 189-197, ISSN 0301-4797.
8. **Murat Kılıç, Çisem Kırbıyık, Özge Çepelioğullar, Ayşe E. Pütün, 2013.** Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis, *Applied Surface Science*, Volume 283, 15 October 2013, Pages 856-862, ISSN 0169-4332.
9. **A. Garcia-Maraver, D. Salvachúa, M.J. Martínez, L.F. Diaz, M. Zamorano, 2013.** Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees, *Waste Management*, Volume 33, Issue, Pages 2245-2249, ISSN 0956-053X.
10. **Demibras, A., 2004.** Effects of temperature and particle-size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 243-248.
11. **Effects on SO_x and NO_x emissions by co-firing straw and pulverized coal, 1997.** *Fuel and Energy Abstracts*, Volume 38, Issue 4, Page 240.
13. **Skoulou V., Zabaniotou A., 2007.** Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production.
14. **Panoutsou C., Eleftheriadis J., Nikolaou A., 2009.** Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030.
16. **Vlyssides A., Mai S., Barampouti E.M., 2014.** Energy generation potential in Greece from agricultural residues and livestock manure, 2nd International Conference on Sustainable Solid Waste Management.

19. **Narodoslawsky M., Obernberger I., 1995.** Verwendung von holzaschen zur kompostierung, Final Report for the Research Project Nr 4159 of the Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank, Technical University of Graz, Graz.
20. **van Loo S., Koppejan J., 2002.** Handbook of biomass combustion and co-firing, IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede, p.215.
21. **Jala s., Goyal D., 2006.** Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review, Bioresource Technology 97, p. 1136.
22. **Ruckenbauer P., Obernberger I., Holzner H., 1996.** Erforschung der verwendungsmöglichkeiten von aschen aus hackgut und rindenfeuerungen, Final Report of Phase 2 of a research project of the same name, Boku, Wien.
23. **Pels J.R., de Nie D.S., Kiel J.H.A., 2005.** Utilization of ashes from biomass combustion and gasification, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris, p.1038.
24. **Singh nee' Nigam P., Pandey A., 2009.** Biotechnology for agro-industrial residues utilization, SPRINGER publications, chapter 11.
25. **Sutcu M., Akkurt S., 2010.** Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, p. 1785-1793.
26. **Chiang K.Y., Chou P.H., Hua C.R., Chien K.L., Cheeseman C., 2009.** Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, Journal of Hazardous Materials, vol. 171, p. 76-82.
27. **Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U., 2002.** Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, Carbon, vol. 40, p. 2085-2100.
28. **Qian Q., Chen Q., Machida M., Tatsumoto H., Mochidzuki K., Sakoda A., 2009.** Removal of organic contaminants from aqueous solution by cattle manure compost (CMC) derived activated carbons, Applied Surface Science, vol. 255, p. 6107-6114.
29. **Sotelo J.L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., Galán J., García J., 2014.** Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, Chemical Engineering Journal, vol. 240, p. 443-453.
30. **Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B., 2009.** Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 33, 167178.
31. **Damartzis, D., Zabaniotou, A., 2011.** Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 366-378.

- 32. Daniel Gaida, Christian Wolf, Michael Bongards, 2017.** Feed control of anaerobic digestion processes for renewable energy production: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 68, Part 2, Pages 869-875.
- 34. Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2008.** Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 504517.
- 35. Bolan, N.S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., 2013.** Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. Bioresource Technology. 135, 578-587.
- 36. International Energy Agency, 2007.** Annual report 2006 – IEA Bioenergy.
- 37. Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006.** Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energy and Fuels. 20, 848-889.
- 38. Bahng, M.-K., Mukarakate, C., Robichaud, D., J., Nimlos, M.R., 2009.** Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. Analytica Chimica Acta. 651, 117138.
- 39. Klass D.L., 1998.** Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, p. 225.
- 40. Diebold J.P., Bridgwater A.V., 1997.** Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels, In: Bridgwater A.V. and Boocock G.B., Editors, Developments in thermochemical biomass conversion, Blackie Academic & Professional, UK, p. 5.
- 41 . Diebold J.P., 1985.** The cracking of polymerized biomass vapors in a continuous tubular reactor, Thesis T-3007, Colorado School of Mines, CO.
- 42. Lehmann, J., Joseph, S., 2009.** Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds), Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan, London.
- 43. Luo S., Xiao B., Hu Z., Liu S., 2009.** Effect of particle size on pyrolysis of singlecomponent municipal solid waste in fixed bed reactor, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, p. 93-97.
- 44. Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, C.D., Engelhard, M.H., 2006.** Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. Organic Geochemistry. 37, 1477-1488.
- 46. Sjöström, E., 1993.** Wood chemistry: Fundamentals and applications, second edition, Academic Press, San Diego, U.S.A.
- 47. Winsley, P., 2007.** Biochar and bioenergy production for climate change. New Zealand Science Review. 64, 1-10.

48. **Cantrell, K.B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012.** Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 107, 419-428.
49. **Teng, H., Wei, Y.-C., 1998.** Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37, 3806-3811.
50. **Amonette, J.E., Joseph, S., 2009.** Characteristics of biochar: Microchemical properties. In: *Biochar for environmental management science and technology*. Earthscan, London.
51. **Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006.** Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 11, 395-419.
52. **Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000.** Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*. 14, 777-793.
53. **Gómez N., Rosas J. G., Cara J., Martínez O., Albuquerque J. A., Sánchez M. E., 2016.** Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale, *Journal of Cleaner Production*, Volume 120, Pages 181-190.
54. **Hossain M.K., Strezov V., Chan Y.K., Ziolkowski A., Nelson P.F., 2010.** Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, *Journal of Environmental Management*, vol. 92, p. 223228.
55. **Lewis Dunnigan, Peter J. Ashman, Xiangping Zhang, Chi Wai Kwong, 2016.** Production of biochar from rice husk: Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles, *Journal of Cleaner Production*.
56. **Yan Yue, Qimei Lin, Yunqing Xu, Guitong Li, Xiaorong Zhao, 2017.** Slow pyrolysis as a measure for rapidly treating cow manure and the biochar characteristics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
57. **Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C.A., Tonon, G., 2014.** Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*. 62, 149-157.
58. **A. Demirbas, G. Arin., 2002,.** An overview of Biomass pyrolysis.
59. **Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., 2012.** Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*. 47, 268-276.
60. **Zielińska A., Oleszczuk P., Charnas B., Skubiszewska-Zięba J., PasiecznaPatkowska S., 2015.** Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 201-213.

- 61. Tan C., Yaxin Z., Hongtao W., Wenjing L., Zeyu Z., Yuancheng Z., Lulu R., 2014.** Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource Technology*, vol. 164, p. 47-54.
- 62. Johari K., Saman N., Song S. T., Cheu S. C., Kong H., Mat H., 2016.** Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance – Effect of pyrolysis temperatures, *Chemosphere*, Pages 56-68.
- 63. Asli Toptas Tag, Gozde Duman, Suat Ucar, Jale Yanik, 2016.** Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 120, Pages 200-206.
- 64. A. Colantoni, N. Evic, R. Lord, S. Retschitzegger, A.R. Proto, F. Gallucci, D. Monarca, 2016.** Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 64, Pages 187-194.
- 65. Yuan H., Lu T., Huang H., Zhao D., Kobayashi N., Chen Y., 2015.** Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 284-289.
- 66. Kim, P., Johnson, A.M., Essington, M.E., Radosevich, M., Kwon, W.-T., Lee, S.-H., Rials, T.G., Labbé, N., 2010.** Effect of pH on surface characteristics of switchgrass-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Chemosphere*. 90, 2623-2630.
- 67. Song, W., Guo, M., 2012.** Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 138-145.
- 68. Lehmann, J., 2007.** Bio-energy in the black. *Frontiers in the Ecology and the Environment*. 5, 381-387.
- 69. Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008.** Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72, 1598-1610.
- 70. Christopher J. Atkinson, Jean D. Fitzgerald, Neil A. Hipps, 2010.** Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *Plant Soil* 337, p: 1–18.
- 71. Esben W. Bruun, 2011.** Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil - Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. *Biomass Bioenergy* 35 p: 1182-1189.
- 73. Angin, D., 2013.** Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*. 128, 593-597.

- 74. Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H., Sun, B., 2011.** Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research*. 112, 159-166.
- 75. Shaaban, A., Se, S.-M., Dimin, M.F., Juoi, J.M., Husin, M.H.M., Mitan, N.M.M., 2014.,** Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Article in Press.
- 76. Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehman, J., Joseph, S., 2010.** Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*. 1, 1-9.
- 77. Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Blum, W. E. H., Zech, W., 2008.** Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 171, 893–899.
- 78. Beesley, L., Jiménez, E.M., Eyles, J.M., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011.** A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*. 159, 3269-3282.
- 79. Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014.** Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the Total Environment*. 470-471, 438-443.
- 80. Spokas, K.A., Reicosky, D.C. 2009.** Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science*. 3, 179-193.
- 81. Augustenborg, C.A., Hepp, S., Kammann, C., Hagan, D., Schmidt, O., Müller, C., 2012.** Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1203-1209.
- 82 Qian K., Kumar A., Zhang H., Bellmer D., Huhnke R., 2015.** Recent advances in utilization of biochar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1055-1064.
- 83. Liang, B., Farrington, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., 2006.** Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America*. 70, 1719-1730.
- 84. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Dias, I., 2010.** Biochar application to soils: A critical scientific review on effects on soil properties, processes and functions. *JRC Science and Technical Reports*, 01/2010, Number EUR 24099 EN – 2010.
- 85. Beesley, L., Marmiroli, M., 2011.** The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*. 159, 474-480.

86. **W. E. Oliveira, A. S. Franca, L. S. Oliveira, and S. D. Rocha, 2008.** Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 3, pp. 1073–1081.
87. **E. Pehlivan, T. Altun, S. Cetin, and M. I. Bhangar, 2009.** Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, no. 1–3, pp. 1203–1208.
88. **B. Nasernejad, T. E. Zadeh, B. B. Pour, M. E. Bygi, and A. Zamani, 2005.** Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3-4, pp. 1319–1322.
89. **Lifen Liu, Guohua Zheng, Fenglin Yang, 2010.** Adsorptive removal and oxidation of organic pollutants from water using a novel membrane, *Chemical Engineering Journal*, Volume 156, Issue 3, Pages 553-556.
90. **Qiang Xie, Jie Xie, Zhe Wang, Deyi Wu, Zhenjia Zhang, Hainan Kong, 2013.** Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 179, Pages 144-150.
91. **H. Treviño-Cordero, L.G. Juárez-Aguilar, D.I. Mendoza-Castillo, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, 2013.** Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water, *Industrial Crops and Products*, Volume 42, Pages 315-323.
92. **Cao, X., Harris, W., 2010.** Properties of dairy manure - derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*. 101, 5222-5228.
93. **Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., 2011a.** Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*. 82, 1431-1437.
94. **Anushka Upamali Rajapaksha, Season S. Chen, Daniel C.W. Tsang, Ming Zhang, Meththika Vithanage, Sanchita Mandal, Bin Gao, Nanthi S. Bolan, Yong Sik Ok, 2016.** Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification, *Chemosphere*, Volume 148, Pages 276-291, ISSN 0045-653.
95. **Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., Hodson, M.E., 2011.** Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*. 159, 612-622.
96. **Khan, S., Wang, N., Reid, B.J., Freddo, A., Cai, C., 2013.** Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental Pollution*. 175, 64-68.

97. Jia, M., Wang, F., Bian, Y., Jin, X., Song, Y., Kengara, F.O., Xu, R., Jiang, X., 2013. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*. 136, 87-93.
98. Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W.-W., Yu, H.-Q., 2012. Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 121, 235-240.
99. Mui, E.L.K., Cheung, W.H., Valix, M., McKay, G., 2010. Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*. 177, 1001-1005.
100. Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., Sheng, G.D., 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology*. 100, 5348-5351.
101. Delwiche, K.B., Lehmann, J., Walter, M.T., 2014. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere*. 95, 346-352.
102. Larsbo, M., Löfstrand, E., van Alphen de Veer, D., Ulén, B., 2013. Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of Contaminant Hydrology*. 147, 73-81.
103. R. S. Kookana, 2010. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: A review, *Australian Journal of Soil Research*, vol. 48, p. 627-637.
104. Tang J., Zhu W., Kookana R., Katayama A., 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 116, p. 653-659.
105. Minori Uchimiya, Isabel M. Lima, K. Thomas Klasson, Lynda H. Wartelle, 2010a. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter, *Chemosphere*, Volume 80, Issue 8, Pages 935-940, ISSN 0045-6535.
106. Jiang, J., Xu, R., Jiang, T., Li, Z., 2012a. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*. 229-230, 145-150.
107. Hongbo Li, Xiaoling Dong, Evandro B. da Silva, Letuzia M. de Oliveira, Yanshan Chen, Lena Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, Volume 178, Pages 466-478.
108. Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., 2010. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58, 5538-5544.
109. Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P., Cao, X., 2012. Removal of heavy metal from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*. 110, 50-56.

- 110. Park, J.H., Choppola, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., Chuasavathi, T., 2011.** Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil*. 348, 439-451.
- 111. Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G., Kaliakatsou G., Kritikaki A., 2014,** Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption, CrossMark®, *Desalination and Water Treatment*, p. 1.
- 112. Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007.** Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during biooil production. *Journal of Colloid and Interface Science*. 310, 57-73.
- 113. Shen, Y.-S., Wang, S.-L., Tzou, Y.-M., Yan, Y.-Y., Kuan, W.-H., 2012.** Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality. *Bioresource Technology*. 104, 165-172.
- 114. Dinesh Mohan, Shalini Rajput, Vinod K. Singh, Philip H. Steele, Charles U. Pittman Jr., 2011.** Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost biochar, a green adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 188, Issues 1–3, 15 April 2011, Pages 319-333.
- 116. C. Femina Carolin, P. Senthil Kumar, A. Saravanan, G. Janet Joshiba, Mu. Naushad, 2017.** Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- 117. Alvarado, S., Guédez, M., Marcó, P.L.-M., Nelson, G., Alvaro, A., Jesús, A.C., Gyula, Z., 2008.** Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plants Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemna minor*). *Bioresource Technology*. 99, 8436-8440.
- 118. Lim, J.E., Ahmad, M., Usman, A.R.A., Lee, S.S., Jeon, W.-T., Oh, S.-E., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2013.** Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil. *Environmental Earth Science*. 69, 11-20.
- 119. Usman, A.R.A., Lee, S.S., Awad, Y.M., Lim, K.J., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012.** Soil pollution assessment and identification of hyperaccumulating plants in chromated copper arsenate (CCA) contaminated sites, Korea. *Chemosphere*. 87, 872-878.
- 120. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., 2014a.** Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*. Article in Press.
- 123. Kirk-Othmer:** “Encyclopedia of Chemical Technology”, 1(1991) 493-498.
- 124. M.S.Berber-Mendoza, R.Leyva-Ramos, P.Alonso-Davila, J.Mendoza-Barron, P.E.Diaz-Flores, 2006.** “Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite”, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 81 966–973.

125. **Billström K., Frietsch R., Perdahl J.-A., 1997.** Regional variations in the Pb isotopic compositions of ore galena across the Archaean-Proterozoic border in northern Sweden Original Research Article Precambrian Research, Volume 81, Issues 1–2, , Pages 83-9.
127. **Royal Commission on Environmental Pollution,1983.** 9th Report. Lead in the Environment. HMSO, London.
128. **United States Geological Survey Mineral Resources Program**
133. **Manoj Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, 2016.** Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 55, Pages 467-481, ISSN 1364-0321,
134. **D. Vamvuka, V. Topouzi, S. Sfakiotakis, 2010.** Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region, Fuel Processing Technology, Volume 91, Issue 9, Pages 988-996, ISSN 0378-3820.
135. **Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., 2010.** An overview of the chemical composition of biomass, Fuel 89, 913–933.
136. **Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G., 2006.** Chemical properties of solid biofuels significance and impact, Biomass and Bioenergy, 30, 973–982.
137. **Runge T., Zhang C., Mueller J., Wipperfurth P., 2013.** Economic and Environmental Impact of Biomass Types for Bioenergy Power Plants, Environmental and Economic Research and Development Program of Wisconsin’s Focus on Energy-Final Report.
139. **Vamvuka D., Papas M., Galetakis M., Sfakiotakis S., 2016.** Thermal Valorization of an Animal Sludge for Energy Recovery, via Co-combustion with Olive Kernel in a Fluidized Bed Unit. Optimization of Emissions, Energy Fuels, 30, (7), 5825–5834.
140. **Vamvuka D., Sfakiotakis S., 2010.** Ash disposal impacts from co-firing lignite and agricultural prunings in Crete”, Proceedings of the International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, Mykonos, 1-6, 27-29 September.
141. **Steenari, B.M., Lindqvist, O., 1997,** Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil, Biomass and Bioenergy, Volume 13, Issue 1-2, p. 39-50.
142. **Lopez, M.C.B., Martinez – Alonso, A., Tascon, J.M.D, 2000.** “Mineral matter characterization of olive stones by joint use of LTA, XRD, FTIR and SEM-EDX”, Applied Spectroscopy, Volume 54, Issue 11, p. 1712-1715.
143. **Méndez A.,Terradillos M., Gascó G., 2013,** Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 102, p. 124-130.

- 144. Lu H., Zhang W., Wang S., Zhuang L., Yang Y., Qiu R., 2013**, Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 102, p. 137-143.
- 146. Thy P., Leshar C., Jenkins B., Gras M., Shiraki R., 2008**. Trace metal mobilization during combustion of biomass fuels, Pier final project report, University of California Davis.
- 147. Vassilev S., Vassileva, C.G., Baxter D., 2014b**. Trace element concentrations and associations in some biomass ashes, *Fuel*, 129, 292–313.
- 148. Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., 2013**. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase—mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105, 40–76.
- 149. Ozlem Onay, 2007**. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor, *Fuel Processing Technology*, Volume 88, Issue 5, Pages 523-531, ISSN 0378-3820.
- 150. Demirbas A., 2004b**. Effects of temperature and particle-size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 243-248.
- 151. Tsai, W.T., Lee M.K., Chang Y.M., 2006**. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *J. Anal. Applied Pyrol.*, 76, 230-237.
- 152. Sukiran, M.A., Chow M.C., Abu Bakar N.K., 2009**. Bio-oils from pyrolysis of oil palm empty fruit bunches, *Am. J. Applied Sci.*, 6, 869-875.
- 153. Chen T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., 2014**. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource Technology*, 164, 47-54.
- 154. Liu X., Li Z., Zhang Y., Feng R., Mahmood B.I., 2014**. Characterization of human manure-derived biochar and energy-balance analysis of slow pyrolysis process, *Waste Management* 34, 1619–1626.
- 155. Guo, J., Lua, A.C., 1998**. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 46, 113–125.
- 156 Ucar, S., Ozkan, A.R., 2008**. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake, *Bioresource Technology* 99, 8771–8776.
- 157. Chen Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H., 2012**. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature, *Bioresource Technology*, 107, 411–418.

- 158 Komnitsas K., Zaharaki D., Pylotis I., Vamvuka D., Bartzas G., 2015.** Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals, Waste and Biomass Valorization, 6, 805-816.
- 159. Kambo H., Dutta A., 2015.** A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews 45, 359–378.
- 160. Demirbas A., 2004c.** Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks, J. Anal. Appl. Pyrolysis 72, 215–219.
- 162. Antal, J.M, Gronli M.G., 2003.** The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1619-1640.
- 163. Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim E.J., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Sang Soo Lee S.S., Ok Y.S., 2014.** Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, Chemosphere, 99, 19–33.
- 164. Zhang, P., Sun, H., Yu, L., Sun, T., 2013.** Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure - derived biochars: Impact of structural properties of biochars. Journal of Hazardous Materials, 244-245, 217-224.
- 165. Federico M. Berruti, Lorenzo Ferrante, Cedric L. Briens, Franco Berruti, 2012.** Pyrolysis of cohesive meat and bone meal in a bubbling fluidized bed with an intermittent solid slug feeder, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 94, Pages 153-162.
- 166. Jeffrey A Baldock, Ronald J Smernik, 2002.** Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus resinosa (Red pine) wood, Organic Geochemistry, Volume 33, Issue 9, Pages 1093-1109, ISSN 0146-6380.
- 167. Schimmelpfennig S., Glaser B., 2012.** One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars, J. Environ. Qual., 41, 13.
- 168. Jin Sun Cha, Sung Hoon Park, Sang-Chul Jung, Changkook Ryu, Jong-Ki Jeon, Min-Chul Shin, Young-Kwon Park, 2016.** Production and utilization of biochar: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 40, 2016, Pages 1-15.
- 169. Ozcimen D., Mericboyu A.E., 2010.** Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials, Renewable Energy, 35, 1319–1324.
- 170. Uchimiya M., Chang S., Klasson T.K., 2011b.** Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups, Journal of Hazardous Material, 190, 1-3, 432-441.
- 171. Komnitsas K., Zaharaki D.,** Morphology of Modified Biochar and Its Potential for Phenol Removal from aqueous Solutions, Frontiers in Environmental Science, 4:26.

- 172. Fu P., Hu S., Sun L.S., Xiang J., Yang T., Zhang A.C., Zhang J.Y., 2009.** Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis, *Bioresource Technology*, 100, (20) 4877–4883.
- 173. Di Blasi C., 2009.** Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 121-140.
- 174. Downie A., Crosky A., Munroe P., 2009.** Physical properties of bio-char, In: Lehmann J., Joseph S., Editors, *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, Earthscan, London.
- 175. Fu P., Yi W., Bai X., Li Z., Hu S., Xiang J., 2011.** Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues, *Bioresource Technology*, 102, 17, 8211-8219.
- 176. Zornoza R., Moreno-Barriga F., Acosta J.A., Munoz M.A., Faz A., 2016.** Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments, *Chemosphere*, 144, 122-130.
- 177. Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C., Bibens, B., 2008.** Transactions of the ASABE 51 (6), 2061 – 2069.
- 178. O. Ioannidou, A. Zabaniotou, 2007.** Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 11, Issue 9.
- 179. I. Isil Gurten, Meryem Ozmak, Emine Yagmur, Zeki Aktas, 2012.** Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃, *Biomass and Bioenergy*, Volume 37.
- 180. Murat Kılıç, Esin Apaydın-Varol, Ayşe Eren Pütün, 2012.** Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄, *Applied Surface Science*, Volume 261, 247-254.
- 181. Mali Hunsom, Chaowat Autthanit, 2013.** Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH, *Chemical Engineering Journal*, Volume 229, Pages 334-343.
- 182. Huaili Zhu, Ximing Wang, Jingang Zhang, Xingjun Wang, 2015.** Investigation of K₂CO₃-Catalyzed Pyrolysis and Steam Gasification of Coal Char.
- 183. Song, W., Guo, M., 2012.** Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 138-145.
- 184. Turgay Tay, Suat Ucar, Selhan Karagöz, 2009.** Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1–3, Pages 481-485, ISSN 0304-3894.

- 185. El-Ashtoukhy E.-S.Z, Amin N.K., Abdelwahab O., 2008.** Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, 162-173.
- 186. Mohammad Kashif Uddin, 2017.** A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, Volume 308, Pages 438-462, ISSN 1385-894.
- 187. Isabel Villaescusa, Núria Fiol, María Martínez, Núria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols, 2004.** Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, Volume 38, Issue 4, Pages 992-1002, ISSN 0043-1354.
- 188. Imamoglu M, Tekir O., 2008.** Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 228, 108-113.
- 189. Guangqun Tan, Hongyan Yuan, Yong Liu, Dan Xiao, 2010.** Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 174, Issues 1–3, Pages 740-745.
- 190. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R., 2012.** Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*. 46, 854-862.
- 191. Nan Zhou, Honggang Chen, Juntong Xi, Denghui Yao, Zhi Zhou, Yun Tian, Xiangyang Lu, 2017.** Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization, *Bioresource Technology*, Volume 232, Pages 204-210.
- 192. Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009.** Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology*. 43, 3285-3291.
- 193. Yuh-Shan Ho, 2006.** Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* Vol.136 Issue 3, pp 681–689.
- 194. Upendra K., Bandyopadhyay M. 2006.** Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 97, 104-10.
- 197. J.A.Veith., G.Sposito., 1977.** “On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena”, *Soil Sci Soc Am J*, 41 497-502.
- 200. Heung Jai PARK, Seong Wook JEONG, Jae Kyu YANG, Boo Gil KIM, Seung Mok. LEE, 2007.** Removal of heavy metals using waste eggshell, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 19, Issue 12, Pages 1436-1441.
- 201. V. Hernández-Montoya, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, M.A. Pérez-Cruz, 2011.** Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 92, Issue 1, Pages 143-151.

202. Sibel Tunalı Akar, Sercan Arslan, Tugba Alp, Derya Arslan, Tamer Akar, 2012. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis, Chemical Engineering Journal, Volumes 185–186, Pages 82-90.

203. Jin-Hua Yuan, Ren-Kou Xu, Hong Zhang, 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures, Bioresource Technology, Volume 102, Issue 3, Pages 3488-3497.

Διαδικτυακές πηγές

15. <https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis#meat and bone meal>

18. www.code2-project.eu/wp-content/uploads/Greece_final_gr.pdf

33. <https://opencourses.auth.gr/.../11%20-%20Χημικά%20προϊόντα%20I%20Opencourse>

72. <http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=subiaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bgRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJsR0sEtKyNwcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true>

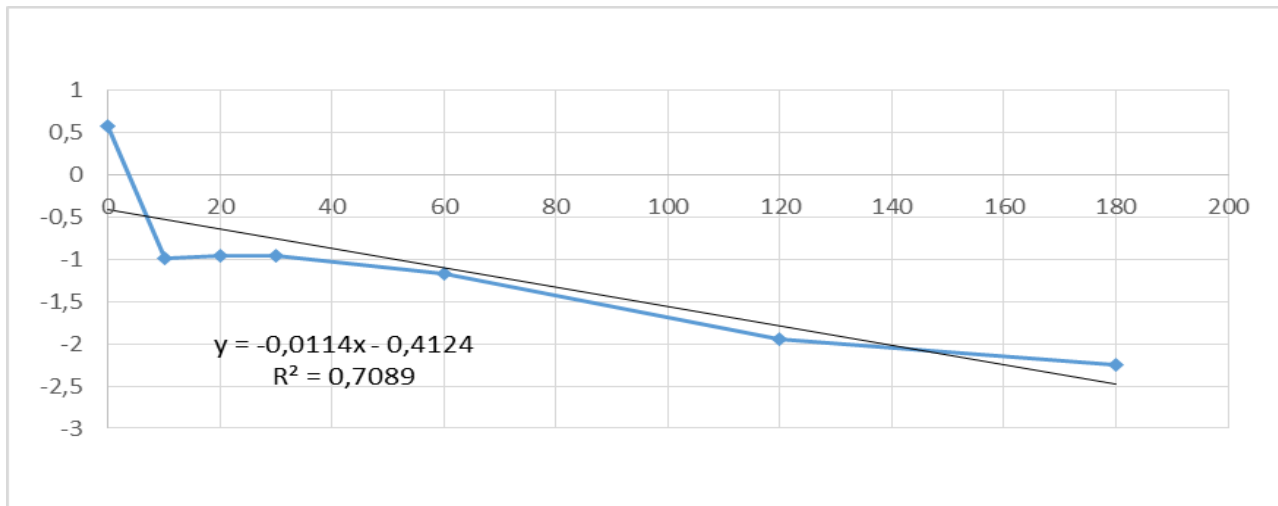
122. <http://www.lenntech.com/periodic/water/lead/lead-and-water.htm>

126. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm

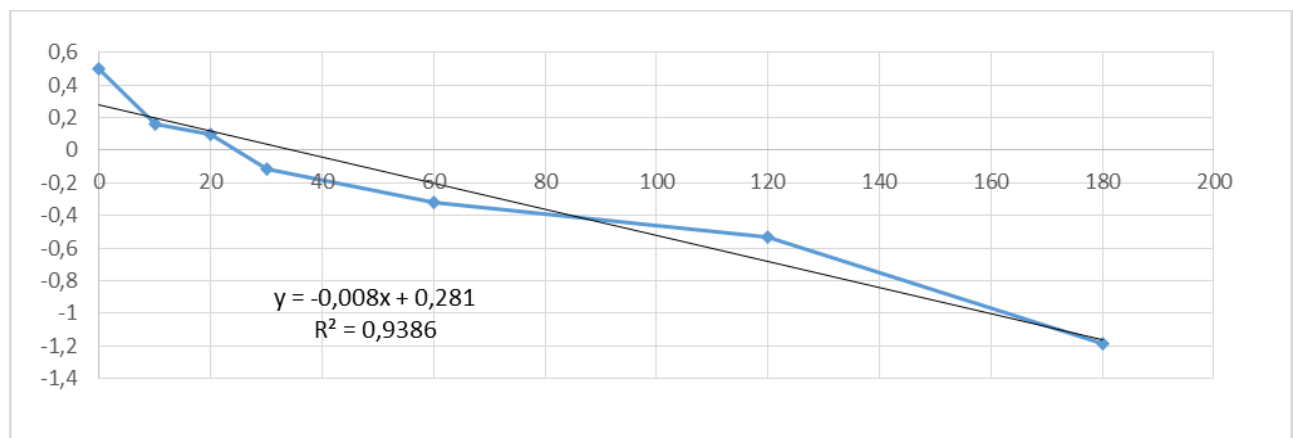
Α. Παράρτημα

Μοντέλο ψευδο-πρώτης-τάξης

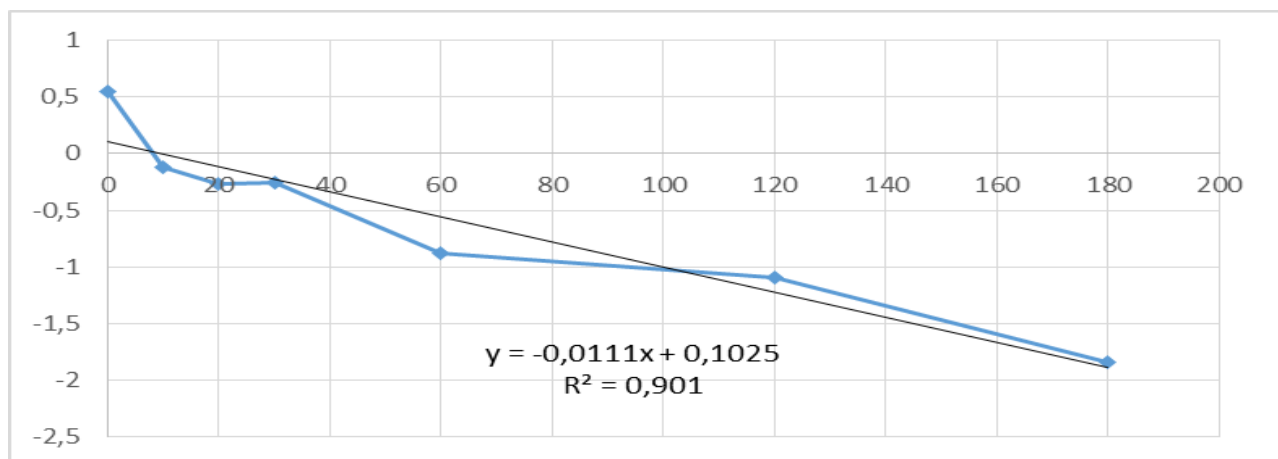
Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃

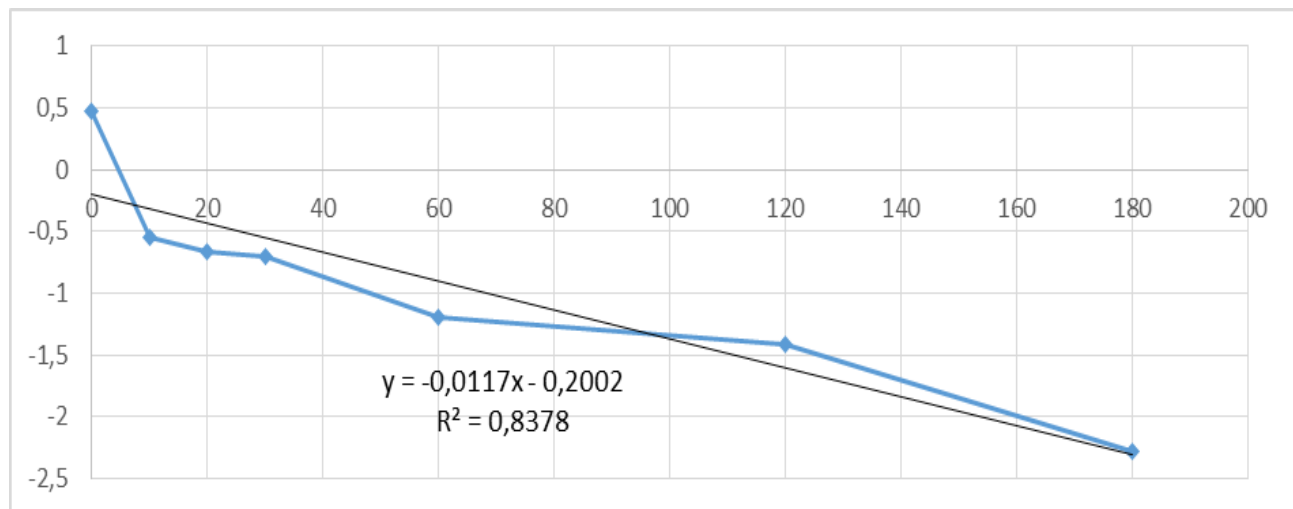
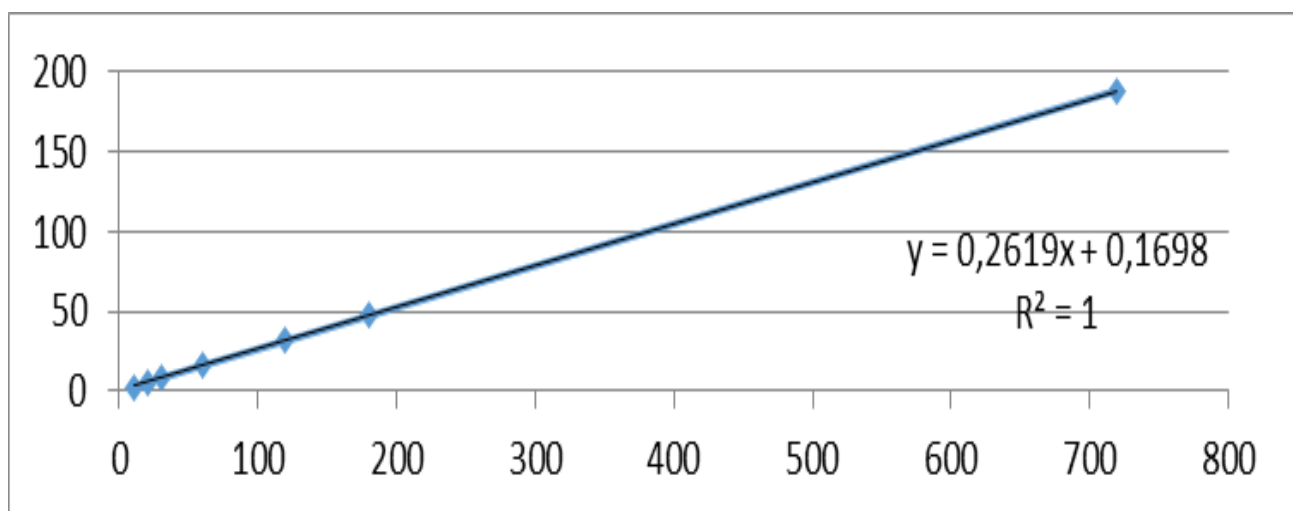
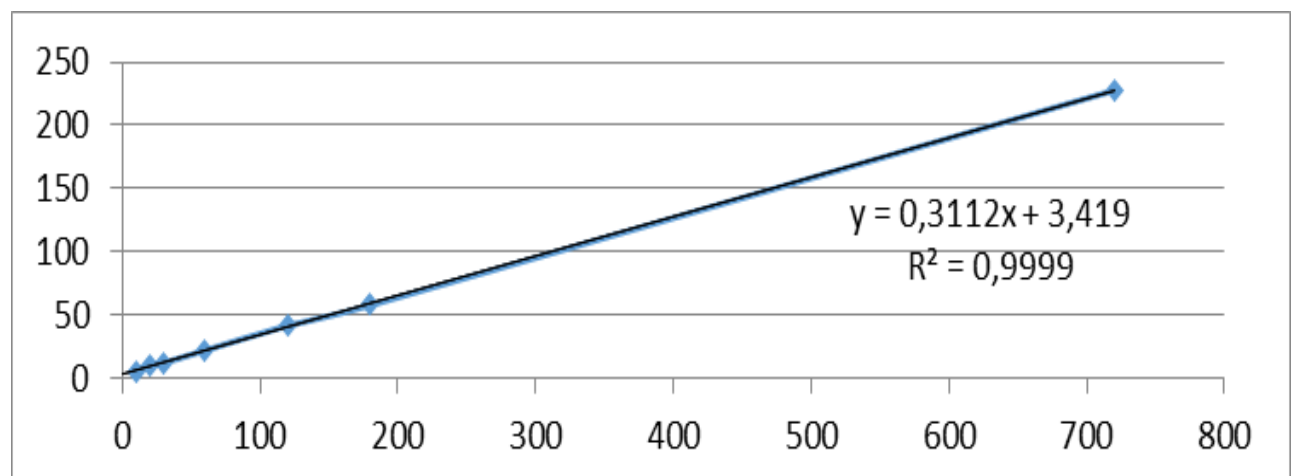


Ζωικά απόβλητα CF

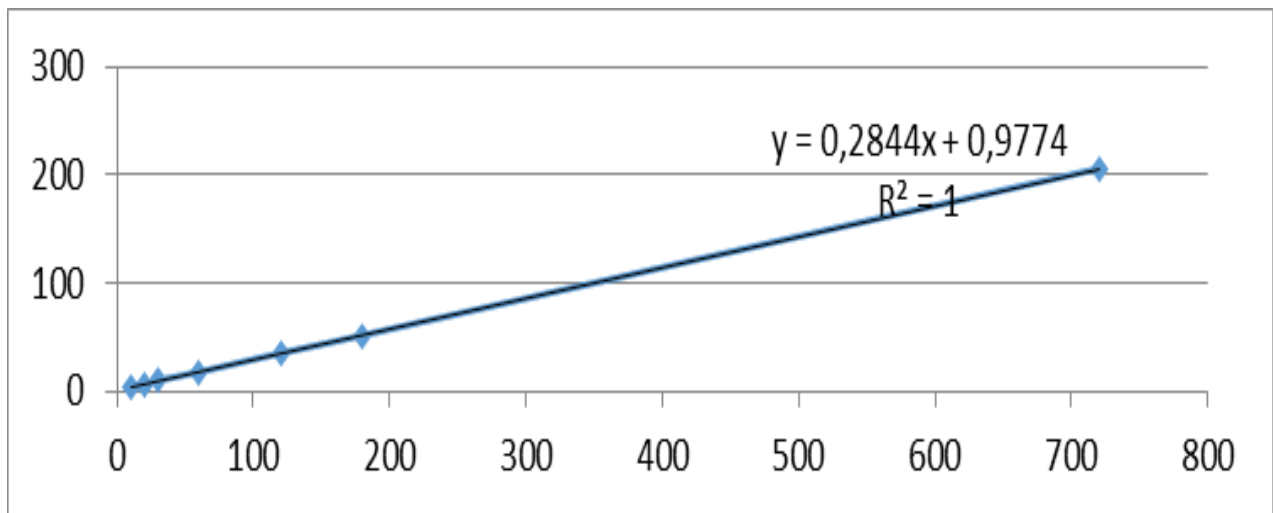


Κλαδοδέματα ελιάς+ K₂CO₃

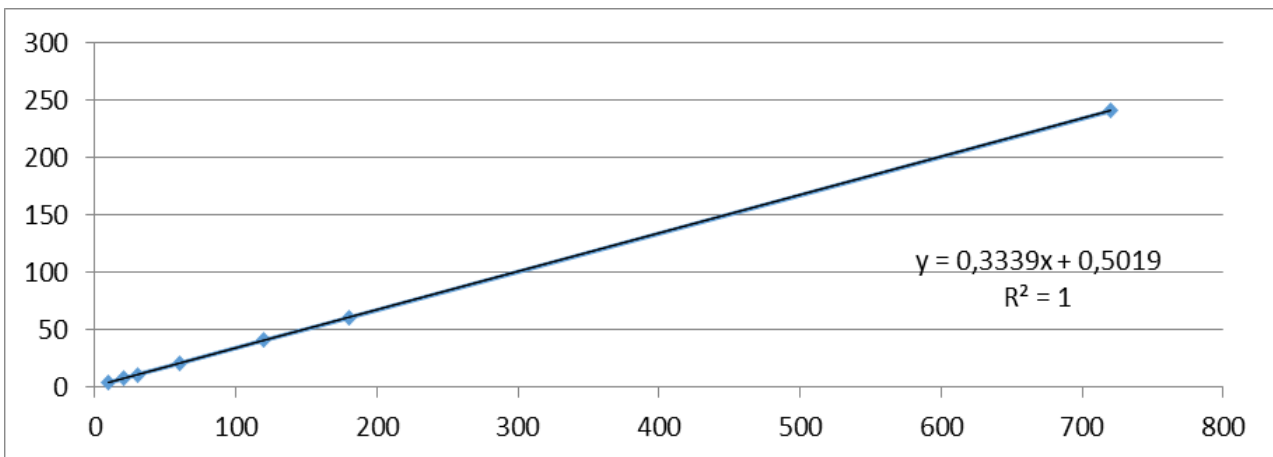


Κλαδοδέματα ελιάς**Μοντέλο ψευδο-δεύτερης-τάξης****Ζωικά απόβλητα $CF+K_2CO_3$** **Ζωικά απόβλητα CF**

Κλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3

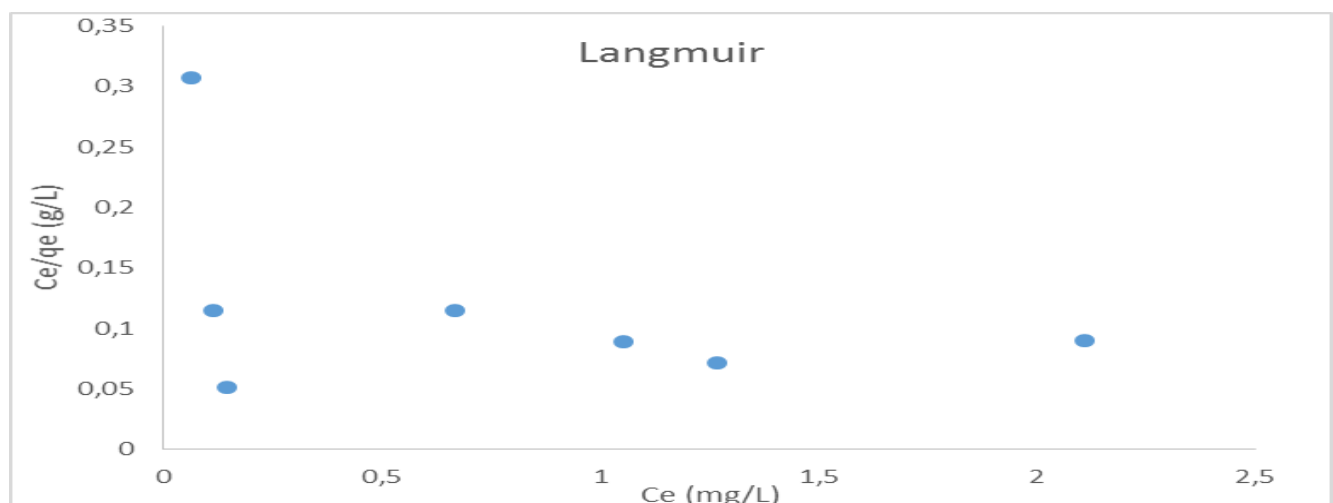


Κλαδοδέματα ελιάς

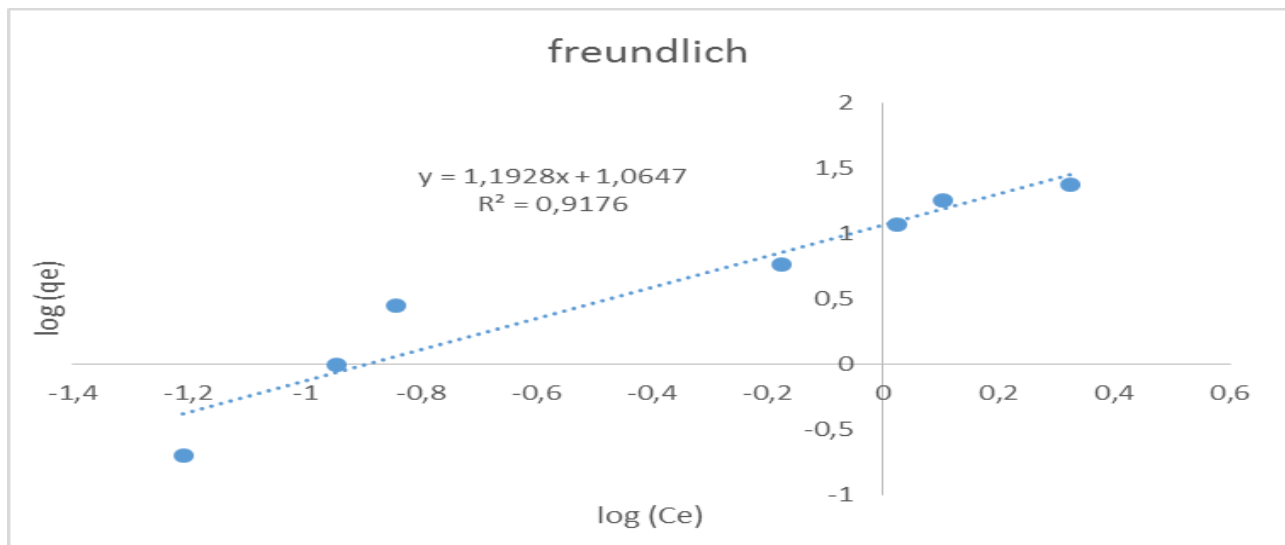
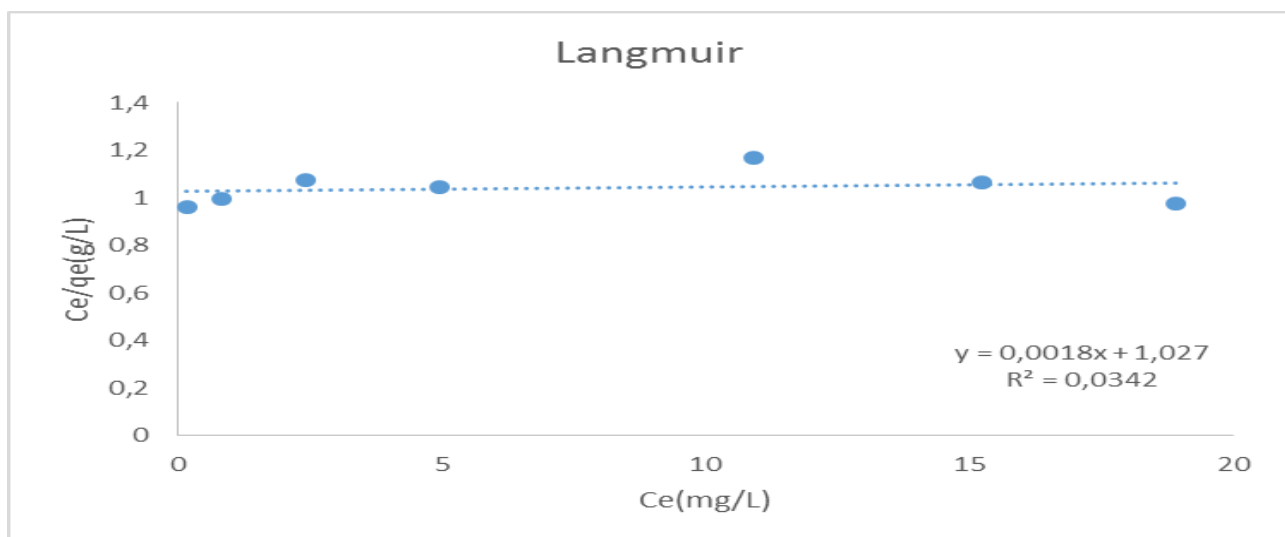
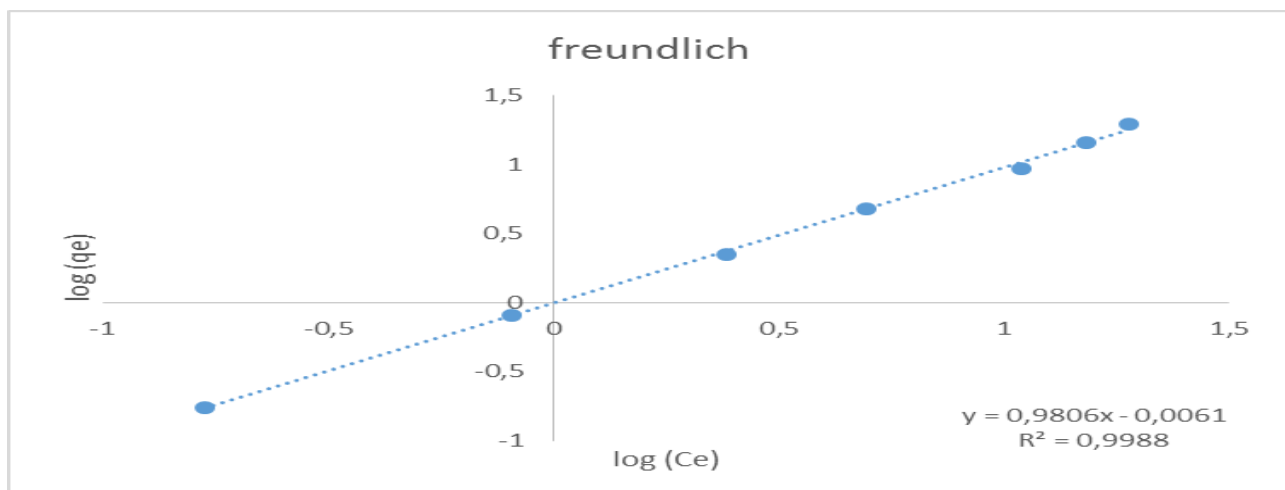


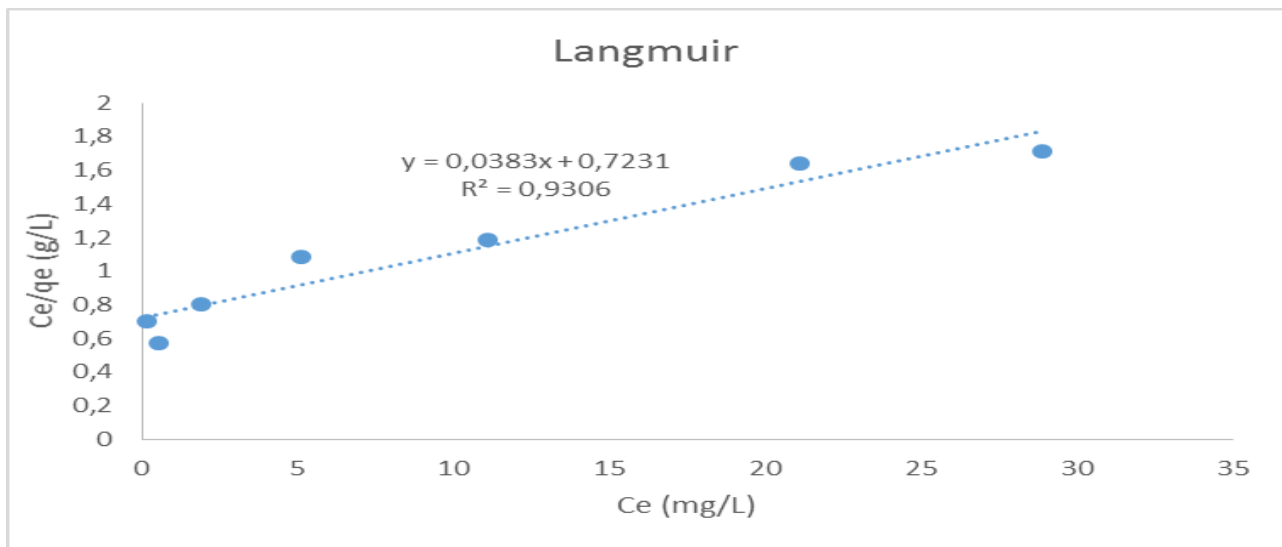
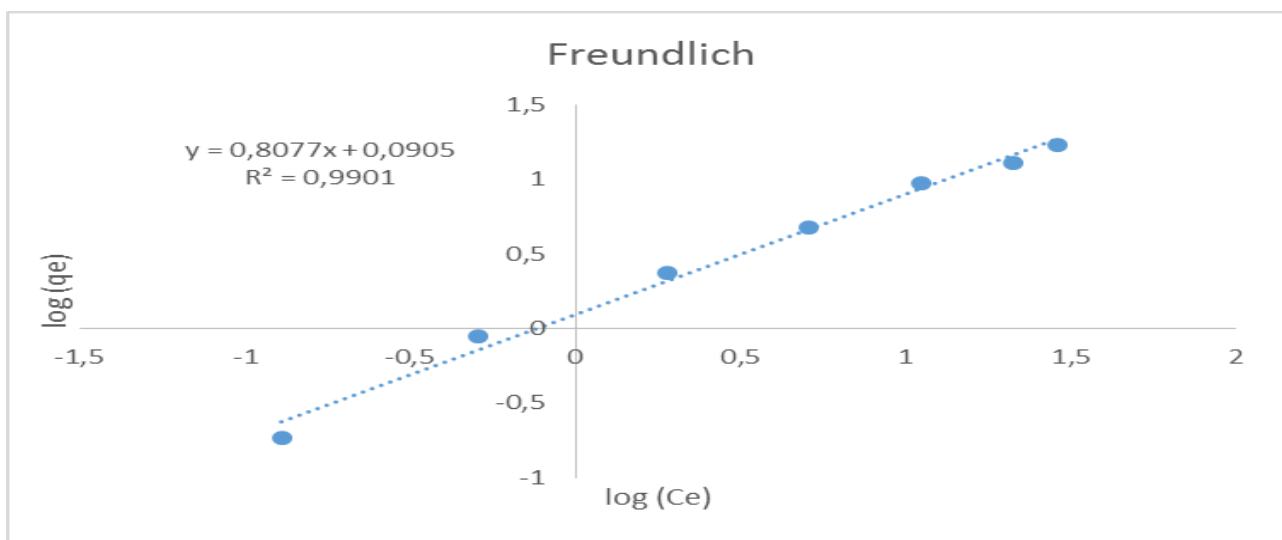
Ισορροπία

Ζωικά απόβλητα CF+ K_2CO_3 Langmuir

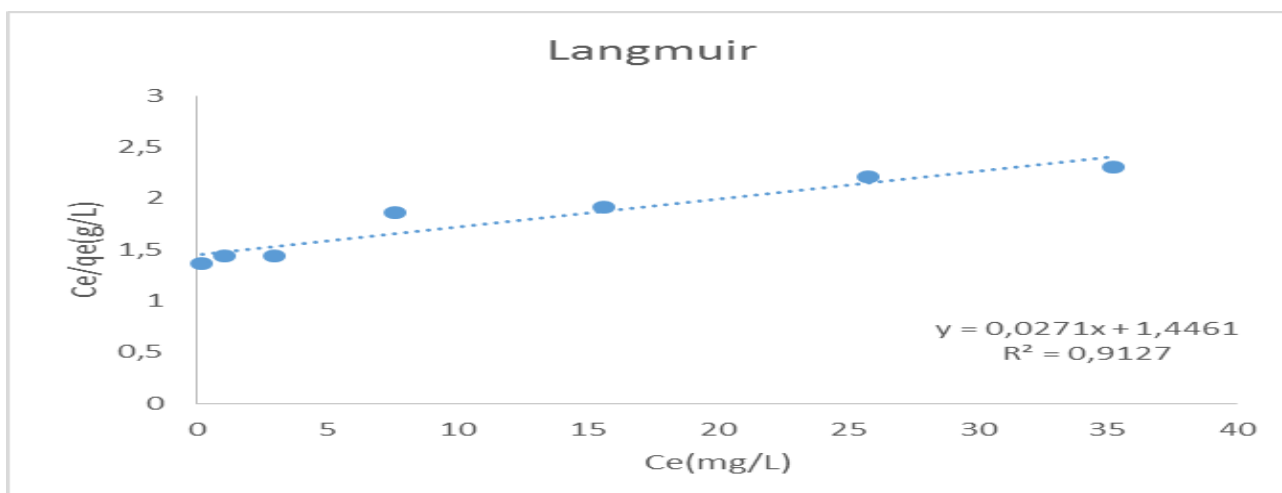


* NF:No fit (το μοντέλο δεν προσομοιάζει)

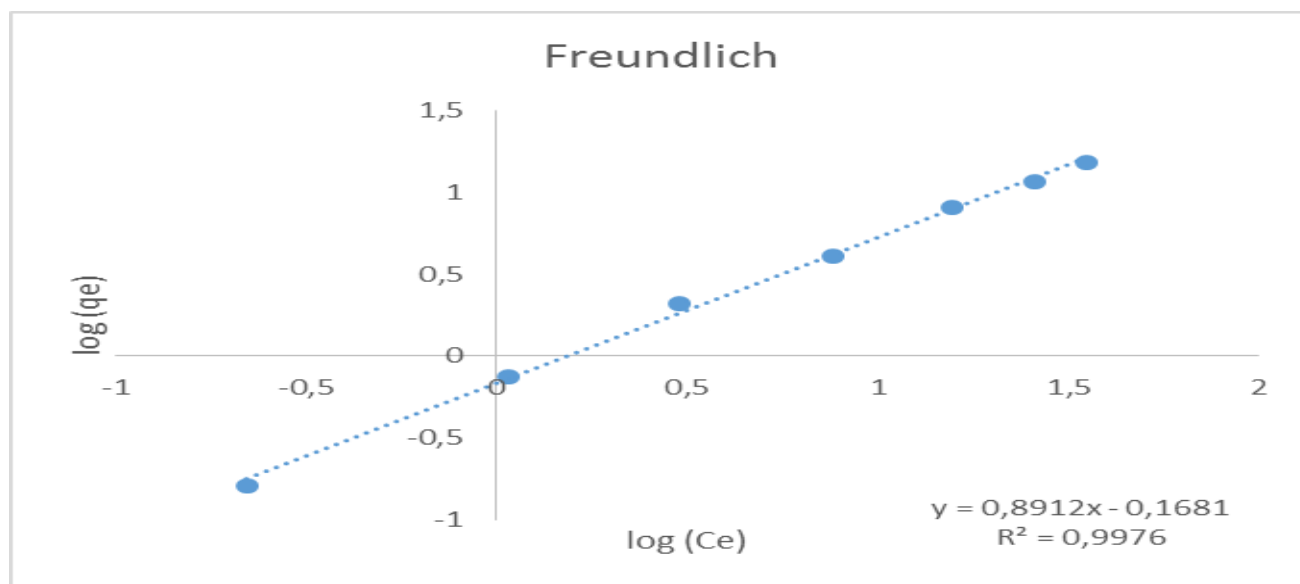
Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃ Freundlich**Ζωικά απόβλητα CF Langmuir****Ζωικά απόβλητα CF Freundlich**

Κλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3 LangmuirΚλαδοδέματα ελιάς+ K_2CO_3 Freundlich

Κλαδοδέματα ελιάς Langmuir



Κλαδοδέματα ελιάς Freundlich



B. Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Λιγνοκυτταρινική σύσταση διαφόρων βιομαζών.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους.

Πίνακας 2.3: Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων.

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης.^α

Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ειδική επιφάνεια και το pH.^α

Πίνακας 2.6: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης σε ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα.^α

Πίνακας 2.7: Χαρακτηριστικά διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων και επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.^α

Πίνακας 2.8: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα.

Πίνακας 2.9: Βασικά χαρακτηριστικά του μολύβδου.

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης της συσκευής ICP-MS για διάφορα στοιχεία σε ppm και ppb.

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων βιομάζας (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων βιομάζας (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση τέφρας δειγμάτων βιομάζας (550°C).

Πίνακας 4.4: Συγκέντρωση (mg/g) θρεπτικών συστατικών δειγμάτων βιομάζας (550°C).

Πίνακας 4.5: Περιεκτικότητα τέφρας σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα (mg/kg).

Πίνακας 4.6: Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία.

Πίνακας 4.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.8: Προσεγγιστική ανάλυση εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.9: Στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.10: Στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

Πίνακας 4.11: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιοεξανθρακωμάτων.

Πίνακας 4.12: Συγκέντρωση (mg/kg) θρεπτικών συστατικών παραγόμενων εξανθρακωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.13: Συγκεντρώσεις των εξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (mg/kg).

Πίνακας 4.14: Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων δειγμάτων (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.15: Στοιχειακή ανάλυση εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

Πίνακας 4.16: Στοιχειακή ανάλυση εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

Πίνακας 4.17: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων εμποτισμένων και μη-εμποτισμένων βιοεξανθρακωμάτων.

Πίνακας 4.18: Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδό-πρώτης τάξης για την προσρόφηση Pb^{2+} από τα εξανθρακώματα.

Πίνακας 4.19: Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση Pb^{2+} από τα εξανθρακώματα.

Πίνακας 4.20: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Langmuir βάσει της παραμέτρου R_L .

Πίνακας 4.21: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich βάσει της αδιάστατης παραμέτρου $1/n$.

Πίνακας 4.22: Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir.

Πίνακας 4.23: Μέγιστες απομακρύνσεις (%) του Pb^{2+} , που σημειώθηκαν για τις χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ισορροπίας.

Γ. Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Κατανομή επιμέρους ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο σύνολο της πρωτογενούς παραγωγής για το 2014.

Διάγραμμα 2.1: Στάδια αναερόβιας χώνευσης.

Διάγραμμα 3.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων κινητικής, προσρόφησης.

Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα πυρηνόξυλο.

Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα κλαδοδέματα ελιάς.

Διάγραμμα 4.3: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα στέμφυλα.

Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα κληματίδες.

Διάγραμμα 4.5: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Ζωικά απόβλητα CF.

Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του C (% επί ξηρού) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.

Διάγραμμα 4.7: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του N (% επί ξηρού) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.

Διάγραμμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του H (% επί ξηρού) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.

Διάγραμμα 4.9: Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους.

Διάγραμμα 4.10: pH εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους.

Διάγραμμα 4.11: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Na συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.12: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Mg συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.13: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό K συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.14: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Ca συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.15: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Fe συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.16: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό P συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.17: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε ολικό χρώμιο (Cr^{3+} , Cr^{6+}), συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.18: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Cu συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.19: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Zn συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.20: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Pb συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.21: Περιεκτικότητα εξανθρακωμάτων σε στοιχειακό Ni συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης τους.

Διάγραμμα 4.22: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Κλαδοδέματα ελιάς στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.

Διάγραμμα 4.23: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Κλαδοδέματα ελιάς+K₂CO₃ στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.

Διάγραμμα 4.24: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Ζωικά απόβλητα CF στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.

Διάγραμμα 4.25: Διάγραμμα απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο για το δείγμα Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃ στους 400°C με χρόνο παραμονής 60 min.

Διάγραμμα 4.26: Επίδραση του εμποτισμού στην ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων που παρασκευάζονται από Κλαδοδέματα ελιάς και Ζωικά απόβλητα CF.

Διάγραμμα 4.27: Επίδραση του εμποτισμού στον όγκο των πόρων των εξανθρακωμάτων που παρασκευάζονται από Κλαδοδέματα ελιάς και Ζωικά απόβλητα CF.

Διάγραμμα 4.28: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Pb²⁺ από βιοεξανθρακώματα Κλαδοδεμάτων ελιάς και Κλαδοδεμάτων ελιάς+K₂CO₃. (αρχική συγκέντρωση Pb²⁺: 15 mg/L, δόση προσροφητή: 4 g/L).

Διάγραμμα 4.29: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Pb²⁺ από βιοεξανθρακώματα Ζωικών αποβλήτων CF και Ζωικών απόβλητων CF+ K₂CO₃. (αρχική συγκέντρωση Pb²⁺: 15 mg/L, δόση προσροφητή: 4 g/L).

Διάγραμμα 4.30: Συγκριτικό διάγραμμα επίδρασης χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Pb²⁺ από Κλαδοδέματα ελιάς+K₂CO₃ και Ζωικά απόβλητα CF+K₂CO₃. (αρχική συγκέντρωση Pb²⁺: 15 mg/L, δόση προσροφητή: 4 g/L).

Διάγραμμα 4.31 : Γραφική απεικόνιση ισόθερμων προσρόφησης (Γραμμική, Freundlich, Langmuir).

Διάγραμμα 4.32: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb²⁺ στο εξανθράκωμα Κλαδοδέματα ελιάς + K₂CO₃.

Διάγραμμα 4.33: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb²⁺, στο εξανθράκωμα Ζωικά απόβλητα CF + K₂CO₃.

Διάγραμμα 4.34: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb²⁺, στο εξανθράκωμα Κλαδοδέματα ελιάς.

Διάγραμμα 4.35: Ισόθερμες προσρόφησης του Pb²⁺, στο εξανθράκωμα Ζωικά απόβλητα CF.

Δ. Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 2.1: Συνδυασμός πυρόλυσης και εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος.

Εικόνα 2.2: Τυπική μακροπορώδης δομή βιοεξανθρακώματος.

Εικόνα 2.3: Ιδανική δομή του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης α- αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, b-στοίβες φύλλων συζευγμένου αρωματικού άνθρακα, c-δομή γραφίτη.

Εικόνα 2.4: Απεικόνιση Μορφών ενεργού άνθρακα.

Εικόνα 2.5: Απεικόνιση βελτιωμένων ιδιοτήτων τροποποιημένου εξανθρακώματος.

Εικόνα 2.6: Τυπικό άλας $Pb(II):Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

Εικόνα 2.7: Διαδικασία προσρόφησης από αέρια φάση(αριστερά) και από υγρή φάση(δεξιά).

Εικόνα 3.1: Δείγματα αρχικών βιομαζών πριν την κατεργασία.

Εικόνα 3.2: Δείγμα κληματίδων.

Εικόνα 3.3: Δείγμα στέμφυλων.

Εικόνα 3.4: Δείγμα κλαδιών ελιάς.

Εικόνα 3.5: Δείγμα πυρηνόξυλου.

Εικόνα 3.6: Δείγμα ζωικών αποβλήτων CF.

Εικόνα 3.7: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δειγμάτων.

Εικόνα 3.8: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific.

Εικόνα 3.9: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή.

Εικόνα 3.10: α) Αυτόματο θερμοδόμετρο AC-350, της εταιρίας Leco, β) Διάταξη λειτουργίας θερμοδόμετρου.

Εικόνα 3.11: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP-MS.

Εικόνα 3.12: α) ICP-MS 7500 cx, β) Αυτόματος δειγματολήπτης ASX-500.

Εικόνα 3.13: Συσκευή Nova 2200 της εταιρίας Quantachrome.

Εικόνα 4.1: Απεικόνιση του μηχανισμού προσρόφησης Pb^{2+} από βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης συμπεριλαμβανομένων: (1) ανταλλαγής μετάλλου με Ca^{2+} και Mg^{2+} , οδηγώντας σε συν-καταβύθιση και συμπλοκοποίηση εντός των εσωτερικών-σφαιρών (2) επιφανειακή συμπλοκοποίηση με ελεύθερες καρβοξυλικές και υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες, (3) άλλα, συμπλοκοποίηση εντός των ελευθέρων σφαιρών με τα ελεύθερα υδροξύλιο των ορυκτών οξειδίων και καθιζήσεων επιφάνειας.