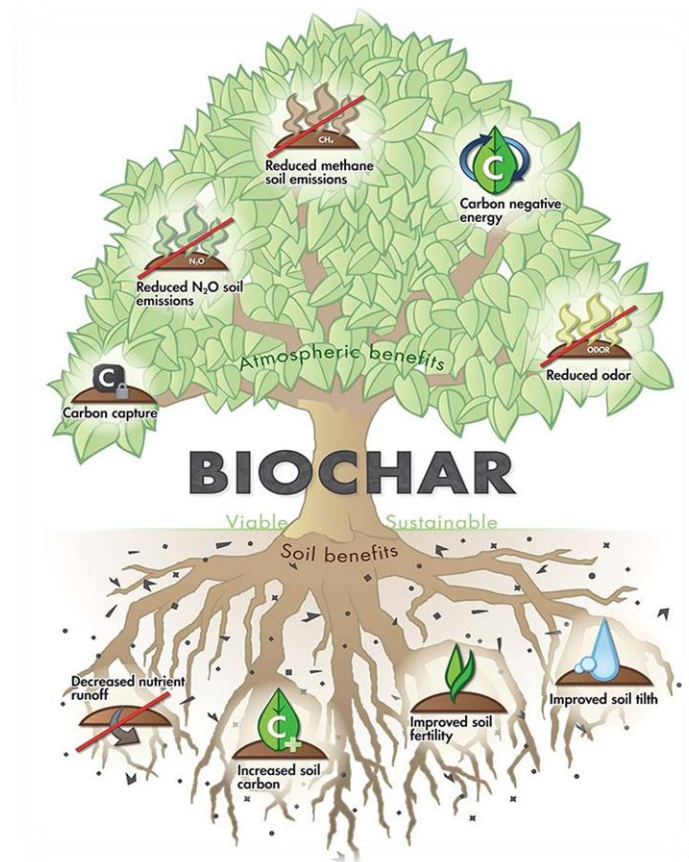




Πολυτεχνείο Κρήτης - Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία

«Προσρόφηση Ni (II) σε βιοεξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας»



Μουργελά Ραφαήλα-Νίκολα

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Καθηγητής Κωνσταντίνος Κομνίτσας

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που μου ανέθεσε ένα τόσο ενδιαφέρον και μη τετριμμένο θέμα, και κυρίως για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με μια σύγχρονη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία αντιρρύπανσης.

Ακόμη θερμότερες ευχαριστίες αρμόζουν στην υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, κα. Ελισάβετ Κουκουράκη, στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου, κα. Ιωάννα Μανωλικάκη και κ. Παναγιώτη Ρεγκούζα, και στην κα. Φραντσέσκα Πελλέρα από το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, για την αδιάκοπη καθοδήγηση, την αμέριστη βοήθεια, την προθυμία, τη στήριξη, την εμπιστοσύνη που έδειξαν στο πρόσωπο μου και την διαρκή ώθηση. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την εξαιρετική συνεργασία όλους αυτούς τους μήνες, για το φιλικό κλίμα και το αίσθημα συλλογικότητας, και να τονίσω το ότι η συμβολή τους στην διεκπεραίωση αυτής της εργασίας ήταν τεράστια.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Saru Maria - Liliana από το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για την πραγματοποίηση όλων των μετρήσεων των πειραμάτων προσρόφησης. Χωρίς την συμβολή της δεν θα ήταν εφικτό να φέρουμε εις πέρας το σημαντικότερο κομμάτι της εργασίας αυτής.

Ευχαριστίες αποδίδονται και στην κα. Ελένη Καστανάκη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της για την πραγματοποίηση της Στοιχειακής Ανάλυσης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση Ni(II) από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθρακώματα που προήλθαν μέσω πυρόλυσης από τρία διαφορετικά είδη βιομάζας: Λυματολάσπη, Πυρηνόξυλο και Οργανικό Κλάσμα Αστικών Απορριμμάτων. Με χρήση των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με πυρόλυση σε δύο θερμοκρασίες 300° C και 500° C. Συνολικά δηλαδή παρήχθησαν 6 βιοεξανθρακώματα. Οι βιομάζες και τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη στοιχειακή τους σύνθεση, την τέφρα, τα πτητικά στερεά, το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την αλατότητα και την κατιονεναλλακτική τους ικανότητα. Επίσης, στις βιομάζες μετρήθηκε η περιεχόμενη υγρασία, ενώ στα βιοεξανθρακώματα προσδιορίστηκε επιπλέον το σημείο μηδενικού φορτίου και η φαινόμενη πυκνότητα. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις και από την απόδοση της πυρόλυσης προέκυψε ότι τα βέλτιστα βιοεξανθρακώματα, βάσει φυσικοχημικών ιδιοτήτων, ήταν αυτά που προέκυψαν από την πυρόλυση στους 300° C.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης για τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν στους 300° C μόνο, καθώς αυτά των 500° C απορρίφθηκαν λόγω της στοιχειακής τους σύνθεσης. Στα πειράματα προσρόφησης μελετήθηκε η επίδραση τριών παραμέτρων στην προσρόφηση του Ni(II), συγκεκριμένα της δόσης του εκάστοτε προσροφητή, του pH του διαλύματος, και του χρόνου επαφής. Μελετήθηκε η κινητική και η ισορροπία της προσρόφησης Ni(II) στα 3 χρησιμοποιούμενα βιοεξανθρακώματα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η προσρόφηση Ni(II) επηρεάζεται από όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους. Για τη μελέτη της κινητικής της προσρόφησης εφαρμόστηκαν 2 μοντέλα, ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης είναι αυτό που περιγράφει με βέλτιστο τρόπο την κινητική που ακολούθησαν τα βιοεξανθρακώματα. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων, αποδείχθηκε ότι όλα τα βιοεξανθρακώματα που εξετάστηκαν ήταν ικανά να απομακρύνουν το Ni(II) σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό από το υδατικό διάλυμα.

Όσον αφορά στη μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη Langmuir. Η Freundlich ήταν αυτή που περιέγραψε ικανοποιητικά την ισορροπία της προσρόφησης, ενώ η Langmuir δεν προσομοίωσε την ισορροπία σε κανένα υλικό.

Από τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα αυτό που είχε το καλύτερο αποτέλεσμα στην προσρόφηση Ni(II) ήταν αυτό που παρήχθη από λυματολάσπη στους 300°C.

Biochar is a carbonaceous material that is produced through pyrolysis of biomass. As biochar feedstock, a wide variety of materials can be used, including agricultural and agroindustrial waste, the organic fraction of municipal solid waste, sewage sludge, animal manure, etc. Depending on the type of feedstock, as well as on the conditions adopted during pyrolysis, the obtained biochars can be characterized by very different properties.

The reason for which biochar has been attracting much attention lately, is that its properties allow its use in various environmental applications. In fact, biochar has been studied not only as a soil amendment for both agronomic and remediation purposes, but also as an adsorbent for removing both organic and inorganic pollutants from water and wastewater. Among potential inorganic pollutants, metals have been quite researched, due to their resistance to biodegradability, resulting in their accumulation in living organisms. Therefore, it is extremely important that water and wastewater that are contaminated with these substances, are appropriately treated for their purification.

In the present study, three different waste biomass feedstocks, namely sewage sludge, exhausted olive pomace and the organic fraction of municipal solid waste, were used to generate biochar through pyrolysis at two different temperatures, i.e. 300 and 500 °C, under inert conditions. The obtained materials were characterized regarding their main properties and then evaluated as potential adsorbents for metal removal from aqueous solutions. Batch adsorption experiments were carried out to investigate the effect of agitation time, adsorbent dose, pH and initial concentration on Ni^{2+} removal. Furthermore, adsorption kinetics and equilibrium were studied through these experiments.

Biochars produced at 300 °C appeared more suitable for Ni^{2+} adsorption. Moreover, it was shown that under the investigated conditions adsorption equilibrium can be attained after 8 h, while the process can effectively be carried out without pH adjustment. Among the examined adsorbents, the material derived from sewage sludge pyrolysis at 300 °C appeared as the most effective for Ni^{2+} adsorption, with observed removal efficiencies above 94%.

❧ Περιεχόμενα ❧

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	9
2.1. Πρώτη ύλη Πυρόλυσης – Βιομάζα	9
2.1.1. Γενικά για τη Βιομάζα	9
2.1.2. Λυματολόαση – Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων.....	10
2.1.3. Αγροβιομηχανικά Απόβλητα-Απόβλητα ελαιοτριβείου	12
Πυρηνόξυλο	13
2.1.4. Οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων.....	14
2.2. Πυρόλυση	15
2.2.1. Βασικές Αρχές	15
2.2.2. Είδη πυρόλυσης και προϊόντα.....	16
2.3. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)	20
2.3.1. Ορισμός, Ιδιότητες και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	20
2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος.....	24
2.3.2.1. Σύσταση Βιομάζας.....	24
Λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας	24
Υγρασία Βιομάζας	25
Μέγεθος Σωματιδίων Βιομάζας.....	25
Περιεχόμενη τέφρα και στοιχειακή σύνθεση βιομάζας	25
2.3.2.2. Παράμετροι της πυρόλυσης.....	27
Θερμοκρασία της πυρόλυσης	27
Ρυθμός Αύξησης της θερμοκρασίας.....	28
Χρόνος Παραμονής.....	29
2.3.3. Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών.....	30
Απομάκρυνση Οργανικών Ρύπων.....	30
Απομάκρυνση Ανόργανων Ρύπων - Βαρέων Μετάλλων.....	30
2.4. Προσρόφηση (Adsorption)	32
2.4.1. Τι είναι η προσρόφηση;	32
2.4.2. Κατηγορίες Προσρόφησης.....	33
2.4.3. Παράγοντες που Επιδρούν στην Προσρόφηση.....	33
2.4.4. Ισορροπία προσρόφησης	33
Γραμμική Ισόθερμη	34
Ισόθερμη Langmuir	35
Ισόθερμη Freundlich.....	37

2.4.5. Κινητική Προσρόφησης.....	39
Μοντέλο Ψευδο-Πρώτης Τάξης Lagergren	39
Μοντέλο Ψευδο-Δεύτερης Τάξης.....	39
Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης	40
2.5. Βαρέα μέταλλα	41
2.5.1. Γενικά στοιχεία	41
2.5.2. Νικέλιο	42
Πηγές Νικελίου	43
Εφαρμογές	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	45
3.1. Δείγματα και Υλικά	45
3.2. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων	45
3.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων	45
3.2.2. Πυρόλυση Δειγμάτων	45
3.3. Εκτέλεση πειραμάτων.....	46
3.3.1. Πειράματα Κινητικής Προσρόφησης	46
3.3.2. Πειράματα Ισορροπίας Προσρόφησης	47
3.4. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	48
3.4.1. Χαρακτηρισμός Βιομαζών και Βιοεξανθρακωμάτων.....	48
3.4.1.1. Υπολογισμός Απόδοσης της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα (Yield).....	48
3.4.1.2. Υπολογισμός Υγρασίας (Moisture)	48
3.4.1.3. Υπολογισμός Τέφρας (Ash).....	48
3.4.1.4. Υπολογισμός Πτητικών Στερεών (Volatile Solids)	49
3.4.1.5. Προσδιορισμός pH.....	49
3.4.1.6. Προσδιορισμός Αγωγιμότητας (electrical conductivity) και Αλατότητας (salinity)	49
3.4.1.7. Στοιχειακή Ανάλυση.....	49
3.4.1.8. Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH _{PZC})	49
3.4.1.9. Προσδιορισμός κατιοενταλλακτικής ικανότητας (cation-exchange capacity, CEC).....	50
3.4.1.10. Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας (Bulk Density).....	51
3.4.1.11. Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων Μετάλλων στα στερεά υλικά	51
3.4.2. Προσδιορισμός Ni ²⁺ στα δείγματα.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	52
4.1. Χαρακτηρισμός Βιομαζών και Βιοεξανθρακωμάτων.....	52
4.2. Κινητική Προσρόφησης.....	56
4.2.1. Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων	56

4.2.2. Κινητικά Μοντέλα	58
Μοντέλο Ψευδο-Πρώτης Τάξης Lagergren	58
Μοντέλο Ψευδο-Δεύτερης Τάξης	58
4.3. Ισορροπία Προσρόφησης	60
4.3.1. Αποτελέσματα πειραμάτων Ισορροπίας	60
Επίδραση Δόσης	60
Επίδραση pH	62
4.3.2. Μοντέλα Ισορροπίας	67
Μοντέλο Langmuir	67
Μοντέλο Freundlich	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	83
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	86

Με το πέρασμα των χρόνων, η προστασία του περιβάλλοντος, πέρα από ζωτικής σημασίας, γίνεται όλο και πιο απαιτητική, λόγω των αυξανόμενων συνιστωσών που πλήττουν και ρυπαίνουν τον πλανήτη. Όλο και περισσότερα εδάφη και ύδατα παγκοσμίως θεωρούνται ρυπασμένα εξαιτίας διαφόρων παραγόντων όπως η βιομηχανία, οι εξορύξεις, η χρήση χημικών στις καλλιέργειες, τα υγρά απόβλητα διαφόρων προελεύσεων κ.α.. Εξαιτίας τους, το περιβάλλον επιβαρύνεται με ποικίλους ρύπους, οργανικούς ή/και ανόργανους.

Μια πολύ βασική συνιστώσα ρύπανσης είναι τα βαρέα μέταλλα. Αποτελούν ανόργανους ρύπους που δεν βιοαποδομούνται και ταυτοχρόνως έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς διαμέσου της τροφικής αλυσίδας. Για παράδειγμα, τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται σε υγρά απόβλητα διοχετεύονται σε υδάτινους αποδέκτες και μπορούν να καταλήξουν διαμέσου των θαλάσσιων οργανισμών και της τροφής στον άνθρωπο. Αντίστοιχα, όσον αφορά στα ρυπασμένα εδάφη, τα βαρέα μέταλλα δεν περιορίζονται στο εδαφικό υλικό, αλλά αντιθέτως συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα μέσω των καλλιεργειών, των φυτών, αλλά και του νερού.

Την τελευταία δεκαετία έχουν πραγματοποιηθεί μεγάλα βήματα στις τεχνολογίες αντιρρύπανσης. Όσον αφορά στην απορρύπανση εδαφών και νερών από βαρέα μέταλλα, μια από τις σημαντικότερες και πιο προσοδοφόρες προσπάθειες, αποτελεί η χρήση προσροφητικών μέσων-υλικών. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας, ή αλλιώς είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Η διεργασία αυτή διαφέρει από την απορρόφηση, στην οποία ένα υγρό διαπερνά ένα υγρό ή ένα στερεό ή διαλύεται σε αυτό. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία που επιτελείται στην επιφάνεια, ενώ η απορρόφηση αφορά στο σύνολο του όγκου του υλικού.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων είναι μια σχετικά καινούρια τεχνολογία, η οποία είναι ήδη πολλά υποσχόμενη. Έχει αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματική στη δέσμευση βαρέων μετάλλων και βρίσκει διάφορες εφαρμογές, όπως στην απορρύπανση εδαφών, λυμάτων, υδάτων κ.α.

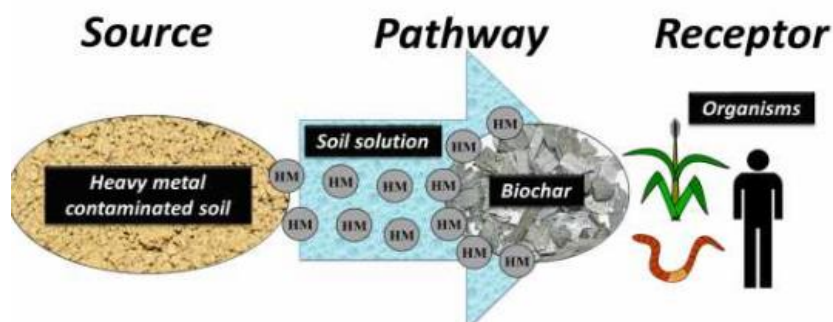
Η δυνατότητα του προσροφητικού υλικού να προσελκύει ορισμένα μόνο συστατικά (πολλές φορές μόνο κάποιο συγκεκριμένο) από ένα ρευστό αλλά όχι τα υπόλοιπα, αποτελεί τη βάση για την εφαρμογή της μεθόδου. Τα προσροφητικά υλικά εμφανίζουν ενισχυμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, πορώδη δομή, καθώς και την ικανότητα να δεσμεύουν οργανικούς και ανόργανους ρύπους στην επιφάνειά τους. Το βιοεξανθράκωμα (biochar) αποτελεί ένα κατάλληλο προσροφητικό υλικό για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων, λόγω των διαφόρων χαρακτηριστικών του, όπως η υψηλή ειδική επιφάνεια. Προκύπτει από την πυρόλυση βιομάζας υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι χρησιμοποιούμενες βιομάζες είναι απόβλητα διαφόρων τύπων, όπως αστικά ή αγροτικά κ.α..

Όσον αφορά στα ρυπασμένα εδάφη, το βιοεξανθράκωμα έχει τη δυνατότητα να μειώσει τη βιοδιαθεσιμότητα και την εξάπλωση των βαρέων μετάλλων, μέσω της προσρόφησης και διαφόρων άλλων φυσικοχημικών αντιδράσεων. Στην ουσία αποτελεί ένα ανθρακώδες, αλκαλικό υλικό που αυξάνει το pH του εδάφους και συμβάλει στη σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων και άλλων ανόργανων ρύπων, αλλά και οργανικών. Δεν περιορίζονται όμως σε αυτό οι δυνατότητες του

βιοεξανθρακώματος. Μπορεί να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών, σε καλύτερο βαθμό από την οργανική ύλη του εδάφους.

Πέρα από την εναπόθεση στο έδαφος, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υγρά απόβλητα για τη δέσμευση οργανικών και ανόργανων ρύπων, με σκοπό αυτοί να μην διοχετευτούν στους υδάτινους αποδέκτες και στα εδάφη.

Δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα δεν βιοδιασπώνται και είναι ικανά να παραμείνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στα ρυπασμένα εδάφη και ύδατα, σε συνδυασμό με το ότι η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από αυτά είναι πολύ ακριβή και χρονοβόρα, η σταθεροποίηση των ρυπογόνων αυτών ουσιών *in situ* (δηλαδή απορρύπανση χωρίς να μεσολαβεί απομάκρυνση και μεταφορά του ρυπασμένου υλικού σε άλλη τοποθεσία για την εφαρμογή της βιολογικής απορρύπανσης) αρχίζει να μοιάζει αρκετά δελεαστική λόγω της αποτελεσματικότητάς της και του χαμηλότερου κόστους της. Η εναλλακτική λύση της προσρόφησης, στην ουσία, διακόπτει τη «σύνδεση» (pathway) μεταξύ του ρυπασμένου χώματος (source) και του αποδέκτη (receptor) (source-pathway-receptor linkage breakage), δεσμεύοντας τα βαρέα μέταλλα, και μη επιτρέποντάς τους να συσσωρευτούν στην χλωρίδα και στην πανίδα, κάτι που σε συνδυασμό με τη δυνατότητα του βιοεξανθρακώματος να λειτουργεί "ευεργετικά" και να βελτιώνει την ποιότητα των ρυπασμένων εδαφών, αποτελούν τα κεντρικά επιχειρήματα για τη χρήση του βιοεξανθρακώματος.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της παρεμβολής του βιοεξανθρακώματος μεταξύ ρύπου και αποδέκτη [Beesley, et al. 2015]

Γιατί όμως να μην γίνει χρήση ενεργού άνθρακα, αφού στην ουσία επιτελούν παρόμοιους ρόλους; Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα, το βιοεξανθράκωμα είναι οικονομικότερο κατά την παραγωγή του καθώς δεν απαιτείται το στάδιο της ενεργοποίησης και έχει συνολικά μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις, χωρίς όμως να πετυχαίνει την αντίστοιχη αποδοτικότητα.

Στην παρούσα διπλωματική εντοπίζεται αρχικά το βέλτιστο βιοεξανθράκωμα από τρεις διαφορετικές βιομάζες και στη συνέχεια εξετάζεται η αποτελεσματικότητα των διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων στη δέσμευση Ni (II) από υγρά απόβλητα. Το Ni (II) συγκαταλέγεται στα πιο τοξικά και καρκινογόνα βαρέα μέταλλα. Οι βιομάζες που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων είναι το πυρηνόξυλο, η ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων και το οργανικό κλάσμα από Αστικά Στερεά Απορρίμματα (ΑΣΑ). Στην ουσία αποτελούν απόβλητα διαφόρων διεργασιών και δραστηριοτήτων, η χρήση των οποίων εξυπηρετεί ταυτόχρονα δυο σημαντικούς ρόλους: τη δέσμευση βαρέων μετάλλων και την μη περαιτέρω ρύπανση του περιβάλλοντος από την εναπόθεσή τους σε αυτό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Πρώτη ύλη Πυρόλυσης – Βιομάζα

2.1.1. Γενικά για τη Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα (biomass) καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας: οι ενεργειακές καλλιέργειες και οι υπολειμματικές μορφές.

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι απορριπτόμενα υλικά με ενεργειακό περιεχόμενο, τα οποία προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Οι υπολειμματικές μορφές παράγονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα [Βάμβουκα, 2009].

Στις υπολειμματικές μορφές ανήκουν:

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

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά, των οποίων το βασικό προϊόν είναι η βιομάζα. Η βιομάζα αυτή χρησιμοποιείται μετέπειτα για την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρική, θερμότητα κ.ά.) και βιοκαυσίμων. Διακρίνονται δύο κατηγορίες ενεργειακών καλλιεργειών [Αγραφιώτη, 2014]:

- Οι δασικές ενεργειακές καλλιέργειες.
- Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες.

Κάποια από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη βιομάζας σε διεργασίες πυρόλυσης παγκοσμίως είναι τα λιγνοκυτταρινούχα αγροτικά παραπροϊόντα, οι κοπριές ζώων, τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), η λυματολάσπη βιολογικών καθαρισμών, αλλά και κάποιες κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων [Βάμβουκα 2009; Tripathi et al., 2016].

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα είδη βιομάζας που έχουν πυρολυθεί με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Μερικά παραδείγματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Διάφορα είδη βιομάζας που έχουν πυρολυθεί με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.

Είδος βιομάζας	Αναφορά
Αγροτικά Απόβλητα	
Άχυρο σίτου	Junna et al., 2014; Mohanty et al., 2013
Άχυρο Καλαμποκιού	Chen et al., 2011; Zhao et al., 2013
Κοτσάνι καλαμποκιού	Herath et al., 2013; Shah et al., 2012
Κέλυφος αμυγδάλου	Klasson et al., 2014; Plaza et al., 2014
Φλοιός ρυζιού	Lu et al., 2014; Xu et al., 2011
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	Inyang et al., 2010; Lee et al., 2013
Πευκοβελόνες	Ahmad et al., 2013; Chen et al., 2008
Κέλυφος πυρήνα φοίνικα	Lee et al., 2013
Ζωικά Απόβλητα	
Κοπριά από πουλερικά	Cantrell et al., 2012; Song and Guo, 2012
Κοπριά από χοίρους	Zhang et al., 2013
Κοπριά από αγελάδες	Cao and Harris, 2010; Xu and Chen, 2013
Υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου	
Πριονίδια	Lin et al., 2012; Thomas et al., 2013
Ροκανίδια	Veksha et al., 2014; Yu et al., 2009
Λυματολάσπη	Lu et al., 2013; Méndez et al., 2013; Méndez et al., 2012; Yao et al., 2010

2.1.2. Λυματολάσπη – Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων

Ο όρος λυματολάσπη αναφέρεται στο ημι-στερεό υπόλειμμα που προκύπτει σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (λυμάτων), στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΕΕΥΑ). Αποτελείται από την περίσσεια βιομάζας που αναπτύσσεται μέσα από τα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας, καθώς και από τα στερεά μικροσωματίδια, τα οποία έχουν διαχωριστεί από τα λύματα από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση [Άγγελος, 2009].

Η ιλύς μπορεί :

- ο να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό, ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία
- ο να αποτεθεί σε ΧΥΤΑ
- ο να οδηγηθεί προς αποτέφρωση για την αξιοποίηση του ενεργειακού της περιεχομένου
- ο να οδηγηθεί προς πυρόλυση για τη μετατροπή της σε προσροφητικό μέσο με σκοπό την απορρύπανση.

Όσον αφορά στην εναπόθεση στα ΧΥΤΑ, η χρήση της πρέπει να είναι περιορισμένη, διότι με αυτόν τρόπο δεν αξιοποιούνται ποσότητες λυματολάσπης που έχουν πολύ χρήσιμες εφαρμογές, ενώ ταυτόχρονα μπορούν να αποτελέσουν περιβαλλοντικό κίνδυνο [Pathak, 2009]. Στην Ελλάδα το 93% της παραγόμενης ιλύος διατίθεται στους ΧΥΤΑ, εν αντιθέσει με τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που τείνουν να περιορίσουν την απόθεση της βιολογικής λάσπης στους Χ.Υ.Τ.Α. και φροντίζουν για την επαναχρησιμοποίησή της σε ποσοστά από 30-68%.

Η εφαρμογή της ιλύος σε αγροτικές εκτάσεις πραγματοποιείται ευρέως σήμερα, καθώς, αφενός η ενεργός ιλύς αποτελεί μια πηγή θρεπτικών συστατικών που δύναται να βελτιώσει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους και συμβάλλει στην ανάπτυξη των φυτών, αφετέρου έχει αποδειχθεί ότι "ανοίγει" τον δρόμο στις τεχνολογίες της in situ απορρύπανσης .

Είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ότι η ιλύς εκπροσωπεί μια σημαντική κατηγορία στερεών αποβλήτων, με τη διαχείρισή της να αποτελεί ένα σύνθετο αντικείμενο που απαρτίζεται από πολλές μεθόδους. Η διαχείριση της αποτελεί ένα από τα κυριότερα πεδία ενασχόλησης των μηχανικών και απασχολεί πολλούς φορείς. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, που συνεπάγεται αύξηση των παραγόμενων υγρών αποβλήτων, σε συνδυασμό με τον κορεσμένο πλέον από τα ρυπαντικά φορτία πλανήτη, κάτι που με την σειρά του συνεπάγεται τη θέσπιση αυστηρότερων προδιαγραφών για την επεξεργασία των λυμάτων, οδηγούν στην ανάγκη εύρεσης αποδοτικότερων τεχνολογιών για την επεξεργασία και τη διάθεση των υγρών αποβλήτων και των προϊόντων τους, όπως η ιλύς.

Όπως προαναφέρθηκε η ιλύς είναι ένα παραπροϊόν των διεργασιών καθαρισμού του νερού και της επεξεργασίας των αστικών λυμάτων. Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες ιλύος [Άγγελος, 2009]:

- Ιλύς που δημιουργείται από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων (κυρίως οικιακά λύματα, με μερικές φορές να είναι μια μίξη οικιακών, όμβριων υδάτων και βοθρολυμάτων (παντοροϊκό σύστημα))
- Ιλύς που δημιουργείται από την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων π. χ. το νερό που χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διεργασίες.
- Ιλύς που δημιουργείται από την επεξεργασία του πόσιμου νερού. Το πόσιμο νερό επεξεργάζεται πριν καταναλωθεί, όμως η ποσότητα της ιλύος που παράγεται από αυτή την επεξεργασία είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που παράγεται από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων [Commission of European communities, 2002].

Τα χαρακτηριστικά της ιλύος εξαρτώνται από:

- Τα χαρακτηριστικά (π.χ. ρυπαντικό φορτίο) των επεξεργασμένων λυμάτων και
- Το είδος της επεξεργασίας

Η διαχείριση της ιλύος είναι μία από τις πιο απαιτητικές και ταυτόχρονα ακριβές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μία εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού. Η διαχείριση της, συνήθως, περιλαμβάνει τη βιολογική επεξεργασία της, που αποσκοπεί στην σταθεροποίησή της και στη μετατροπή της σε ένα βιολογικά σταθερό προϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Η βιολογική επεξεργασία απαρτίζεται από τις εξής διεργασίες: πάχυνση, σταθεροποίηση και απολύμανση, αφυδάτωση και τέλος κομποστοποίηση.

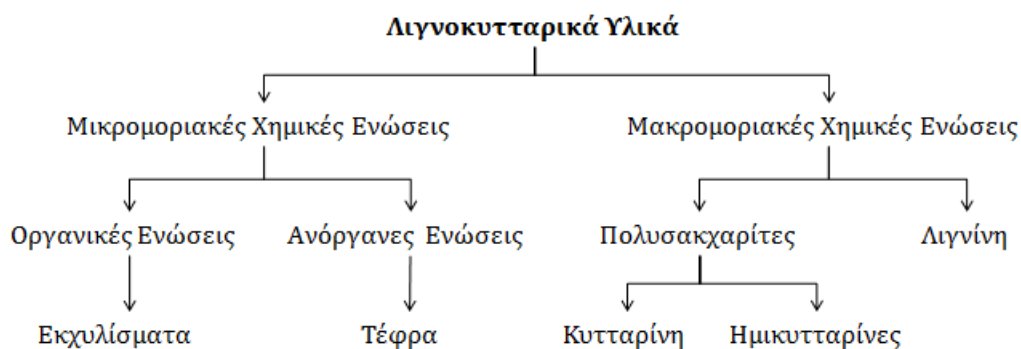
Η λυματολάσπη διαθέτει χαρακτηριστικά που την κατατάσσουν στα απόβλητα με δυσκολία στην επεξεργασία. Ειδικότερα, έχει μία ιδιαίτερα υψηλή αρχική υγρασία σε ποσοστά 75-85%, μικρή συνεκτικότητα, μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, ανόργανη ύλη (όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα και άλατα) και τέφρα. Για τους παραπάνω λόγους, πριν επεξεργαστεί η ιλύς βιολογικά ή θερμικά, συνήθως αφυδατώνεται και ξηραίνεται. Η ποσότητα των στερεών που εμπεριέχονται συνήθως στην ιλύ ανέρχεται στα 0.25kg/m^3 ιλύος [Metcalf & Eddy, 2010]. Η στερεή μάζα που προκύπτει μετά από την αφαίρεση της υγρασίας αποτελεί τα λεγόμενα βιοστερεά (biosolids).

Τα βιοστερεά μπορούν μέσω βιολογικών ή θερμικών διεργασιών να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας (θερμικής ή ηλεκτρικής) και στερεών προϊόντων πλούσιων σε οργανικό άνθρακα, όπως είναι το βιοεξανθράκωμα. Χαρακτηρίζονται από μία καλή θερμογόνο δύναμη (LHV), της τάξης των 15MJ/kg περίπου, με αποτέλεσμα να είναι αποδοτική η θερμική μετατροπή τους [Lumley et al., 2014]. Επίσης, είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, όπως άνθρακας (C), άζωτο (N) και φώσφορος (P), καθώς και άλλα θρεπτικά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (S, Mg, Ca, Cu, Zn, B) κάτι το οποίο θεωρητικά θα καθιστούσε τα βιοστερεά κατάλληλα για εδαφική εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό και ως μηχανισμό δέσμευσης του άνθρακα, με αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα και τη θετική τους επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [Alvarez-Gaitan et al., 2016]. Όμως, επειδή συνήθως εμπεριέχουν στη δομή τους βαρέα μέταλλα, τέφρα (περίπου 30%), καθώς και παθογόνους μικροοργανισμούς (εάν συμπεριλάβουμε και τη δευτεροβάθμια ιλύ), η εδαφική τους εναπόθεση κρίνεται προβληματική, ακόμα και μετά από τη βιολογική τους επεξεργασία και σταθεροποίηση [Rigby et al., 2016].

2.1.3. Αγροβιομηχανικά Απόβλητα-Απόβλητα ελαιотριβείου

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα ή αλλιώς τα υπολείμματα καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά τη συγκομιδή και τα υπολείμματα, ή δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς.

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα μπορούν να είναι στερεά, υγρά και μερικές φορές και αέρια. Τα στερεά αποτελούνται από *τρία κύρια δομικά συστατικά*: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Έτσι θεωρείται ότι μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία των λιγνοκυτταρικών υλικών, τα οποία περιέχουν επίσης και κάποια εκχυλίσματα συστατικά. Γενικά, τα τρία κύρια συστατικά, έχουν υψηλό μοριακό βάρος και είναι διαθέσιμα σε μικρές ποσότητες [Demirbas, 2009.]



Σχήμα 1: Απλοποιημένη αναπαράσταση των χημικών ενώσεων των λιγνοκυτταρικών υλικών

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποτελούν περίπου το 90% των συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Το υπόλοιπο ποσοστό καταλαμβάνουν οργανικά (organic extractives) και ανόργανα συστατικά [Pasangulapati et al., 2012]

Η λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας είναι καθοριστική για την ποσότητα του βιοεξανθράκωματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση. Εκτενέστερη ανάλυση υπάρχει στην

παράγραφο 2.3.2, όπου παρουσιάζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι αναλογίες σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη για διάφορους τύπους βιομάζας.

Πίνακας 2: Λιγνοκυτταρινική σύσταση διαφόρων βιομαζών.

Είδος βιομάζας	Σύσταση % (κ.β. Ξηρής Βιομάζας)			Αναφορά
	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	
Άχυρο σίτου	38.0	36.0	22.0	Burhenne et al., 2013
Ελαιοπυρήνα	25.2	24.2	50.6	Demibras, 2004
Κλαδέματα αμυγδαλιάς	33.7	20.1	25.0	González et al., 2009
Κλαδέματα ελιάς	18.6	11.3	20.6	Garcia-Maraver et al., 2013
Ξύλο ελιάς	31.9	15.5	35.5	Garcia-Maraver et al., 2013
Ξύλο κερασιάς	56.0	29.6	12.5	Bhaskar et al., 2008
Ξύλο κυπαρισσιού	46.1	18.4	34.4	Bhaskar et al., 2008
Πυρηνόξυλο	30.8	17.1	32.6	González et al., 2009
Φλοιός αμυγδάλου	32.5	25.5	24.8	González et al., 2009
Φλοιός καρύδας	48.9	19.8	30.1	Tsamba et al., 2006
Φλοιός καρυδιού	25.6	22.1	52.3	Demibras, 2003
Φλοιός ρυζιού	29.2	20.1	30.7	Mansaray and Ghaly, 1998
Φλοιός φοίνικα	29.7	16.9	53.4	Daud and Ali, 2004

Πυρηνόξυλο

Το Πυρηνόξυλο είναι το υποπροϊόν που παραμένει μετά την εξαγωγή του πυρηνέλαιου από τον ελαιοπυρήνα. Περιέχει μεγάλο αριθμό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και μικρό ποσοστό πρωτεϊνών [Κυριτσάκης 1993]. Περιέχει ομάδες όπως οι καρβοξυλικές, υδροξυλικές, μεθοξυλικές και οι φαινολικές οι οποίες ενεργοποιούνται κατά την απομάκρυνση των μετάλλων [Pagnanelli, et al. 2010]. Η κύρια χρήση του είναι ως καύσιμη ύλη για παραγωγή ενέργειας και για θέρμανση. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και για παραγωγή ενεργού άνθρακα, φουρφουόλης, μορεοσανίδων κ.α.[Ισραηλίδης]

Η ελαιοπυρήνα αποτελείται από:

- Τον πυρήνα της ελιάς, που είναι ξυλώδης και κατακερματισμένος.
- Το σαρκώδες μέρος - ψίχα της ελιάς (αποξηραμένη) σε μορφή σκόνης.
- Τη φλούδα του καρπού, επίσης σε μορφή σκόνης.

Κατά μέσο όρο από 1tn ελαιοκάρπου προκύπτουν 300kg πυρηνόξυλο

Πίνακας 3: Μέση Σύσταση Πυρηνόξυλου μετά την εξαγωγή του πυρηνέλαιου [Κυριτσάκης 1993].

Συστατικά	Περιεκτικότητα (%)
Νερό	6.9
Πρωτεΐνες	6
Λίπη	1
Κυτταρίνη	26.4
Τέφρα	6.5
Ξυλώδες Μέρος	53.2

2.1.4. Οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων

Ο όρος «οργανικό κλάσμα» έχει να κάνει με τη βιολογική αποδόμηση. Γενικά, μόνο τα βιολογικής προέλευσης υλικά (π.χ. ξύλο, χαρτί, υπολείμματα κηπουρικής και τροφίμων κ.λ.π.) μπορούν να αποδομηθούν βιολογικά.

Η βιοαποδόμηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διεργασίες μείωσης του ρυπαντικού φορτίου και βασίζεται αποκλειστικά στη δράση μικροοργανισμών και την ικανότητά τους να αποδομούν ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων.

Το οργανικό (ζυμώσιμο) κλάσμα των στερεών απορριμμάτων είναι υλικό που μπορεί να αποδομηθεί βιολογικά και να παράγει ποσότητες compost. Το οργανικό κλάσμα των στερεών αστικών απορριμμάτων περιλαμβάνει:

- Τα οργανικά υπολείμματα της κουζίνας, όπως φλούδες, φύλλα, χαλασμένους καρπούς, υπολείμματα από σαλάτες, κρέατα, κόκαλα και ψάρια. Επίσης, τα κατακάθια του καφέ και τα υπολείμματα από κάθε είδος αφεψήματα, εκχυλίσματα κ.λ.π.
- Τα φυτικά υπολείμματα από πάρκα, δέντρα, κήπους, βεράντες (φύλλα, κλαριά, φλούδες, ρίζες, κλαδέματα από δένδρα, θάμνους, κ.λ.π.).

Το βασικότερο βιολογικό χαρακτηριστικό των ΑΣΑ είναι ότι το οργανικό κλάσμα τους είναι βιοαποδομήσιμο. Αυτό σημαίνει ότι το κλάσμα αυτό μπορεί να μετατραπεί με βιολογικές διεργασίες (κυρίως δια μέσου μικροβιακών διεργασιών) σε αέρια και σε σχετικώς αδρανή οργανικά και ανόργανα στερεά.

Η βιολογική αυτή διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα:

- Είτε σε αναερόβιες (απουσία οξυγόνου) συνθήκες, οπότε παράγονται CO₂, CH₄, οσμές και αναπτύσσονται μικροοργανισμοί και έντομα.
- Είτε σε αερόβιες (παρουσία οξυγόνου) συνθήκες, οπότε παράγεται ένα άοσμο, σταθεροποιημένο στερεό υλικό («compost») πλούσιο σε οργανική ύλη, υδατάνθρακες και πρωτεΐνες.

2.2. Πυρόλυση

2.2.1. Βασικές Αρχές

Αποτελεί την απλούστερη και παλαιότερη τεχνολογία επεξεργασίας ενός υλικού, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του, και κατ' επέκταση των «δυνατοτήτων» του.

Η πυρόλυση είναι μια διεργασία που συνίσταται στη θέρμανση υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου, κατά την οποία τα οργανικά συστατικά τους αποσυντίθενται, παράγοντας ένα μίγμα υδρογονανθράκων (αέρια και υγρά κλάσματα), καθώς και ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα [Encinar et al. 2008]. Το αέριο κλάσμα ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas), το υγρό, βιοέλαιο (bio-oil) και το στερεό υπόλειμμα, εξανθράκωμα (char). Η πυρόλυση αποτελεί μια από τις περισσότερο υποσχόμενες διεργασίες που έχουν προταθεί για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, καθώς οδηγεί στην παραγωγή ενεργειακά πυκνών προϊόντων [Maschio et al. 1992]. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της πυρόλυσης είναι ότι αποτελεί τη λιγότερο ρυπογόνα και τη φιλικότερη προς το περιβάλλον θερμοχημική διεργασία μετατροπής, συγκριτικά με τις υπόλοιπες, καθώς έχει πολύ λιγότερες εκπομπές NO_x, SO₂ και βαρέων μετάλλων [Li et al., 1999]. Στις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας ανήκει η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση, η υδρογόνωση και η πυρόλυση [Goyal et al., 2008]. Σε αυτές, χρησιμοποιείται συνήθως ξηρή βιομάζα, με περιεχόμενη υγρασία <10% και με μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνη [Αγραφιώτη, 2014].

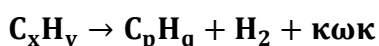
Πρακτικά η επίτευξη συνθηκών μηδενικής περιεκτικότητας οξυγόνου χαρακτηρίζεται αδύνατη, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα και ένα μικρό ποσοστό οξείδωσης. Στην προκειμένη περίπτωση, ο βαθμός οξείδωσης του οργανικού υλικού είναι σχετικά μικρός σε σύγκριση με διεργασίες καύσης, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα σχεδόν εξ ολοκλήρου οξείδωση του υλικού. Συνεπώς, μεγάλο ποσοστό άνθρακα παραμένει στη στερεή φάση και δεν πραγματοποιείται απελευθέρωσή του ως CO₂ στην ατμόσφαιρα.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της πυρόλυσης αφορούν στο είδος της βιομάζας, στην περιεχόμενη υγρασία, στον περιεχόμενο άνθρακα και στο μέγεθος των πόρων της. Επίσης, αφορούν στις λειτουργικές παραμέτρους της πυρόλυσης (όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής), στις περιβαλλοντικές παραμέτρους (όπως ο τύπος και ο ρυθμός παροχής του φέροντος αερίου), στον τύπο του πυρολυτικού αντιδραστήρα, στην προεπεξεργασία της βιομάζας, στην παρουσία καταλύτη και στο είδος της πυρόλυσης [Ρεγκούζας, 2017].

Οι αρχικές αντιδράσεις της πυρόλυσης περιλαμβάνουν κυρίως διασπάσεις, κατά τις οποίες χαμηλής πτητικότητας οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε άλλα περισσότερο πτητικά συστατικά:



Επίσης στις αρχικές αντιδράσεις πυρόλυσης περιλαμβάνονται συμπτυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες προκαλούν τη μετατροπή της χαμηλής πτητικότητας οργανικών ενώσεων σε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα (char ή κωκ):



Τα πτητικά συστατικά που δημιουργούνται κατά τη διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων συμμετέχουν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις και μπορούν να μετατραπούν σε ελαφρύτερα προϊόντα, αέρια ή κάρβουνο [Γιδαράκος, 2005]

2.2.2. Είδη πυρόλυσης και προϊόντα

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς από στερεά (εξανθράκωμα), υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας) και αέρια προϊόντα [Βάμβουκα, 2009]. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης (συνθήκες λειτουργίας), διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης:

1. Αργή-συμβατική πυρόλυση ή ανθρακοποίηση (slow pyrolysis),
2. Ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis),
3. Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis)

Πίνακας 4: Εύρη κυρίων λειτουργικών παραμέτρων για τα είδη πυρόλυσης [Maschio et al. 1992]

	Αργή Πυρόλυση	Ενδιάμεση Πυρόλυση	Ταχεία Πυρόλυση
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	300-700	600-1000	800-2000
Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)	0.1-1	10-200	≥1000
Χρόνος παραμονής (s)	600-6000	0.5-5	<0.5
Μέγεθος Σωματιδίων (mm)	5-50	<1	Σκόνη

Η βιομάζα είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, που μπορεί να παράγει ταυτόχρονα προϊόντα στις τρεις από τις τέσσερις θεμελιώδεις καταστάσεις της ύλης. (Καταστάσεις της Ύλης: Αέρια, Υγρά, Στερεά και Κατάσταση Πλάσματος)

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5, η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής, ευνοούν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, ενώ η ταχεία πυρόλυση δίνει υψηλά ποσοστά βιοελαίου (περίπου 75%). Η αργή πυρόλυση είναι αυτή που χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αεριοποίηση διαφέρει από την κλασική διεργασία της πυρόλυσης, καθώς κατά την αεριοποίηση η βιομάζα μετατρέπεται σε αέρια πλούσια σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, έπειτα από επεξεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και υπό ελεγχόμενες συνθήκες οξυγόνου ή/και ατμού. Το τελικό αέριο μίγμα που παράγεται καλείται αέριο σύνθεσης ή syngas.

Πίνακας 5: Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων [Πηγή: IEA, 2007].

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Προϊόν		
			Βιοέλαιο (Bio-oil)	Βιοεξανθράκωμα (Biochar)	Αέριο Σύνθεσης (Syngas)
Γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis)	~ 500°C	Μικρός (~ 1s)	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis)	~ 500°C	Μέτριος (10-20s)	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση (slow pyrolysis)	~ 400°C	Πολύ μεγάλος	30%	35%	35%

Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης που χρησιμοποιούν βιομάζα σε πιλοτική κλίμακα είναι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες, ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, πυρόλυσης σε κενό, περιστρεφόμενου κώνου κ.α. [Bahng et al., 2009].

Όπως προαναφέρθηκε τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε τρεις ομάδες:

1. αέρια προϊόντα (syngas)
2. υγρά προϊόντα (υδατικά ή κλάσματα πίσσας, βιοέλαιο (bio-oil))
3. τα στερεά προϊόντα (εξανθρακώματα (char))

Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων, δηλαδή η αναλογία των κλασμάτων, εξαρτώνται σημαντικά από τις εξής παραμέτρους [Γιδαράκος 2005] :

- από το είδος της βιομάζας (σύσταση αποβλήτου)
- από τις συνθήκες πυρόλυσης, δηλαδή τη θερμοκρασία, την πίεση, τον ρυθμό θέρμανσης
- από τον χρόνο παραμονής.
- από τον ρυθμό παροχής αερίου [Tripathi et al., 2016; Kan et al., 2016]

Οι παράμετροι αυτές μπορούν να βελτιστοποιηθούν ανάλογα με τις απαιτήσεις προϊόντος. Για παράδειγμα, για υψηλή απόδοση βιοεξανθράκωμα απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλός ρυθμός θέρμανσης. Αντίθετα, για υψηλή απόδοση syngas απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλοι χρόνοι παραμονής αερίων [Yaman, 2004]

Αναλυτικά για τα Προϊόντα

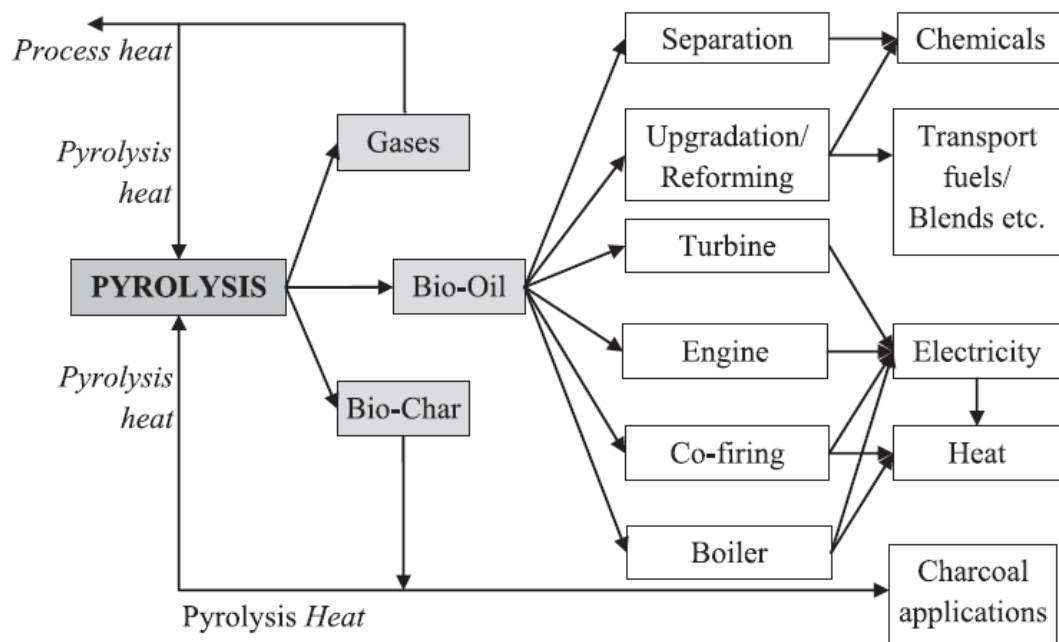
1) Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από τα ελαφριά πτητικά συστατικά, των οποίων το μοριακό βάρος είναι μικρό, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH_4), υδρογόνο (H_2), αιθάνιο (C_2H_6), αιθυλένιο (C_2H_4), μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδρατμούς [Βάμβουκα, 2009]. Ο σχεδιασμός των συστημάτων πυρόλυσης προβλέπει τη χρήση των αερίων της πυρόλυσης για παραγωγή ενέργειας, καθώς η σύσταση του βιοαερίου σύνθεσης το καθιστά κατάλληλο για απευθείας χρήση σε στροβίλους ή μηχανές εσωτερικής καύσης ως αέρια καύσιμη ύλη.

2) Τα υγρά προϊόντα αποτελούνται από το βαρύ κλάσμα των πτητικών συστατικών. Πρόκειται για ένα σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών ενώσεων, όπως εγγενείς ρητίνες, ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες, φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπίκνωσής τους και άλλα παράγωγα. Τα υγρά της πυρόλυσης που χαρακτηρίζεται ως βιοέλαιο (bio-oil) μπορεί να περιέχει λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων αυξάνει όσο το ποσοστό συμμετοχής του οξυγόνου και νερού σε αυτό μειώνεται. Το περιεχόμενο οξυγόνου στο παραγόμενο βιοέλαιο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το περιεχόμενο οξυγόνο στην αρχική βιομάζα, τη θερμοκρασία, καθώς και τον χρόνο παραμονής της πυρόλυσης [Βάμβουκα, 2009]. Το βιοέλαιο αποτελεί μία ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, καθώς προκαλεί χαμηλές εκπομπές αέριων ρύπων, όπως NO_x και SO_x , κατά την καύση του. Βέβαια, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης, της διαβρωτικότητας, του χαμηλού pH, του υψηλού ιξώδους και του υψηλού ποσοστού υγρασίας που χαρακτηρίζουν το βιοέλαιο, απαιτείται η αναβάθμισή/φινίρισμά του, προκειμένου να σταθεροποιηθεί και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή σε λέβητες, με στόχο την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας [Tripathi et al., 2016].

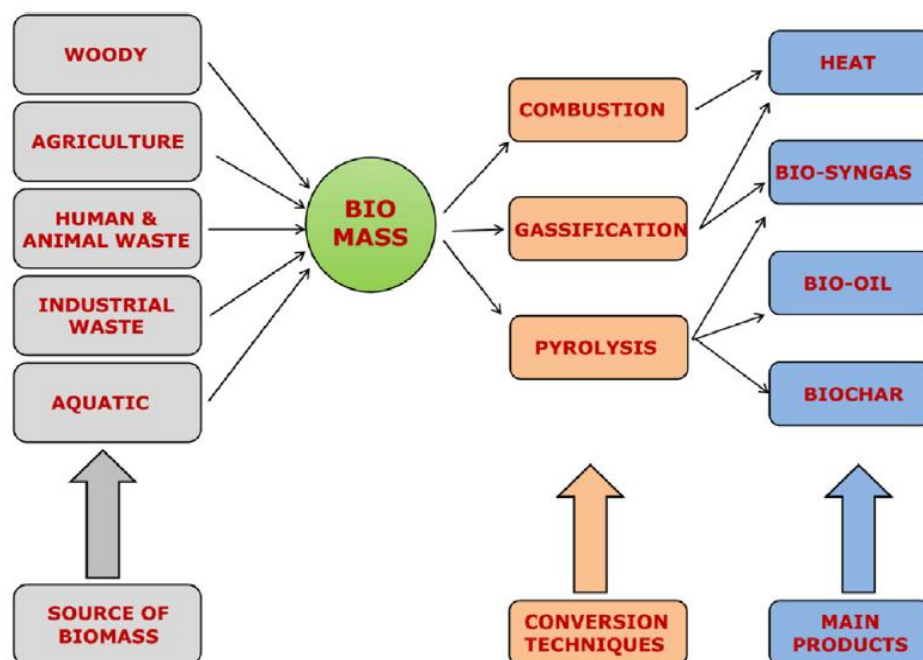
3) Το βιοεξανθράκωμα (biochar) αποτελείται από δύο μέρη το οργανικό και το ανόργανο. Τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα έπειτα από καύση του βιοεξανθρακώματος, ενώ το οργανικό μέρος περιλαμβάνει το ανθρακούχο υπόλειμμα που είναι πλουσιότερο σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα και ανάλογα με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μόνιμος άνθρακας (μπορεί να περιλαμβάνει και λίγα πτητικά σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C). Το βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει βελτιωμένη ειδική επιφάνεια, μικροπορώδες και ανόργανο περιεχόμενο στη μορφή τέφρας, χαρακτηριστικά τα οποία το καθιστούν κατάλληλο για αγρονομικές χρήσεις ως εδαφοβελτιωτικό, αλλά και για περιβαλλοντικές εφαρμογές ως προσροφητικό υλικό [Ahmad et al., 2014].

Σύμφωνα με τον οργανισμό International Biochar Initiative (IBI), τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κλάσεις, ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε οργανικό άνθρακα [Mohan et al., 2014]:

- Κλάση 1: $\text{C} > 60\%$.
- Κλάση 2: $30\% < \text{C} < 60\%$.
- Κλάση 3: $10\% < \text{C} < 30\%$.



Σχήμα 2: Εφαρμογές των προϊόντων της πυρόλυσης [Dhyani & Bhaskar, 2017]

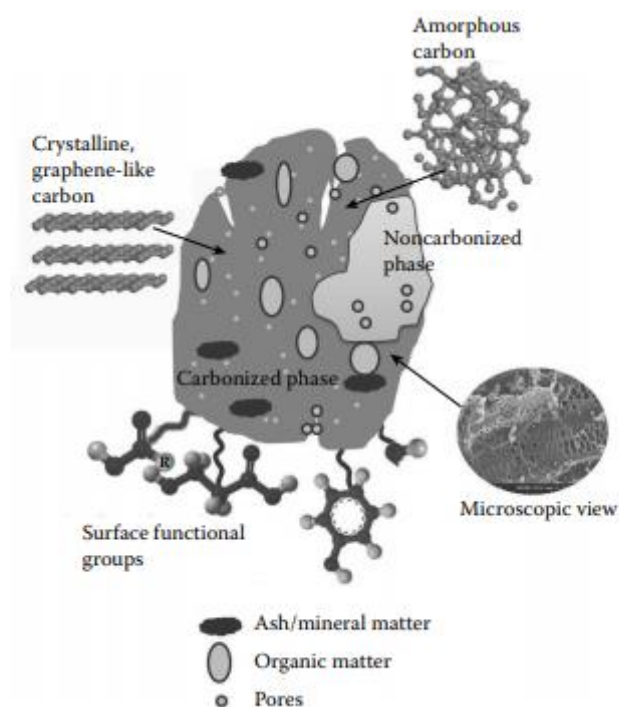


Σχήμα 3: Διαφορετικοί τρόποι μετατροπής (Conversion techniques) διάφορων βιομαζών και τα προϊόντα τους [Tripathi et al., 2016]

2.3. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

2.3.1. Ορισμός, Ιδιότητες και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό, που προκύπτει από την θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε κλειστό σύστημα, υπό ελεγχόμενες συνθήκες απουσίας ή περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου [Lehmann & Joseph 2009]. Με άλλα λόγια το βιοεξανθράκωμα είναι το στερεό προϊόν που προκύπτει από την πυρόλυση βιομάζας. Όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα παρακάτω, το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα υλικό με πολλαπλές "λειτουργίες", όπως η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), η ακινητοποίηση και η συγκράτηση ρύπων, ο εμπλουτισμός των εδαφών με θρεπτικά συστατικά και το "φιλτράρισμα" του νερού και των υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση του βιοεξανθρακώματος [Ok et al., 2016]

Τα κύρια χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος συνοψίζονται στα εξής: αποτελεί ένα πορώδες υλικό, πλούσιο σε οργανικό άνθρακα, το οποίο παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και σταθερότητα, συγκριτικά με το αρχικό υλικό [Biederman et al., 2013]. Αυτό που το κάνει να διαφέρει από τον ενεργό άνθρακα, είναι το γεγονός ότι κατά την παραγωγή του δεν εφαρμόζεται το στάδιο της θερμικής ή χημικής ενεργοποίησης που πραγματοποιείται κατά την παραγωγή του ενεργού άνθρακα [Ahmad et al., 2014].

Το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση, αλλά ταυτόχρονα και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες αποσυντίθενται εύκολα. Λόγω της ετερογένειας αυτής, ένα μέρος του βιοεξανθρακώματος αναμένεται να οξειδωθεί πολύ γρηγορότερα από το υπόλοιπο [Cheng et al., 2006]. Παρόλα αυτά, κατά κύριο λόγο, θεωρείται αρκετά σταθερό υλικό, που αντιστέκεται στη βιοαποδόμηση. Επίσης, είναι πολύ ανθεκτικό ακόμα και στη μικροβιολογική αποσύνθεση παρόλο που έχει τη μορφή πολλών μικρών σωματιδίων [Schmidt & Noack, 2000].

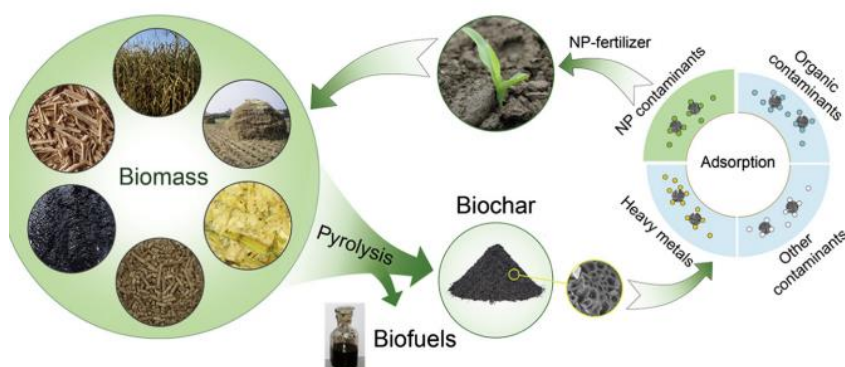
Το βιοεξανθράκωμα έχει την ιδιότητα να μπορεί να παραμένει στο έδαφος σταθερό, χωρίς να αποσυντίθεται για πολλά χρόνια, αλλά και να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους. Η πυρόλυση οργανικών υλικών, με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, αυξάνει την ειδική επιφάνεια του υλικού και την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (Cation Exchange Capacity CEC), και κατά συνέπεια την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά (κατιόντα). Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος δύναται να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και κατά συνέπεια την απόδοση των καλλιεργειών, καθώς έχει την ικανότητα να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά. Η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά (κατιόντα) εξαρτάται από την ποσότητα της οργανικής ύλης που αυτό διαθέτει. Το βιοεξανθράκωμα, συγκριτικά με την περιεχόμενη οργανική ύλη στο έδαφος, έχει μεγαλύτερη ικανότητα να προσροφά κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου επιφάνειας και της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου [Liang et al., 2006]. Έτσι, όχι μόνο συμβάλλει στην ανάπτυξη των καλλιεργειών, αλλά παράλληλα μειώνει τις απαιτήσεις τους σε λιπάσματα, περιορίζοντας με αυτό τον τρόπο την επικείμενη ρύπανση από τη διήθηση θρεπτικών.

Ένα άλλο πολύ σημαντικό όφελος από τη χρήση του βιοεξανθρακώματος είναι η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ένα μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα αερία, τα οποία δεσμεύονται προς παραγωγή βιοενέργειας, και το υπόλοιπο παραμένει στο βιοεξανθράκωμα. Με την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, περίπου η μισή ποσότητα του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα που έχει πυρολυθεί, μπορεί να δεσμευτεί 'για πάντα' στο έδαφος, λόγω της ιδιότητας του βιοεξανθρακώματος να αντιστέκεται στην αποσύνθεση. Όπως θα αναφερθεί εκτενέστερα παρακάτω, η πυρόλυση της βιομάζας αποδίδει τρία διαφορετικά προϊόντα, σε αναλογίες που εξαρτώνται κυρίως από τη χρησιμοποιούμενη θερμοκρασία: βιοέλαιο (υγρό προϊόν), βιοεξανθράκωμα (στερεό προϊόν) και αέριο σύνθεσης-syngas (αέριο προϊόν). Το βιοέλαιο και το Syngas βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία, στις μεταφορές, στην παραγωγή βιοκαυσίμων και ενέργειας κ.α.. Εκτός, λοιπόν, από τα παραπάνω, πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι η τεχνολογία αυτή μπορεί να συμβάλει στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε μείωση εκπομπών δύο ακόμα σημαντικών αερίων, των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου (CH₄) [Spokas & Reicosky, 2009; Augustenborg et al., 2012]. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα της έρευνας στην κατεύθυνση αυτή είναι ακόμα αντιφατικά [Kammann et al., 2012].

Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων καθιστούν το βιοεξανθράκωμα ικανό να προσροφά οργανικούς και ανόργανους ρύπους και έτσι να βρίσκει εφαρμογές στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών [Beesley & Marmiroli, 2011]. Εξαιτίας της πορώδους δομής τους και της παρουσίας διαφόρων ενεργών ομάδων (π.χ. καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες), τα βιοεξανθρακώματα εμφανίζουν ιδιαίτερη «συμπάθεια» απέναντι στα μέταλλα [Mohan et al., 2007; Cao et al., 2009; Park et al., 2011]. Σε επίπεδο διεθνούς βιβλιογραφίας, βιοεξανθρακώματα που προέκυψαν από αγροτικά υπολείμματα, κοπριά, και ξυλώδη υλικά έχουν μελετηθεί με βάση την ικανότητά τους να προσροφούν διάφορα βαρέα μέταλλα, όπως Μόλυβδος (Pb), Χαλκός (Cu), Νικέλιο (Ni) και Κάδμιο (Cd) [Cao et al., 2009; Uchimiya et al., 2010]. Παραδείγματα ρύπων που έχουν χρησιμοποιηθεί για πειράματα προσρόφησης σε βιοεξανθράκωμα, πέρα από τα βαρέα μέταλλα, αποτελούν επίσης οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) [Khan et al., 2013], η σιμαζίνη [Jones et al., 2011], η ατραζίνη [Cao et al., 2011], η πεντα-χλωροφαινόλη [Xu et al., 2012] κ.ά.

Για τους παραπάνω λόγους η περιβαλλοντική αξία του βιοεξανθρακώματος είναι τεράστια καθώς μπορεί:

- να συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής [Woolf et al., 2010],
- να βελτιώσει τη γονιμότητα και τις ιδιότητες του εδάφους [Steiner et al., 2008]
- να αποκαταστήσει ρυπασμένα εδάφη [Beesley et al., 2011; Cabrera et al., 2014]
- να λειτουργήσει προληπτικά ως προς τη ρύπανση υδάτινων αποδεκτών με απευθείας χρήση σε υγρά απόβλητα.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση του "κύκλου" του biochar [Tan et al., 2015]

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά προσρόφησης διαφόρων βαρέων μετάλλων σε διαφορετικά biochars

Feedstock	Pyrolytic temperature (°C)	Residence time	Heavy metal	Adsorption temperature (°C)	Adsorption pH	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Isotherm	Kinetic model	References
Canola straw	400	3.75 h	Cu(II)	25 ± 1	5.0	0.59 ^a	Langmuir	–	Tong et al. (2011)
Cattle manure	100	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.2424 ± 15.0 ^a	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Cattle manure	400	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.2963 ± 6.2 ^a	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Cattle manure	700	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.2432 ± 4.0 ^a	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Corn straw	600	2 h	Cu(II)	22 ± 2	5	12.52	Langmuir	PSO ^b	Chen et al. (2011)
Corn straw	600	2 h	Zn(II)	22 ± 2	5	11.0	Langmuir	PSO	Chen et al. (2011)
Hardwood	450	<5 s	Cu(II)	22 ± 2	5	6.79	Langmuir	PSO	Chen et al. (2011)
Hardwood	450	<5 s	Zn(II)	22 ± 2	5	4.54	Langmuir	PSO	Chen et al. (2011)
Miscanthus sacchariflorus	300	1 h	Cd(II)	25	7	11.40 ± 0.47	Langmuir	PSO	Kim et al. (2013)
Miscanthus sacchariflorus	400	1 h	Cd(II)	25	7	11.99 ± 1.02	Freundlich	PSO	Kim et al. (2013)
Miscanthus sacchariflorus	500	1 h	Cd(II)	25	7	13.24 ± 2.44	Freundlich	PSO	Kim et al. (2013)
Miscanthus sacchariflorus	600	1 h	Cd(II)	25	7	12.96 ± 4.27	Freundlich	PSO	Kim et al. (2013)
Peanut straw	400	3.75 h	Cu(II)	25 ± 1	5.0	1.40 ^a	Langmuir	–	Tong et al. (2011)
Pine needles	200	16 h	U(VI)	25	–	62.7	Langmuir	PSO	Zhang et al. (2013d)
Pinewood	300	20 min	Pb(II)	25	–	3.89	Langmuir	PSO	Liu and Zhang (2009)
Rice husk	300	20 min	Pb(II)	25	–	1.84	Langmuir	PSO	Liu and Zhang (2009)
Rice straw	100	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.1309 ± 16.0 ^a	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Rice straw	400	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.3976 ± 11.0 ^a	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Rice straw	700	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.3537 ± 8.2 ^a	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Sludge	550	2 h	Pb(II)	25	–	–	Freundlich	PSO	Lu et al. (2012)
Sludge	400	2 h	Pb(II)	25 ± 2	5.0	–	Langmuir	PSO	Zhang et al. (2013c)
Sludge	400	2 h	Cr(VI)	25 ± 2	5.0	–	Freundlich	PSO	Zhang et al. (2013c)
Soybean straw	400	3.75 h	Cu(II)	25 ± 1	5.0	0.83 ^a	Langmuir	–	Tong et al. (2011)
Spartina alterniflora	400	2 h	Cu(II)	25	6.0	48.49 ± 0.64	Langmuir	PSO	Li et al. (2013a)
Sugar beet tailing	300	~2 h	Cr(VI)	22 ± 0.5	2.0	123	Langmuir	PSO	Dong et al. (2011)
Switchgrass	300	30 min	U(VI)	25	3.9 ± 0.2	2.12	Langmuir	–	Kumar et al. (2011)

^a mmol g⁻¹.

^b Pseudo-second-order.

Πίνακας 7: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων biochars σε μέταλλα

Biochar	Temp. (°C)	Adsorption capacity for metals (mg/g)									Reference
		Cr	Hg	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn	U	Co	
Parent Biomass											
Pinewood	300					4.3					(Liu and Zhang, 2009)
Rice husk	300					2.4					(Liu and Zhang, 2009)
Corn straw	600						12.5	11.0			(Chen et al., 2011)
Hardwood	450						6.8	4.5			(Chen et al., 2011)
Switch grass	300								2.1		(Kumar et al., 2011)
Pine wood	400/450					4.1					(Mohan et al., 2007)
Oak wood	400/450			0.4		2.6					(Mohan et al., 2007)
Pine bark	400/450			0.3		3.0					(Mohan et al., 2007)
Oak bark	400/450			5.4		13.1					(Mohan et al., 2007)
Sugar beet tailings	300	123.0									(Dong et al., 2011)
Soybean stalk	700		0.7								(Kong et al., 2011)
Flax shive	160	14.3		21.1	19.2	87.0	31.6	18.2		17.3	(El-Shafey et al., 2002)
	200	25.5		39.1	33.4	147.1	52.1	32.5		31.2	(El-Shafey et al., 2002)
Oak wood	400–450	3.0									(Mohan et al., 2011)
Oak bark	400–450	4.6									(Mohan et al., 2011)
Rice husk	300						4.6				(Pellera et al., 2012)
	600						0.3				(Pellera et al., 2012)
Olive pomace	300						5.1				(Pellera et al., 2012)
	600						0.7				(Pellera et al., 2012)
Orange waste	300						4.9				(Pellera et al., 2012)
	600						0.4				(Pellera et al., 2012)
Compost	300						7.9				(Pellera et al., 2012)
	600						3.4				(Pellera et al., 2012)
Sugarcane bagasse	600					6.5					(Inyang et al., 2011)
Dairy manure	200					140.9					(Cao et al., 2009)
	350					101.7					(Cao et al., 2009)
Industrial by-products											
Sewage sludge	550					30.88					(Lu et al., 2012)
Anaerobically digested sugarcane bagasse	600					135.5					(Inyang et al., 2011)
Anaerobically digested whole sugar beet	600					40.8					
Anaerobically digested animal waste	600					51.4					(Inyang et al., 2012)
Dried sewage sludge	650	3.00				40.30	6.70				(Otero et al., 2009)
Chemically activated materials											
H ₂ O ₂ Peanut hull	300					22.8					(Xue et al., 2012)
H ₂ SO ₄ Corn stalk	220			36.4							(Youssef et al., 2004)
ZnCl ₂ Corn stalk	600			32.4							(Youssef et al., 2004)
H ₃ PO ₄ /HNO ₃ Peanut shell	550					35.5					(Xu and Liu, 2008)
Nonconventional materials											
Waste tire rubber ash	500					22.4	34.4				(Mousavi et al., 2010)
Bone char	500						47.6	34.7			(Cheung et al., 2000a)

2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος

Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση (απόδοση βιοεξανθρακώματος), οι φυσικές, χημικές και βιολογικές του ιδιότητες, καθώς και ο ακριβής "ρόλος" του, εξαρτώνται από τη βιομάζα που υπόκειται σε πυρόλυση και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης.

Σε γενικές γραμμές, η τελική φυσικοχημική σύνθεση όλων των προϊόντων της πυρόλυσης (και όχι μόνο του βιοεξανθρακώματος) εξαρτάται από τις διάφορες λειτουργικές της παραμέτρους. Οι παράμετροι είναι:

1. Είδος και σύσταση βιομάζας
2. Θερμοκρασία λειτουργίας Πυρόλυσης
3. Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας
4. Χρόνος παραμονής
5. Ρυθμός παροχής αερίου

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος είναι αυτά που καθορίζουν την επικείμενη χρήση του. Δεν είναι όλα τα βιοεξανθρακώματα κατάλληλα και αποδοτικά για όλες τις πιθανές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ορισμένα βιοεξανθρακώματα, λόγω των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους, είναι καταλληλότερα ως *εδαφοβελτιωτικά*, ενώ κάποια άλλα, ως *προσροφητικά υλικά* για απορρύπανση εδάφους και υγρών λυμάτων.

2.3.2.1. Σύσταση Βιομάζας

Όπως προαναφέρθηκε, το βιοεξανθράκωμα είναι ένα πορώδες υλικό, πλούσιο σε οργανικό άνθρακα, το οποίο παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και σταθερότητα, συγκριτικά με το αρχικό υλικό [Biederman & Harpole, 2013]. Τα χαρακτηριστικά αυτά και η δομή του βιοεξανθρακώματος σχετίζονται άμεσα με τη χημική σύσταση και τη δομή της βιομάζας, αλλά και με τις παραμέτρους της πυρόλυσης που θα αναλυθούν παρακάτω.

Λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας

Η λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας είναι καθοριστική για την ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση. Η κυτταρίνη και η λιγνίνη διασπώνται θερμικά σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 240-350⁰C και 280-500⁰C, αντίστοιχα [Demibras, 2004; Sjöström 1993]. Έτσι λοιπόν, η αναλογία της κυτταρίνης, της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης θα καθορίσει το βαθμό κατά τον οποίο η δομή της βιομάζας διατηρείται σε μια δεδομένη θερμοκρασία πυρόλυσης [Αγραφιώτη, 2014]. Για παράδειγμα, η πυρόλυση βιομαζών που έχουν ως βάση το ξύλο παράγει τραχύ και ανθεκτικό βιοεξανθράκωμα με περιεχόμενο άνθρακα που μπορεί να φτάνει και το 80%, καθώς η άκαμπτη φύση της λιγνίνης διατηρείται και στο τελικό στερεό προϊόν [Winsley, 2007]. Γενικά, δεδομένης της σταθερότητας της λιγνίνης έναντι της αποσύνθεσης, βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη έχουν μεγάλη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, ενώ η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι τα πτητικά κλάσματα της βιομάζας [Mohamed et al., 2010].

Υγρασία Βιομάζας

Η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε υγρασία απαιτεί ποσότητα ενέργειας υψηλής θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα της πυρόλυσης, προκειμένου να εξατμιστεί όλη η υγρασία που εμπεριέχεται στη βιομάζα πριν την εισαγωγή του στον αντιδραστήρα. Η υγρασία επηρεάζει την τροφοδοσία του δείγματος, με συνέπεια την απώλεια και προσκόλλησή του στις διατάξεις εισόδου του αντιδραστήρα και την παρεμπόδιση σταθερής ροής τροφοδοσίας. Επίσης, η υγρασία, λόγω του περιεχόμενου οξυγόνου που έχει στη μοριακή σύνθεσή της, επιδρά αρνητικά στη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας ή του προκύπτοντος βιοεξανθρακώματος, εφόσον δεν φυλάσσεται αεροστεγώς. [Βάμβουκα , 2002]

Μέγεθος Σωματιδίων Βιομάζας

Το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας έχει βρεθεί ότι επηρεάζει ανάλογα την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα. Διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ικανότητά του να θερμαίνεται ταχέως σε ένα περιβάλλον σταθερής ροής θερμότητας, καθώς το μέγεθος και το σχήμα τους επηρεάζει το ρυθμό μεταφοράς μάζας και κατανομής της θερμότητας στην τροφοδοσία εντός του αντιδραστήρα της πυρόλυσης. [Βάμβουκα, 2002]

Σε πειράματα πυρόλυσης ελαιοπυρήνα σε θερμοκρασία 680°C, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα αυξήθηκε από 19,4% σε 35,6% κ.β., όταν το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας αυξήθηκε από 0.5mm σε 2.2 mm [Demibras, 2004].

Περιεχόμενη τέφρα και στοιχειακή σύνθεση βιομάζας

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

βιομάζες. Την μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είχε η βιομάζα με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα [Cantrell et al., 2012].

Πίνακας 8: Στοιχειακή σύνθεση διαφορετικών τύπων βιομάζας [Tripathi et al., 2016]

Biomass group	Biomass name	Basis	C	O	H	N	S
Woody biomass	Olive tree wood	Dry	48.2	44.2	5.3	0.7	0.03
	Citrus tree wood	Dry	47.0	43.2	6.0	1.0	0.08
	Birch white	–	57.0	33.8	6.7	0.3	0.0
	Elm bark	–	46.9	39.1	5.3	0.6	0.0
	Oak wood	Dry	59.5	41.3	5.7	0.2	–
	Spruce wood	Dry	51.9	40.9	6.1	0.3	–
	Wood chips	Dry	48.1	45.7	5.9	0.08	–
	Canyon live oak	Dry	47.8	45.7	5.8	0.07	0.01
	Pine chips	Wet	47.0	45.7	6.5	0.5	0.22
	Saw dust	–	32.1	28.2	3.9	0.3	0.01
Agricultural biomass	Switch grass	–	39.7	31.2	5.0	0.7	0.16
	Arundo grass	–	45.7	42.6	6.1	–	0.27
	Red canary grass	–	44.9	39.6	5.7	–	0.2
	Lucerne	–	46.7	35.6	5.9	–	0.25
	Corn cob	Dry	49.0	44.5	5.4	0.5	0.20
	Rice straw	Dry	49.4	42.1	6.9	1.4	0.26
	Wheat straw	Dry	47.0	41.4	10.8	0.6	0.24
	Coconut shell	Dry	51.2	43.1	5.6	–	0.10
	Walnut shell	Dry	53.6	35.5	6.6	1.5	–
	Cotton husk	Dry	44.6	39.4	5.5	0.2	0.14
	Sunflower husk	Dry	52.9	35.9	6.6	1.4	0.15
	Mustard husk	Dry	46.1	44.7	9.2	0.4	0.20
	Empty fruit bunch	Dry	48.8	36.3	7.3	–	0.68
	Sorghum	–	34.0	60.2	4.5	0.8	0.02
	Sugarcane bagasse	Dry and ash free	48.7	44.1	6.7	0.5	0.08
	Coffee husk	–	46.8	47.1	4.9	0.6	0.60
Animal and human waste biomass	Tea waste	Dry	48.0	44.0	5.5	0.5	0.06
	Meat bone meal	–	57.3	20.8	8.0	12.2	1.69
	Chicken litter	–	60.5	25.3	6.8	6.2	1.20
	Poultry manure and feather	–	38.7	31.0	5.7	9.6	0.70
	Food waste	–	56.7	23.6	8.8	4.0	0.19
Industrial waste biomass	Municipal solid waste	–	36.4	10.1	5.0	1.4	0.83
	Sewage sludge	Dry	52.0	32.1	6.3	6.3	3.10
	Poultry sludge	–	48.2	27.0	7.6	8.0	0.40
	Paper waste	–	31.0	34.0	4.7	0.4	0.03
Aquatic biomass	Spirulina	–	42.9	39.2	8.5	8.9	0.49
	<i>Nannochloropsis oceanica</i>	–	50.0	34.5	7.5	7.5	0.47
	<i>S. platensis</i>	–	45.1	36.4	7.1	10.6	0.74
	<i>Chlorella vulgaris</i>	–	52.6	32.2	7.1	8.2	0.50

2.3.2.2. Παράμετροι της πυρόλυσης

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

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η έκταση των φυσικών και χημικών μεταβολών που υφίσταται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (π.χ. ράγισμα και δομικές αναδιατάξεις), εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση.

Θερμοκρασία της πυρόλυσης

Όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης, τόσο μειώνεται η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Για παράδειγμα, οι Hossain et al. (2011) πραγματοποίησαν πυρόλυση λυματολάσπης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε διάφορες θερμοκρασίες και βρήκαν ότι, ενώ η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα ήταν 72.3% κ.β. της αρχικής βιομάζας στους 300°C, μειωνόταν σε 52.4% για θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C. Πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακώματος από πευκοβελόνες σε διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης, έδειξαν ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειωνόταν κατά 77.4%, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξανόταν από τους 100 στους 700°C [Chen et al., 2008]. Μάλιστα η μεγαλύτερη μείωση στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος παρατηρήθηκε στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (<400°C), γιατί σε αυτές κυριαρχούν αντιδράσεις απομάκρυνσης υγρασίας, πτητικών και μη συμπυκνωμένων αερίων (CO, CO₂ κ.ά.).

Η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος. Ο C που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα αυξάνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης. Είναι χαρακτηριστικό ότι για την περίπτωση παραγωγής βιοεξανθρακώματος από άχυρο ρυζιού, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν 700°C, ο περιεχόμενος C ξεπέρασε το 90%. Αντίθετα, το περιεχόμενο H και O μειώνονται όσο αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης, καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν το σπάσιμο των ασθενέστερων δεσμών της δομής του βιοεξανθρακώματος [Demibras et al., 2006]. Κατά συνέπεια, οι ατομικοί λόγοι H/C και O/C μειώνονται και αυτοί με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση των επιφανειακών πολικών λειτουργικών ομάδων και στο μεγαλύτερο βαθμό ανθρακοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο αρωματικών δομών. Έτσι, τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται να είναι λιγότερο πολικά, περισσότερο αρωματικά και κατά συνέπεια πιο υδροφοβικά [Cantrell et al., 2012; Wu et al., 2012]. Τέλος, η ποσότητα N που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία πυρόλυσης.

Όσον αφορά στο pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό συνήθως αυξάνει, όσο αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης. Για παράδειγμα, σε πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων από απόβλητα πουλερικών, το pH του βιοεξανθρακώματος που παρήχθη στους 350°C ήταν 8.7 ενώ όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης ανέβηκε στους 700°C, η τιμή του pH έφτασε τα 10.3. Η αύξηση της τιμής του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων [Mimmo et al., 2014; Wu et al., 2012].

Η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα δομικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος. Πιο συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος αυξάνει, όσο αυξάνει η θερμοκρασία της

πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης κελυφών φιστικιού από 300 σε 700°C προκάλεσε αύξηση στην ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος από 3.1 m²/g σε 448.2 m²/g [Ahmad et al., 2012]. Σύμφωνα με τους Chen et al. (2008), οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακώματος από πευκοβελόνες σε διάφορες θερμοκρασίες, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 100 στους 300°C προκάλεσε μια μικρή αύξηση στην ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων (από 0.7 σε 19.9 m²/g), εξ αιτίας της απομάκρυνσης των ριζών -OH, των αλειφατικών C-O και των εστερικών C=O ομάδων από την εξωτερική επιφάνεια των πευκοβελόνων. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στους 400°C προκάλεσε απότομη αύξηση της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος (112.4 m²/g), λόγω της ολοκληρωτικής καταστροφής των αλειφατικών C-O και των εστερικών C=O ομάδων που αποκρύπτανε τον αρωματικό πυρήνα. Η επιπλέον απομάκρυνση των αρωματικών CO- και των φαινολικών -OH που ήταν ενωμένα στον αρωματικό πυρήνα, στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, οδήγησε σε πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες (490.8 m²/g για θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C).

Τέλος, η θερμοκρασία πυρόλυσης έχει βρεθεί ότι επιδρά στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του βιοεξανθρακώματος (CEC), δηλαδή στην ικανότητά του να προσροφά θρεπτικά συστατικά, όπως NH₄⁺ και Ca²⁺. Συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων [Kim et al., 2010; Méndez et al., 2013; Song & Guo., 2012]. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, όπως είναι οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές ομάδες. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της λειτουργικότητας της επιφάνειας και κατ' επέκταση να μειώσει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των βιοεξανθρακωμάτων.

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του βιοεξανθρακώματος, έχει σχετικά χαμηλές τιμές αμέσως μετά την παραγωγή του, αλλά αναμένεται να αυξηθούν περαιτέρω με τη γήρανσή του, όταν αυτό εφαρμόζεται στο έδαφος [Lehmann, 2007]. Σε σχετική μελέτη των Cheng et al. (2008) βρέθηκε ότι όσο πιο πολύ καιρό παραμένει το βιοεξανθράκωμα στο έδαφος, τόσο περισσότερο αυξάνουν η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και το pH του, πιθανό λόγω της σταδιακής οξείδωσης της επιφάνειάς του.

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

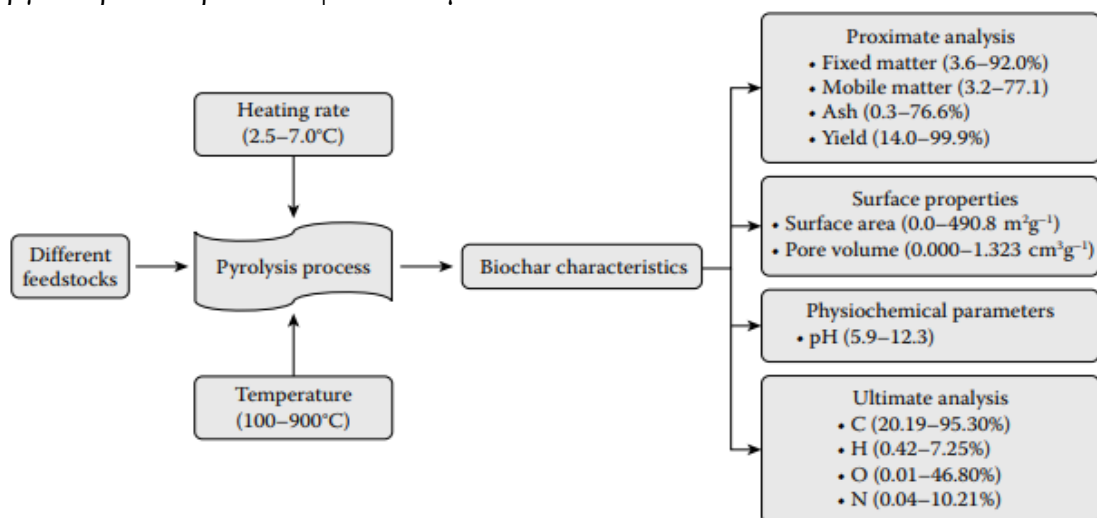
Ρυθμός Αύξησης της θερμοκρασίας

Πειράματα πυρόλυσης υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμου και πριονιδιού των Lin & Kuo (2012), έδειξαν ότι αύξηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης από 1.2 σε 1.8°C/min, μείωσε την απόδοση στα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα κατά 4.5 και 3.75%, αντίστοιχα. Σε παρόμοια μελέτη του Angin (2013), η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, για θερμοκρασία πυρόλυσης 400°C, μειώθηκε από 34.18 σε 29.70%, όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αυξήθηκε από 10 σε 50°C/min. Μάλιστα, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας φαίνεται ότι επηρεάζει και κάποια από τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, αφού στην ίδια μελέτη βρέθηκε πως η ειδική

επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων ελαττώνεται όσο μεγαλώνει ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη μεγάλη απομάκρυνση πτητικών, όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι μεγάλος [Angin, 2013]. Εν αντιθέσει, πειράματα πυρόλυσης των Shaaban et al (2014), που παρήγαγαν βιοεξανθρακώματα από άχυρο ρυζιού, έδειξαν ότι η επίδραση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων βρέθηκε αμελητέα .

Χρόνος Παραμονής

Σχετικά με τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στον αντιδραστήρα πυρόλυσης, πειράματα έχουν δείξει ότι πρόκειται για ένα παράγοντα που δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Για παράδειγμα, οι Wu et al. (2012) παρήγαγαν βιοεξανθρακώματα από άχυρο ρυζιού σε θερμοκρασίες 300-700°C και για χρόνους παραμονής 1, 2, 3 και 5 h και βρήκαν ότι ο χρόνος παραμονής, σε σχέση με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα. Από την άλλη μεριά, πειράματα παραγωγής βιοεξανθρακώματος από άχυρο ρυζιού σε θερμοκρασίες 250-450°C και χρόνους παραμονής 2, 4 και 8 h, των Peng et al. (2011), έδειξαν ότι αύξηση του χρόνου παραμονής οδηγεί σε μικρή μείωση (από 8.1 έως 17.7%) της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα (η μείωση είναι πιο μεγάλη στις χαμηλές θερμοκρασίες) και των πτητικών που εμπεριέχονται σε αυτό, ενώ αυξάνει το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας. Αντίστοιχα πειράματα πυρόλυσης των Shaaban et al (2014), για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής 1 και 3 h, έδειξαν ότι ο χρόνος παραμονής επηρεάζει τη χημική δομή του βιοεξανθρακώματος. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του αρνητικού φορτίου επιφάνειας βρέθηκε μεγαλύτερη για τα βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν για 1 h, κατά 0.6-1.0 mmol/g. Ως εκ τούτου, το pH των βιοεξανθρακωμάτων μεγάλωσε, όταν αυξήθηκε ο χρόνος παραμονής. Για παράδειγμα, το pH βιοεξανθρακώματος που προήλθε από πυρόλυση στους 300°C για 1h ήταν 6.72, ενώ το αντίστοιχο βιοεξανθράκωμα που παρήχθη στην ίδια θερμοκρασία αλλά για χρόνο παραμονής 3 h είχε pH 7.67. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι σε μεγάλους χρόνους παραμονής πραγματοποιείται πλήρης ανθρακοποίηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων αλειφατικών ομάδων.



Σχήμα 4: Σύνοψη των μεταβολών των χαρακτηριστικών του βιοεξανθρακώματος [Ok et al., 2016]

2.3.3. Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών

Δεδομένου ότι τα ανθρακώδη υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά για την απορρύπανση εδαφών και νερών έχουν ως πρώτη ύλη την βιομάζα, η οποία υπάρχει σε αφθονία και απαιτεί μικρή προεπεξεργασία, κάνουν την προσρόφηση μια από τις πιο δελεαστικές εναλλακτικές λύσεις. Από τα διάφορα ανθρακώδη προσροφητικά υλικά, ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος, λόγω της αποτελεσματικότητάς του, και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προσρόφηση μεγάλης ποικιλίας ρύπων [Li et al., 2002; Qian et al., 2009; Sotelo et al., 2014]. Ο όρος ‘ενεργός’ χρησιμοποιείται για να δείξει τη βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που διαθέτει ο άνθρακας, ως αποτέλεσμα της θερμικής ή της χημικής επεξεργασίας που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ενεργοποίηση του άνθρακα. Τα κοινά του βιοεξανθρακώματος με τον ενεργό άνθρακα, είναι ότι παράγονται και τα δυο με πυρόλυση της βιομάζας και εμφανίζουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Οι διαφορές τους όμως είναι ότι το βιοεξανθράκωμα παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και δεν υφίσταται περαιτέρω ενεργοποίηση [Cao & Harris, 2010]. Επίσης, το βιοεξανθράκωμα δεν ανθρακοποιείται πλήρως και το τμήμα που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) είναι ικανό να δεσμεύει ρύπους του εδάφους. Όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος, έχει την ικανότητα να δεσμεύει τα ιόντα μετάλλων και κατ' επέκταση τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Επιπροσθέτως, μπορεί να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους. Για τους παραπάνω λόγους, το βιοεξανθράκωμα θεωρείται ως ένα «ικανότατο» προσροφητικό υλικό για τη δέσμευση οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Απομάκρυνση Οργανικών Ρύπων

Όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους, η προσρόφησης τους από το βιοεξανθράκωμα γίνεται μέσω δύο ξεχωριστών μηχανισμών [Uchimiya et al., 2010a]:

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

Οι οργανικοί ρύποι αποτελούν τεράστια περιβαλλοντική απειλή και το βιοεξανθράκωμα δύναται να βοηθήσει στον περιορισμό του προβλήματος, για αυτό τον λόγο στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν ποικίλες μελέτες που υποστηρίζουν αυτή την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος.

Η αρνητική πτυχή της χρήσης του βιοεξανθρακώματος για την απορρύπανση από οργανικούς ρύπους είναι ότι η προσρόφηση στο βιοεξανθράκωμα αυξάνει την παραμονή τους στο περιβάλλον, καθώς προστατεύονται έναντι της μικροβιακής αποδόμησης.

Απομάκρυνση Ανόργανων Ρύπων - Βαρέων Μετάλλων

Όπως έχει προαναφερθεί τα βαρέα μέταλλα αποτελούν ανόργανους ρύπους.

Κάποιες από τις πιο βασικές τεχνολογίες για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων είναι οι εξής :

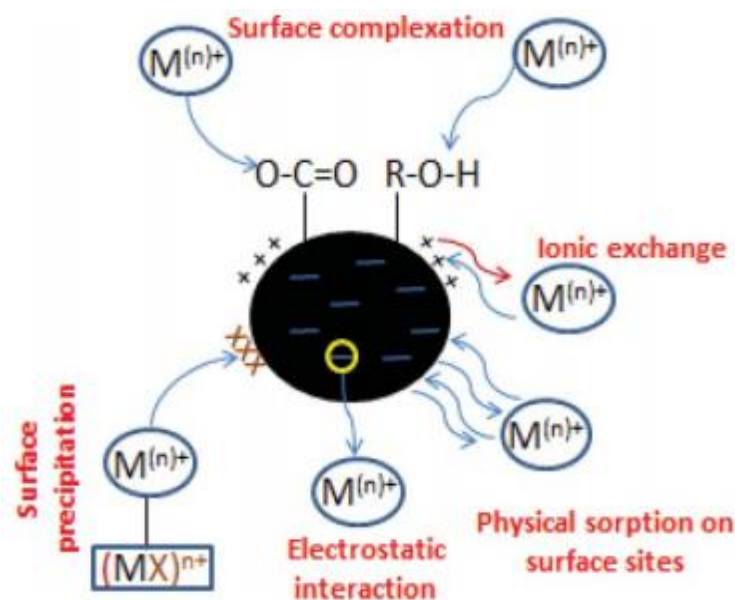
- i. προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα,
- ii. προσρόφηση σε βιοεξανθράκωμα,
- iii. χημική κατακρήμνιση,
- iv. χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής
- v. διήθηση με μεμβράνες

vi. ηλεκτρόλυση [Demibras, 2008]

Όλες οι παραπάνω τεχνολογίες, με εξαίρεση την προσρόφηση σε βιοεξανθράκωμα, είναι αφενός κατάλληλες για υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, αφετέρου όμως αποτυγχάνουν σε κάποιες περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων. Επιπροσθέτως, κατά βάση το κόστος τους δεν είναι ανάλογο της απόδοσης τους [Demibras, 2008]. Για τους λόγους αυτούς, τα οικονομικότερα προσροφητικά υλικά, όπως το βιοεξανθράκωμα, κερδίζουν διαρκώς έδαφος.

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων πραγματοποιείται απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων του νερού από το βιοεξανθράκωμα, θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής [Αγραφιώτη, 2014; Mohan et al., 2014; Ahmad et al., 2014]]:

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



Εικόνα 4 : Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Μετάλλων [Inyang et.al 2016]

2.4. Προσρόφηση (Adsorption)

2.4.1. Τι είναι η προσρόφηση;

Ο όρος "προσρόφηση" αναφέρεται στη φυσική συσσώρευση μορίων ή σωματιδίων μιας ουσίας στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, όπως στερεή και υγρή, ή στερεή και αέρια. Με άλλα λόγια, η προσρόφηση είναι μια *διεργασία μεταφοράς μάζας*, κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται, πχ στην υγρή φάση, μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή φάση και συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια, και το προσροφητικό μέσο ή προσροφητής είναι η στερεή φάση, πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, δηλαδή συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία [Γιδαράκος, 2009].

Ο προσροφητής συνιστάται να :

- είναι διαθέσιμος σε μεγάλες ποσότητες
- έχει όσο το δυνατό χαμηλότερο κόστος
- μπορεί να αναγεννιέται εύκολα

Για τους παραπάνω λόγους οι προσροφητές πρέπει να δοκιμάζονται όσον αφορά στις ιδιότητες της επιφάνειάς τους.

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα διακριτά στάδια [Metcalf & Eddy, 2007]:

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

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν [Metcalf & Eddy, 2007]:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων κυκλομπικών φορτίων
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- Δυνάμεις London ή van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Η προσρόφηση αποτελεί έναν από τους πολλούς μηχανισμούς που συνθέτουν τη βιορόφηση των μετάλλων. Με τον όρο βιορόφηση (biosorption) ορίζεται η παθητική δέσμευση μετάλλων, κυρίως από την επιφάνεια της μικροβιακής βιομάζας, με φυσικοχημικούς μηχανισμούς, όπως η προσρόφηση. Η βιορόφηση των μετάλλων αποτελεί μια σχετικά περίπλοκη διεργασία που

εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Οι μηχανισμοί που συνθέτουν τη βιορόφηση περιλαμβάνουν χημειορόφηση, συμπλοκοποίηση, ιοντοανταλλαγή, κατακρήμνιση, επιφανειακή προσρόφηση κ.α.

Η προσρόφηση αποτελεί μια ισχυρή εναλλακτική από ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες απορρύπανσης. Αποτελεί, έναν αποτελεσματικό τρόπο απορρύπανσης, με επιπλέον σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος (καθώς γίνεται χρήση μη ακριβών προσροφητικών υλικών), η ευκολία χρήσης και εφαρμογής, η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης, η αποδοτικότητα και η αποτελεσματικότητα στο να μειώνει τη συγκέντρωση των ιόντων των μετάλλων σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

2.4.2. Κατηγορίες Προσρόφησης

Ανάλογα με τις ελκτικές δυνάμεις που την προκαλούν, η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες [Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη, 2005]:

- i. Προσρόφηση Ανταλλαγής: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- ii. Φυσική Προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ασθενών φυσικών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- iii. Χημική Προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού

2.4.3. Παράγοντες που Επιδρούν στην Προσρόφηση

Η προσρόφηση ουσιών εξαρτάται:

- i. από ορισμένους παράγοντες που αφορούν στα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ουσίας
- ii. από τις ιδιότητες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ουσιών).

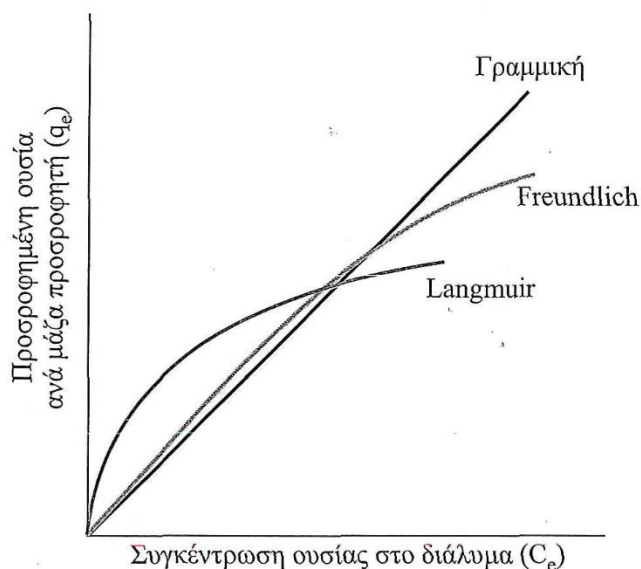
Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση, όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στην στερεή επιφάνεια.

2.4.4. Ισορροπία προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία [Γιδαράκος 2006]. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική φάση και στην επιφάνεια της στερεάς φάσης, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος [Διαμαντόπουλος, 2004]. Διευκρινίζεται ότι μετά την επίτευξη της ισορροπίας η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και την επιφάνεια της στερεάς φάσης.

Οι πιο σημαντικές ισόθερμες προσρόφησης είναι:

- η γραμμική ισόθερμη
- η ισόθερμη Langmuir
- η ισόθερμη Freundlich



Σχήμα 5: Γραφική απεικόνιση των παραπάνω ισόθερμων [Γιδαράκος & Αιβαλιώτη,2005]

Γραμμική Ισόθερμη

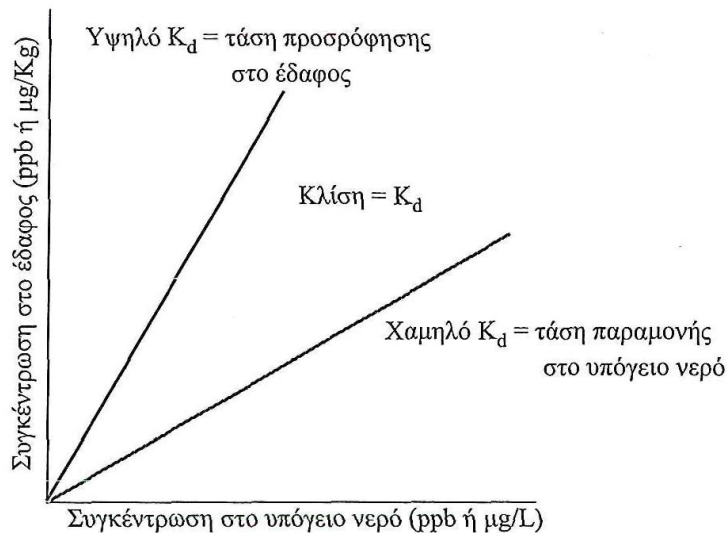
Η γραμμική ισόθερμη προσρόφησης αποτελεί την απλούστερη μορφή ισόθερμης και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας είναι μικρή, της τάξης των 25 cm³/gr κατά μέγιστο.

Μαθηματική Έκφραση γραμμικής ισόθερμης : $q_e = K_d * C_e$

όπου:

- q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- K_d : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L³/M]
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας της γραφικής παράστασης της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Μια ισόθερμη με μεγάλη κλίση, δηλαδή μεγάλη τιμή K_d , σημαίνει ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό, ενώ μια μικρή κλίση, και κατ' επέκταση μικρή τιμή K_d , σημαίνει ότι η εξεταζόμενη ουσία τείνει να παραμένει στο διάλυμα και να αντιστέκεται στην προσρόφηση [Γιδαράκος, 2006].



Σχήμα 6: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d [Γιδαράκος & Αιβαλίωτη, 2005]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d μπορεί να προσδιοριστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα K_{OC} , που ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης $K_d = f(f_{OC})$ από την σχέση : $K_{OC} = \left(\frac{\partial K_d}{\partial f_{OC}} \right)$

Για γραμμική προσρόφηση, η παραπάνω σχέση γίνεται: $K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}}$ όπου:

- K_{OC} : ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L^3/M]
- K_d : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]
- f_{OC} : η περιεκτικότητα του προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα [% κ.β.]

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:

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

όπου:

- q_e : Η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- C_e : Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]
- Q : Παράμετρος της ισόθερμης που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα της ουσίας [M/M]
- b : Παράμετρος της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή [L^3/M]

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί και να γίνει γραμμική ως εξής:

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

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $\frac{1}{Q}$ είναι η κλίση της ευθείας, ενώ ο όρος $\frac{1}{b*Q}$ είναι η τεταγμένη της ευθείας [Γιδαράκος, 2006]

Επιπλέον, τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμης Langmuir μπορούν να εκφραστούν σε όρους ενός αδιάστατου συντελεστή διαχωρισμού (παράμετρος ισορροπίας) R_L , που ορίζεται ως :

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_0}$$

Σύμφωνα με την τιμή του R_L , καθορίζεται το σχήμα της ισόθερμης και προβλέπεται εάν ένα σύστημα προσρόφησης είναι ευνοϊκό ή όχι. [Benaïssa & Elouchdi, 2007.]

Πίνακας 9: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Langmuir με βάση την παράμετρο R_L [Benaïssa & Elouchdi, 2007.]

Τιμή R_L	Είδος Προσρόφησης
$R_L > 1$	Μη ευνοϊκή
$R_L = 1$	Γραμμική
$0 < R_L < 1$	Ευνοϊκή
$R_L = 0$	Μη αντιστρεπτή

Η εξίσωση Langmuir προέκυψε μέσω μιας σειράς υποθέσεων:

- Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης
- Στην κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας), δηλαδή η προσρόφηση περιορίζεται σε μια μόνο στοιβάδα ή επίπεδο
- Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ενός σημείου, οπότε επέρχεται ο κορεσμός του.
- Όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε όλες τις θέσεις είναι ίδια και ανεξάρτητη από την παρουσία προσροφούμενων ουσιών σε γειτονικές θέσεις (Επιφανειακή επικάλυψη)
- Η θερμότητα προσρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)
- Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια

Η εξίσωση Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνον προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματος, τα μόρια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης έχει τη μορφή:

$$q_{e,i} = \frac{Q_i * b_i * C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j * C_{e,j}}$$

όπου:

- q_e : Η ποσότητα της ουσίας i που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης [M/M]
- $C_{e,i}$ ή $C_{e,j}$: Η συγκέντρωση του συστατικού i (ή j αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης [M/L³]
- Q_i : Παράμετρος της ισόθερμης που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα της ουσίας i [M/M]
- b_i : Παράμετρος της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή [L³/M]
- n : Ο αριθμός των συστατικών (προσροφημάτων)

Ισόθερμη Freundlich

Για προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich, η οποία έχει τη μορφή:

$$q_e = K * C_e^{\frac{1}{n}}$$

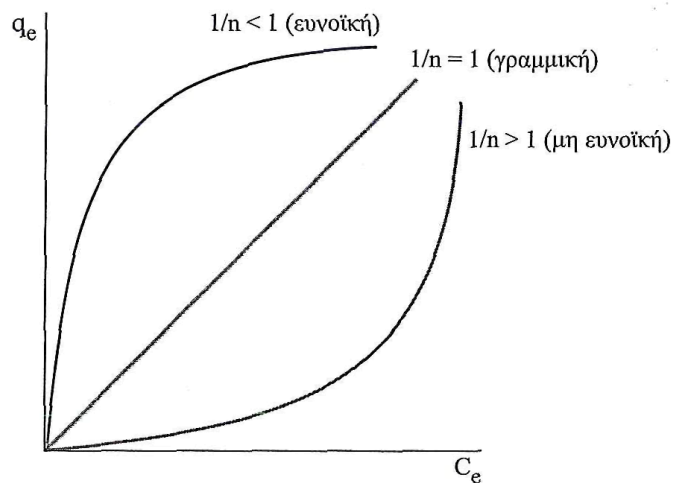
όπου:

- q_e : Η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- K : Ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]
- C_e : Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]
- $1/n$: Αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης

Βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Όπως προαναφέρθηκε, εφαρμόζεται σε ετερογενή συστήματα καθώς και σε περιπτώσεις μεσαίων ή χαμηλών συγκεντρώσεων.

Πίνακας 10: Περιπτώσεις προσρόφησης με βάση την τιμή του $1/n$

Τιμή $1/n$	Είδος Προσρόφησης
$1/n \rightarrow 0$	Μη αντιστρεπτή
$1/n = 1$	Γραμμική (ο K ταυτίζεται με τον K_d)
$1/n > 1$	Μη ευνοϊκή
$1/n < 1$	Ευνοϊκή



Σχήμα 7: Γραφική παράσταση της Ισόθερμης Freundlich

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικού περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών χαμηλών συγκεντρώσεων σε ενεργό άνθρακα.

Οι παράμετροι K και $1/n$ προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικοποίηση της εξίσωσης Freundlich: $\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$

2.4.5. Κινητική Προσρόφησης

Οι παραπάνω ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή, γεγονός που συνεπάγεται ότι η ισορροπία που περιγράφουν δεν είναι πάντα επιτεύξιμη. Για αυτό τον λόγο είναι απαραίτητο να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή σε σχέση με το χρόνο. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητή [Πελλέρα, 2010].

Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του προσροφητή, το μέγεθος των πόρων του προσροφητή, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μία κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωρά αργά [Πελλέρα, 2010].

Για την εξέταση του βήματος που δυνητικά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης χρησιμοποιούνται αρκετά κινητικά μοντέλα, όπως το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης.

Μοντέλο Ψευδο-Πρώτης Τάξης Lagergren

Εκφράζεται ως εξής:
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t)$$

όπου :

- q_e [M/M] η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας
- q_t [M/M] η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t , και
- k_1 [T^{-1}] η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης .

Ολοκλήρωση με οριακές συνθήκες: $q_t = 0$ για $t = 0$ και $q_t = q_e$ για $t = t$:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 * t})$$

Λογαρίθμηση:
$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} * t$$

[Pérez-Marín et al. 2007; Kumar 2006]

Μοντέλο Ψευδο-Δεύτερης Τάξης

Εκφράζεται ως εξής:
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2$$

όπου :

- q_e [M/M] η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας ,
- q_t [M/M] η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t , και
- k_2 [T^{-1}] , η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης .

Ολοκλήρωση με οριακές συνθήκες: $q_t = 0$ για $t = 0$ και $q_t = q_e$ για $t = t$:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

όπου : $k_2 * q_e^2$ [M/(M·T)], ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης [Pérez-Marín et al. 2007; Kumar 2006]

Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης

Ο μηχανισμός της προσρόφησης αποτελείται από τρία στάδια:

1. Διάχυση μέσω της διεπιφάνειας
2. Διάχυση μέσω των πόρων
3. Διασωματιδιακή διάχυση

Το αργό στάδιο αποτελεί και το ρυθμιστικό στάδιο που ελέγχει την διεργασία. Για παράδειγμα, σε διεργασίες διαλείποντος έργου, τα ρυθμιστικά στάδια είναι συνήθως η διάχυση μέσω των πόρων και η διασωματιδιακή διάχυση, ενώ σε διεργασίες συνεχούς ροής, συνήθως είναι η διάχυση μέσω της διεπιφάνειας.

Το μοντέλο της διασωματιδιακής διάχυσης, εκφράζεται ως εξής:

$$q_t = k_{id} * t^{\frac{1}{2}} + C$$

όπου :

- q_t [M/M] η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t ,
- k_{id} [T⁻¹] η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης, και
- C σταθερά.

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η σχέση μεταξύ q_t και $t^{\frac{1}{2}}$, υποδηλώνει την ύπαρξη ενός ή περισσότερων ρυθμιστικών σταδίων στην προσρόφηση. Η απόκλιση των ευθειών από τα πειραματικά σημεία ή ο σχηματισμός περισσότερων ευθειών, δείχνουν ότι υπάρχουν διαφορές στον ρυθμό της προσρόφησης στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας, καθώς επίσης και ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ρυθμιστικό στάδιο [El-Ashtoukhy et al. 2008].

2.5. Βαρέα μέταλλα

2.5.1. Γενικά στοιχεία

Ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5.0 g/cm³, είναι δηλαδή σχετικά πυκνά, όπως το κάδμιο, το νικέλιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος, κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική/γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης (ανθρωπογενής προέλευση). Βέβαια, κατά βάση προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, όπως για παράδειγμα φυτοφάρμακα, λιπάσματα, μυκητοκτόνα σπρέι, μεταλλουργία, ορυχεία, διαλυτικά, εγκαταλελειμμένες θέσεις διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων, βιομηχανίες μπαταριών, βιομηχανίες γυαλιού, γαλβανιστήρια, βυρσοδεψεία, βαφεία, στραγγίσματα ΧΥΤΑ και λυματολάσπη. Όμως η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης από μέταλλα στα φυσικά νερά είναι τα βιομηχανικά απόβλητα. [Demirbas, 2008]

Αυτό που καθιστά τα βαρέα μέταλλα εξαιρετικά επικίνδυνα για την υγεία και την ακεραιότητα των οικοσυστημάτων, πέρα από το γεγονός ότι δεν βιοδιασπώνται, είναι το ότι έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς. *Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον.* Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να αφομοιωθούν από τους οργανισμούς, να αποθηκευτούν σε αυτούς και να αυξάνονται σε συγκέντρωση κάθε φορά που οι οργανισμοί εκτίθενται σε αυτά, καθώς κινούνται διαμέσου της τροφικής αλυσίδας. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι η έκθεση ενός οργανισμού σε χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων για μεγάλα χρονικά διαστήματα είναι εξίσου επικίνδυνη με τη μικρή έκθεση σε μεγάλες ποσότητες, λόγω της φύσης των βαρέων μετάλλων.

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας, εξαιτίας της κινητικότητάς τους στα οικοσυστήματα και της τοξικότητάς τους [Volesky & Holan 1995].

Το Κάδμιο (Cd), το Χρώμιο (Cr), ο Χαλκός (Cu), ο Μόλυβδος (Pb), ο Υδράργυρος (Hg), το Αντιμόνιο (Sb), το Μαγγάνιο (Mn) και το Νικέλιο (Ni) είναι μερικά από τα πιο επικίνδυνα και τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, βαρέα μέταλλα.

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά τον σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων.

Οι κύριες συμβατικές, φυσικοχημικές μέθοδοι και τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν: εξουδετέρωση, χημική κατακρήμνιση (πχ με ασβέστιο), στερεοποίηση, συμπύκνωση/κροκίδωση, συμπλοκοποίηση/ δέσμευση, ιοντανταλλαγή, προσρόφηση σε ορυκτά και σε ενεργό άνθρακα, διαχωρισμός με μεμβράνες, ηλεκτρολυτικές μεθόδους, ηλεκτροεναπόθεση, διήθηση, ηλεκτροχημική επεξεργασία, αντίστροφη όσμωση, ηλεκτροδιάλυση, καθώς και χημική οξείδωση και αναγωγή. Σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να εφαρμοστούν και βιολογικές διεργασίες [Volesky, et al 2006.]

2.5.2. Νικέλιο

Το νικέλιο, συνήθως, έχει δύο ηλεκτρόνια σθένους. Απαντάται στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: Ni^{+1} , Ni^{+2} , Ni^{+3} , Ni^{+4} . Βρίσκεται στη υποκατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα.

Είναι αργυρόχρωμο, ελατό και όλκιμο μέταλλο. Είναι επίσης σταθερό στον αέρα, δεν προσβάλλεται από το νερό και γενικά είναι ανθεκτικό στη διάβρωση. Είναι το έβδομο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη (αποτελεί 10% του πυρήνα). Είναι λιγότερο άφθονο στο φλοιό και είναι σιδηρόφιλο. Οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματά του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση και τη θερμότητα, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει. Απαντάται σε οξείδια και θειούχα ορυκτά. Η αποσάθρωση των θειούχων ορυκτών ελευθερώνει Ni^{+2} που έχει παρόμοιο μέγεθος με το Mg^{+2} και το αντικαθιστά σε πυριτικά ορυκτά. Είναι σημαντικό σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα κράματα, ενώ χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις. Γενικά έχει χαμηλές φυσικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις, αλλά μεγάλες περιεκτικότητες υπάρχουν σε σερπεντινωμένα εδάφη και γύρω από περιοχές εξορύξεων.

Η κύρια χρήση του νικελίου είναι ως κράμα, σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή ατσάλιου και μη σιδηρούχων κραμάτων. Άλλες χρήσεις του νικελίου και των αλάτων νικελίου είναι στην ηλεκτρόλυση, στην κατάλυση, στις μπαταρίες νικελίου και καδμίου, στα νομίσματα, στη συγκόλληση κ.α.

Πίνακας 11: Ιδιότητες νικελίου

Ατομικός Αριθμός	28
Ατομική Μάζα	58.71 g/mol
Ηλεκτροαρνητικότητα σύμφωνα με τον Pauling	1.8
Πυκνότητα (20 °C)	8.9 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	1453 °C
Σημείο Βρασμού	2913 °C
Ακτίνα Van der Waals	0.124 nm
Ιοντική Ακτίνα	0.069 nm (+2) ; 0.06 nm (+3)
Ισότοπα	10
Νέφος Ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Ενέργεια 1 ^{ου} Ιονισμού	735 kJ/mol
Ενέργεια 2 ^{ου} Ιονισμού	1753 kJ/mol
Ενέργεια 3 ^{ου} Ιονισμού	3387 kJ/mol
Πρότυπο δυναμικό	-0.25 V
Ανακαλύφθηκε από	Alex Constedt 1751

Το νικέλιο μπορεί να μεταφερθεί σε pH< 6.6-6.7 ως διάλυμα υπό την μορφή $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$, ενώ σε περιβάλλον με μεγαλύτερο pH, το νικέλιο καθιζάνει από το διάλυμα με μορφή $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Πηγές Νικελίου

Κατ' αρχήν το Ni απαντάται ως μεταλλικό στοιχείο μαζί με τον Fe στους μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίνης ή μίλλερίνης NiS, το αρσενικούχο νικέλιο NiAs, το αντιμονιούχο νικέλιο NiSb, ο νικελιούχος αρσενοπυρίτης (Ni,Fe)AsS, ο αντιμονονικελοπυρίτης NiSbS, ο γλοανθίτης (Ni,Co,Fe)As₂ κ.ά.

Κυριότερες πηγές του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, (Ni,Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈, ενυδρο πυριτικό άλας, που απαντάται κυρίως στη Νέα Καληδονία και οι σιδηροπυρίτες (πετλανδίτες) του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στη περιοχή της Λάρυμνας, όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παραγωγής σιδηρονικελίου

Η κύρια πηγή του νικελίου στο πόσιμο νερό είναι τα πετρώματα τα οποία υφίστανται έκπλυση όταν έρχονται σε επαφή με το νερό, με αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση διαφόρων ορυκτών φάσεων

Τα τρόφιμα περιέχουν μικρές ποσότητες νικελίου. Η σοκολάτα και τα λίπη είναι γνωστά ως τα τρόφιμα που περιέχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου. Το νικέλιο αυξάνεται ραγδαία στον οργανισμό, όταν ο άνθρωπος καταναλώνει λαχανικά, τα οποία προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές. Τα φυτά είναι γνωστό ότι συσσωρεύουν το νικέλιο, οπότε είναι αξιοσημείωτη η πρόσληψη του νικελίου από αυτά. Οι καπνιστές έχουν υψηλότερη πρόσληψη νικελίου μέσω των πνευμόνων τους. Τέλος, το νικέλιο μπορεί να βρεθεί και στα απορρυπαντικά. Οι άνθρωποι εκτίθενται στο νικέλιο διαμέσου της αναπνοής, της κατάποσης και του καπνίσματος. Έκθεση σε νικέλιο έχουμε επίσης όταν έρχεται σε επαφή το δέρμα με έδαφος, το οποίο περιέχει Νικέλιο ή με ρυπασμένα νερά.

Το νικέλιο είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς σε μικροποσότητες. Αυτό όμως δεν αναιρεί την επικινδυνότητα της χρόνιας ή μεγάλης έκθεσης σε αυτό. Έχει τοξικές επιδράσεις στο δέρμα, τη μύτη, τους οφθαλμούς, το αναπνευστικό, το ήπαρ και τους νεφρούς, ενώ στους εργαζόμενους στη βιομηχανία νικελίου, η έκθεση σε ενώσεις νικελίου χαμηλής διαλυτότητας μπορεί να προκαλέσει νεοπλασία στους πνεύμονες και στην κοιλότητα της μύτης. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα θανατηφόρο τοξικό μέταλλο [Sunderman & Oskarsson, 1991].

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι τα αμμώδη εδάφη με υψηλό περιεχόμενο νικελίου μπορούν να είναι επιβλαβή για τα φυτά. Ακόμη, το υψηλό περιεχόμενο νικελίου στα ύδατα μπορεί να ελαττώσει τα ποσοστά αύξησης των αλγών. Επίσης η παρουσία του νικελίου μπορεί, να καθυστερήσει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, οι οποίοι, όμως, μπορούν να αναπτύξουν αντίσταση στο νικέλιο μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Το νικέλιο μπορεί να είναι επικίνδυνο ακόμα και για τα ζώα, όταν ξεπεραστούν τα μέγιστα ανεκτά ποσά πρόσληψης.

Ένας άνθρωπος 70 kg έχει στο σώμα του περίπου 10 mg νικελίου, συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε 0.1 ppm για ένα κανονικό άνθρωπο. Σε υγιείς ενήλικες έχουμε 0.2 μg/L στο πλάσμα και 1–3 μg/L στα ούρα. Περίπου 20–35% από το νικέλιο που λαμβάνει ο οργανισμός παρακρατείται από τους πνεύμονες και μεταφέρεται στο αίμα. Όταν το νικέλιο εισέρχεται στο σώμα μέσω της κατάποσης, η απορρόφησή του έχει μεγάλες αποκλίσεις (3-40%), οι οποίες εξαρτώνται από το κατά πόσον το νικέλιο υπήρχε στο φαγητό ή στο πόσιμο νερό, με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να τη βρίσκουμε στο πόσιμο νερό. Τέλος, ανεξάρτητα από την έκθεση που έχει ο οργανισμός στο νικέλιο, ένα μέρος του αποβάλλεται μέσω των ούρων.

Εφαρμογές

Εκτός της χρήσης του ως καταλύτης σε μικροποσότητες, σε μεγάλες ποσότητες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με τον χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για επαύξηση σκληρότητας και ανθεκτικότητας. Έτσι εξ αυτού παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και στη θωράκιση αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η νικέλωση (ή επινικέλωση) διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις είναι στην κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων και τέλος στην παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Δείγματα και Υλικά

Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής ήταν η λυματολάσπη, το πυρηνόξυλο και το οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων. Το δείγμα της λυματολάσπης ελήφθη από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) Χανίων, στην οποία λαμβάνει χώρα δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος, ενώ η λυματολάσπη επεξεργάζεται με αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση. Το δείγμα της λυματολάσπης συλλέχθηκε αμέσως μετά τη διέλευσή της από τις ταινιοφιλτρόπρεσες. Το δείγμα του πυρηνόξυλου ελήφθη από τους Μύλους Κρήτης, ήδη διαχωρισμένο από τη σκόνη του. Τέλος, το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων συλλέχθηκε από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων στα Χανιά (ΔΕΔΙΣΑ). Η ΔΕΔΙΣΑ διαχωρίζει το κλάσμα αυτό από τα υπόλοιπα απόβλητα και το χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του κόμποστ. Επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το οργανικό κλάσμα πριν την κομποστοποίησή του.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκε stock διάλυμα 100 mg/L Ni^{2+} , με διάλυση του άλατος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Fluka) σε απιονισμένο νερό.

3.2. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

3.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων

Πριν την πυρόλυση των βιομαζών της λυματολάσπης και του οργανικού κλάσματος απαιτείται ξήρανση για την απομάκρυνση της υγρασίας που αυτές περιέχουν. Οι βιομάζες τοποθετήθηκαν προς ξήρανση στον φούρνο στους 60°C για 3 ημέρες. Η ήπια ξήρανση ήταν απαραίτητη για να απομακρυνθεί μόνο η υγρασία και όχι η πτητική ύλη. Έπειτα, οι ξηραμένες βιομάζες αλέστηκαν προκειμένου το μέγεθος των σωματιδίων τους να μην ξεπερνάει τα 0.5mm και αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

Επισημαίνεται ότι, πριν την ξήρανση του οργανικού κλάσματος που παραλήφθηκε από την ΔΕΔΙΣΑ, πραγματοποιήθηκε χειροδιαλογή και διαχωρισμός του από το μικρό ανόργανο κλάσμα που ήταν αναμειγμένο σε αυτό, το οποίο περιλάμβανε γυαλί, πλαστικό, ύφασμα, πέτρες, φελιζόλ, κ.α.. Επιπλέον, μετά την ξήρανση πραγματοποιήθηκε για δεύτερη φορά η ίδια διαδικασία χειροδιαλογής, για αποτελεσματικότερη ανάκτηση και απομάκρυνση του περιεχόμενου ανόργανου κλάσματος που δεν εντοπίστηκε προηγουμένως.

Το πυρηνόξυλο δεν χρειάστηκε ξήρανση, καθώς ήταν εμπορικό προϊόν και βρισκόταν ήδη σε ξηρή μορφή, με υγρασία μικρότερη του 12%, ενώ η άλεσή του πραγματοποιήθηκε μετά την πυρόλυση.

3.2.2. Πυρόλυση Δειγμάτων

Η πυρόλυση των βιομαζών έλαβε χώρα σε κλίβανο πυρόλυσης σταθερής κλίνης (Linn High Therm), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με φιάλη αζώτου. Προζυγισμένη ποσότητα του εκάστοτε δείγματος τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και μετέπειτα στον κλίβανο πυρόλυσης. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης που μελετήθηκαν ήταν 300°C και 500°C και για τις τρεις βιομάζες, με αποτέλεσμα να προκύψουν δύο είδη βιοεξανθρακώματος (biochar) για την κάθε μία βιομάζα. Προκειμένου να επικρατούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης υπήρχε διαρκής παροχή αζώτου της τάξης των 200 L/min. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε

στους 6°C/min. Ο χρόνος παραμονής που εξετάστηκε, δηλαδή το χρονικό διάστημα που τα δείγματα παρέμειναν στο κλίβανο πυρόλυσης μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, ήταν 60 min. Έπειτα από τη διέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, τα βιοεξανθρακώματα αφαιρούνταν από το κλίβανο πυρόλυσης, τοποθετούνταν στον ξηραντήρα και αφού πλέον είχαν κρυώσει, ζυγίζονταν και αποθηκεύονταν αεροστεγώς προς περαιτέρω χρήση. Η κωδικοποίηση των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος που παράχθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12 : Κωδικοποίηση δειγμάτων βιομαζών και βιοεξανθρακώματος.

Είδος δείγματος	Κωδικός δείγματος
Βιομάζες	
Λυματολάσπη	SS
Πυρηνόξυλο	EOP
Οργανικό Κλάσμα	OFMSW
Βιοεξανθρακώματα	
Λυματολάσπη, 300°C	SS_300
Λυματολάσπη, 500°C	SS_500
Πυρηνόξυλο, 300°C	EOP_300
Πυρηνόξυλο 500°C	EOP_500
Οργανικό Κλάσμα, 300°C	OFMSW_300
Οργανικό Κλάσμα, 500°C	OFMSW_500

Μετά την παραγωγή όλων των παραπάνω βιοεξανθρακωμάτων, έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός τους ως προς την υγρασία, την τέφρα, τα πτητικά στερεά, το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την αλατότητα, το σημείο μηδενικού φορτίου, την κατιοενταλλακτική ικανότητα, την φαινόμενη πυκνότητα και τη στοιχειακή τους σύνθεση, όπως αναφέρονται στην παράγραφο 3.4. «Αναλυτικές Μέθοδοι» .

3.3. Εκτέλεση πειραμάτων

Για την μελέτη της προσρόφησης, με βάση τον χαρακτηρισμό των βιοεξανθρακωμάτων (κυρίως τη στοιχειακή ανάλυση) και την απόδοση της πυρόλυσης, επιλέχθηκαν αυτά που παράχθηκαν σε θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων προσρόφησης (κινητικά – ισόθερμες) για κάθε βιοεξανθράκωμα, και για λόγους επαναληψιμότητας κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε 2 φορές.

3.3.1. Πειράματα Κινητικής 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. Η πληροφορία αυτή είναι απαραίτητη για τη μετέπειτα διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης σε ισορροπία.

Για όλα τα πειράματα της κινητικής, παρασκευαζόταν διάλυμα Ni^{2+} 200 $\mu\text{g/L}$, με αραίωση του stock διαλύματος με απιονισμένο νερό. Έπειτα 100 mL αυτού προσθέτονταν σε κωνική φιάλη στην οποία είχαν προζυγιστεί 0.6g (6g/L) βιοεξανθρακώματος. Εν συνεχεία, καταγραφόταν η τιμή του pH του μίγματος και η φιάλη τοποθετούταν προς ανάδευση σε τράπεζα ανάδευσης στα 150 rpm και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Τα χρονικά διαστήματα που δοκιμάστηκαν ήταν 0.5, 1, 2,

4, 8, 16, 24 και 48 h. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου, καταγραφόταν η νέα τιμή pH και ακολουθούσε διήθηση με φίλτρα σύριγγας (0.45 μm) και το διήθημα αποθηκευόταν οξινομένο στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του σε Ni^{2+} . Η οξίνιση πραγματοποιούνταν με χρήση πυκνού HNO_3 έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις. Η ποσότητα του Ni^{2+} που προσροφήθηκε από τα βιοεξανθρακώματα, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του Ni^{2+} στην υγρή φάση.

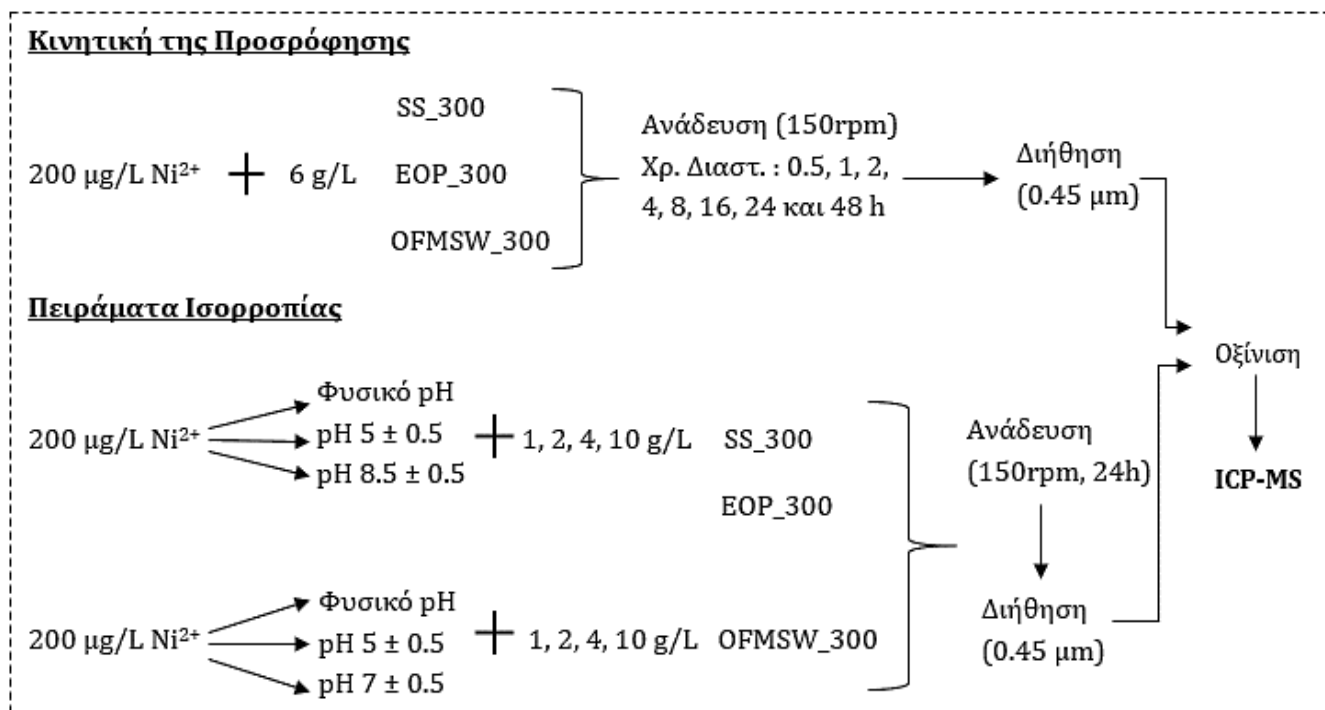
3.3.2. Πειράματα Ισορροπίας Προσρόφησης

Τα πειράματα της ισορροπίας προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν για διάφορες δόσεις βιοεξανθρακωμάτων σε συγκεκριμένο χρόνο ανάδευσης με βάση τα κινητικά πειράματα, ώστε να έχει επέλθει η ισορροπία. Οι δόσεις που μελετήθηκαν ήταν οι εξής: 1, 2, 4 και 10 g/L. Η διαδικασία των πειραμάτων είναι όμοια με τα πειράματα κινητικής, με τη διαφορά ότι τα μίγματα με τις διαφορετικές δόσεις αναδεύονταν για 24h. Πραγματοποιήθηκε και εδώ οξίνιση των διηθημάτων και αποθήκευσή τους στο ψυγείο.

Πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές πειραμάτων ισορροπίας προσρόφησης σε κάθε βιοεξανθράκωμα, έτσι ώστε να έχουμε 3 διαφορετικές συνθήκες με βάση το pH, δηλαδή σε βασικό, σε ουδέτερο και σε όξινο. Όσον αφορά στο βασικό pH, η ρύθμιση γινόταν με προσθήκη NaOH , ενώ στο όξινο με προσθήκη HCl . Κατά την διάρκεια των 24h, γινόταν έλεγχος ανά τακτά χρονικά διαστήματα και, αν απαιτούνταν, ρύθμιση του pH εκ νέου.

Συγκεκριμένα, τα pH που εξετάστηκαν είναι:

- Για το SS_300: Φυσικό (≈ 6.5), 5 ± 0.5 και 8.5 ± 0.5
- Για το EOP_300: Φυσικό (≈ 6.9), 5 ± 0.5 και 8.5 ± 0.5
- Για το OFMSW_300: Φυσικό (≈ 8.8), 5 ± 0.5 και 7 ± 0.5



Σχήμα 8: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων κινητικής και ισορροπίας προσρόφησης

3.4. Αναλυτικές Μέθοδοι

3.4.1. Χαρακτηρισμός Βιομαζών και Βιοεξανθρακωμάτων

Για να είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός της λυματολάσπης και του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε ξήρανση με σκοπό να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Το πυρηνόξυλο χαρακτηρίστηκε χωρίς να υποστεί ξήρανση, καθώς ήταν ήδη σε ξηρή μορφή.

3.4.1.1. Υπολογισμός Απόδοσης της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα (Yield)

Υπολογίστηκε ως ο λόγος της μάζας του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος προς την ξηρή μάζα του δείγματος πριν από την πυρόλυση:

$$\text{Απόδοση (Yield) (\%)} = \frac{M_2}{M_1} * 100\%$$

όπου M_1 είναι η ξηρή μάζα του δείγματος πριν από την πυρόλυση και M_2 η μάζα του βιοεξανθρακώματος.

3.4.1.2. Υπολογισμός Υγρασίας (Moisture)

Η προσέγγιση του περιεχομένου υγρασίας των δύο βιομαζών (λυματολάσπης και του οργανικού κλάσματος) πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με την μέθοδο E790-87 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Μετά το πέρας της ξήρανσης (60°C για 3 ημέρες), οι εναπομένουσες ποσότητες των δειγμάτων ζυγίστηκαν ξανά. Το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας υπολογίζεται μέσω της απώλειας μάζας των υλικών, σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{Υγρασία (Moisture)(\%)} = \frac{M_{in} - M_{fin}}{M_{in}} * 100 \%$$

Όπου: M_{in} → αρχική μάζα του δείγματος πριν την ξήρανση (g)

M_{fin} → τελική μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση (g)

3.4.1.3. Υπολογισμός Τέφρας (Ash)

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε στα ήδη ξηραμένα δείγματα βιομαζών. Προζυγισμένα δείγματα των τριών βιομαζών, τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 550°C για 3 ώρες. Μετά την καύση τα δείγματα ζυγίζονται ξανά. Η ποσότητα της τέφρας επί ξηρού υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Τέφρα (Ash) (g)} = \text{Μάζα (Εναπομείναντος Δείγματος + Κάψας)} - \text{Μάζα Κάψας}$$

Το ποσοστό της περιεχόμενης στα δείγματα τέφρας :

$$\text{Τέφρα (Ash)(\%)} = \frac{\text{Τέφρα (g)}}{\text{Μάζα Αρχικού Δείγματος (g)}} * 100\%$$

Για τα βιοεξανθρακώματα η διαδικασία είναι η ίδια, με την διαφορά ότι τοποθετήθηκαν στους 750°C για 6 ώρες.

3.4.1.4. Υπολογισμός Πτητικών Στερεών (Volatile Solids)

Το ποσοστό των πτητικών στερεών επί ξηρού υπολογίζεται ως εξής :

$$\text{Πτητικά Στερεά (\%)} = 100 - \text{Τέφρα (\%)}$$

3.4.1.5. Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός έγινε με χρήση συσκευής μέτρησης pH τύπου "micropH 2002" της εταιρείας Crison. Το pH των βιομαζών αλλά και των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων προσδιορίστηκε σε απιονισμένο νερό, με αναλογία στερεού προς υγρό 1/10 (g/mL) και ύστερα από ανάδευση του μίγματος για 24h.

3.4.1.6. Προσδιορισμός Αγωγιμότητας (electrical conductivity) και Αλατότητας (salinity)

Ο προσδιορισμός έγινε με χρήση συσκευής μέτρησης αγωγιμότητας και αλατότητας τύπου "microCM 2202" της εταιρείας Crison. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων αυτών για τις βιομάζες και για τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα πραγματοποιήθηκε όπως ακριβώς και για το pH, δηλαδή σε απιονισμένο νερό, με αναλογία στερεού προς υγρό 1/10 (g/mL) και ύστερα από ανάδευση του μίγματος για 24h.

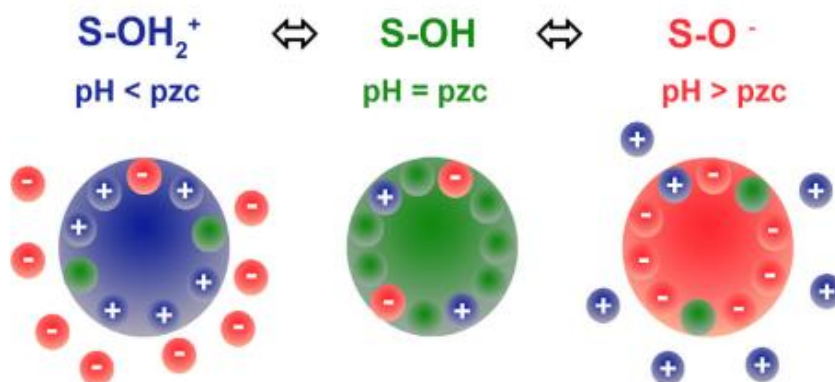
3.4.1.7. Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων και των βιομαζών (επί ξηρού) πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των βιομαζών και των βιοεξανθρακωμάτων σε άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο και θείο, έγινε με τη χρήση της συσκευής Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O. Μια μικρή ποσότητα δείγματος της τάξης των 2mg τοποθετείται σε κάψα από κασσίτερο, η οποία διπλώνεται σε σχήμα κύβου και τοποθετείται σε κυλινδρικό δειγματολήπτη, απ' όπου στην συνέχεια πέφτει αυτόματα στο εσωτερικό του οργάνου. Εκεί, η κάψα καίγεται σε στήλη χαλαζία, παρουσία οξυγόνου (αέριο καύσης) και ηλίου (αέριο μεταφοράς) και τα προκύπτοντα συστατικά της καύσης ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

3.4.1.8. Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{PZC})

Γενικά για το pH_{PZC}: Τα κolloειδή, στα οποία το μέσο διασποράς είναι το νερό, εμφανίζουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα διαλύματα. Υπεύθυνος για τις παρατηρούμενες διαφορές είναι ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο που εμφανίζουν, καθώς και το επιφανειακό φορτίο που αναπτύσσουν ιδίως σε υδατικό περιβάλλον. Ο συνδυασμός της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του φορτίου που αναπτύσσεται οδηγεί στην εμφάνιση διπλοστοιβάδας. Είναι μία περιοχή ανάμεσα στην επιφάνεια του σωματιδίου και στην κύρια μάζα του διαλύματος. Η περιοχή αυτή σχηματίζεται λόγω των φορτίων της επιφάνειας. Αυτά έλκουν σωματίδια (π.χ. ιόντα) αντίθετου φορτίου και αυτά συσσωρεύονται στη διαφανική περιοχή προκειμένου να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Το φορτίο της επιφάνειας καθορίζεται από το pH του διαλύματος. Υπάρχει ένα συγκεκριμένο pH το οποίο ονομάζεται Σημείο Μηδενικού Φορτίου (point of zero charge pH_{PZC}), στο οποίο η επιφάνεια εμφανίζει συνολικό μηδενικό φορτίο. Στις συνθήκες όπου το pH είναι μεγαλύτερο από το pH_{PZC} η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη και μπορεί να έλκει κατιόντα, ενώ σε pH μικρότερο από το pH_{PZC}, η επιφάνεια του υλικού είναι θετικά φορτισμένη και έλκει ανιόντα.

Προσδιορισμός: Για τον προσδιορισμό αυτής της παραμέτρου υιοθετήθηκε μία αρκετά διαδεδομένη μέθοδος, η pH drift method. Κατά τη διεξαγωγή της μεθόδου αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα CaCl_2 συγκέντρωσης 0.005M το οποίο βράζεται για να απομακρυνθεί το CO_2 . Στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH ορισμένου όγκου διαλύματος σε τιμές μεταξύ 2 και 12, με την προσθήκη μικροποσοτήτων HCl 0.5M ή NaOH 0.5M. Ακολούθως, 0.06g biochar και 20mL του εκάστοτε ρυθμισμένου διαλύματος προστίθενται σε γυάλινα φιαλίδια και αναδεύονται στα 150rpm για 24h. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετريέται ξανά το pH σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάζεται το διάγραμμα του τελικού pH_{final} συνάρτηση του αρχικού $\text{pH}_{\text{initial}}$. Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου.



Εικόνα 5: Επιφανειακό φορτίο κolloειδούς και ορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου

3.4.1.9. Προσδιορισμός κατιοενταλλακτικής ικανότητας (cation-exchange capacity, CEC)

Γενικά για την CEC: Η κατιοντελλακτική ικανότητα του biochar αποτελεί μέτρο του βαθμού δέσμευσης των θρεπτικών συστατικών (κατιόντων) στο έδαφος, και ως εκ τούτου, της διαθεσιμότητάς τους για πρόσληψη από τα φυτά και της δυνατότητας πρόληψης της έκπλυσής τους στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Συνήθως εκφράζεται σε: milli-equivalents per 100 g of soil (meq/100g) ή στις ισοδύναμες μονάδες του SI: centi-mol of charge per kg of soil (cmol_c/kg).

Προσδιορισμός: Υιοθετήθηκε η μέθοδος 9081 της USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1986), σύμφωνα με την οποία αρχικά ζυγίζεται 1 g biochar και μεταφέρονται σε φυγοκεντρικό σωλήνα χωρητικότητας 14ml. Για κάθε biochar ζυγίστηκαν 3 δείγματα του 1 g (3 επαναλήψεις, 18 δείγματα στο σύνολο). Στη συνέχεια προστίθενται 8.25 ml διαλύματος NaOAc 1N σε κάθε φυγοκεντρικό σωλήνα, και το μείγμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης για χρονικό διάστημα 5 min στα 150 rpm. Έπειτα, οι σωλήνες φυγοκεντρούνται για 10 min σε ταχύτητα 4000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές ακόμη, δηλαδή η διαδικασία πραγματοποιείται 4 φορές στο σύνολο. Στο στερεό υπόλειμμα που προκύπτει προστίθενται 8.25 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης 99%, το μείγμα αναδεύεται για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 10 min στα 4000rpm. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 2 φορές ακόμη. Ύστερα, στο εναπομένον στερεό υπόλειμμα προστίθενται 8.25 ml διαλύματος NH_4OAc 1N, το μείγμα αναδεύεται για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 10 min στα 4000rpm. Το έκπλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 50 ml και η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2 επιπλέον φορές. Τέλος, η συνολική ποσότητα εκπλύματος που προκύπτει από τις 3 επαναλήψεις αραιώνεται με διάλυμα NH_4OAc μέχρι τα 50 ml. Η συγκέντρωση Na^+ στα τελικά διαλύματα που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία προσδιορίστηκαν με σύστημα

Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Όσον αφορά στις βιομάζες ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία, με σκοπό να παρατηρηθούν οι διαφορές στην CEC πριν και μετά την πυρόλυση του υλικού.

Διάλυμα NaOAc 1N

136 g CH_3COONa σε κρυσταλλική μορφή διαλύονται με απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη 1L. Το pH ρυθμίζεται στο 8.5 με ποσότητα CH_3COOH

Διάλυμα NH_4OAc 1N

Σε πρωταρχικό στάδιο, αναμειγνύονται 57 mL CH_3COOH με 69 mL NH_4OH . Το διάλυμα αραιώνεται ως τα 990 mL. Το pH ρυθμίζεται στο 7 με ποσότητα NH_4OH , και το διάλυμα αραιώνεται εκ νέου ως το 1L.

3.4.1.10. Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας (Bulk Density)

Ως φαινόμενη πυκνότητα του υλικού (bulk density) ορίζεται ο λόγος συγκεκριμένης μάζας ξηρού υλικού προς τον συνολικό της όγκο (bulk volume). Ο συνολικός όγκος του υλικού ή αλλιώς ο όγκος του υλικού στη φυσική του κατάσταση, περιλαμβάνει τον όγκο των στερεών τεμαχιδίων και το πορώδες.

Στην προκειμένη περίπτωση, ο προσδιορισμός αυτής της παραμέτρου βασίστηκε στην μέθοδο που προτείνουν οι Ahmedna et al. (1997). Ακολουθώντας την εν λόγω μέθοδο, σε ογκομετρικό κύλινδρο ζυγίστηκε δείγμα από τα 6 διαφορετικά biochars. Η μάζα του ξηρού δείγματος που ζυγίστηκε, διαιρείται με τον όγκο που καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο και έτσι προσδιορίζεται η Φαινόμενη Πυκνότητα του δείγματος.

3.4.1.11. Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων Μετάλλων στα στερεά υλικά

Ζυγίζονται 0.2 g biochar ή βιομάζας, στα οποία προστίθενται 9mL πυκνού HNO_3 . Το μίγμα αναδεύεται για 3 μέρες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα αραιώνεται ως τα 45mL με απιονισμένο νερό και φυγοκεντρείται για 5 min σε ταχύτητα 5000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και διηθείται με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm) και η ολική συγκέντρωση του σε μέταλλα προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.4.2. Προσδιορισμός Ni^{2+} στα δείγματα

Η συγκέντρωση του Ni^{2+} στα οξινισμένα δείγματα από όλα τα πειράματα της προσρόφησης μετρήθηκε με σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επειδή σε κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις, η τελική συγκέντρωση του Ni^{2+} κάθε δείγματος προέκυψε από τον μέσο όρο των μετρήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Χαρακτηρισμός Βιομαζών και Βιοεξανθρακωμάτων

Οι φυσικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων βιομαζών παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Το υλικό με την περισσότερη περιεχόμενη υγρασία και με το υψηλότερο ποσοστό τέφρας είναι η Λυματολάσπη με 79.6% και 30% κ.β. επί ξηρού αντίστοιχα, ενώ με το μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών στερεών το Πυρηνόξυλο (97% κ.β. επί ξηρού). Υπενθυμίζεται ότι το πυρηνόξυλο δεν χρειάστηκε ξήρανση, καθώς ήταν εμπορικό προϊόν και βρισκόταν ήδη σε ξηρή μορφή.

Πίνακας 13: Φυσικοχημικές ιδιότητες των τριών βιομαζών.

Παράμετροι	SS	EOP	OFMSW
Υγρασία (%)	79.6	ND	58.7
Τέφρα (%)*	30.0	3.0	26.7
Πτητικά Στερεά (%)*	70.0	97.0	73.3
pH \pm 0.05	7.1	5.5	6.1
Αγωγιμότητα (mS/cm) \pm 0.05	2.0	2.0	8.0
Αλατότητα (g/L) \pm 0.05	1.1	1.1	4.8
C (%)*	35.8	47.3	37.3
N (%)*	4.84	1.0	1.49
H (%)*	11.9	9.8	9.33
S (%)*	BDL	BDL	BDL
CEC (meq/g)	1.3	0.2	0.7

* Ξηρή βάση (Dry basis), BDL: Below Detection Limit, ND: Not Determined

Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση, θα έλεγε κανείς ότι τα αποτελέσματα δεν απέχουν πολύ από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Για παράδειγμα οι Peller et al. (2012), αναφέρουν %C στο πυρηνόξυλο 49.8% %H, 6% ενώ %N, 3.1%. Οι Werle & Dudziak (2014) πραγματοποίησαν στοιχειακή ανάλυση σε δείγματα λυματολάσπης, με %C, 29.8 % κατά μέσο όρο, ενώ %H και %N, 4%. Το οργανικό κλάσμα δεν συγκρίνεται εύκολα, καθώς η περιεκτικότητά του στα διάφορα στοιχεία εξαρτάται από τη σύστασή του (π.χ. περιεκτικότητα σε ξύλο, φλοιό φρούτων κ.α.).

Τα χαρακτηριστικά και οι φυσικοχημικές αναλύσεις των βιοεξανθρακωμάτων παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων.

Παράμετροι	SS_300	SS_500	EOP_300	EOP_500	OFMSW_300	OFMSW_500
Απόδοση (%)	49.4	34.2	34.6	7.3	47.4	30.9
Τέφρα (%)	56.0	ND	5.1	ND	50.1	ND
Πτητικά Στερεά (%)	44.0	ND	94.9	ND	49.9	ND
pH ± 0.05	6.2	6.7	7.1	10.2	9.2	11.5
pH_{ZPC} ± 0.05	6.45	6.85	6.70	9.00	9.10	11.95
Αγωγιμότητα (mS/cm) ± 0.05	3.3	3.5	14.5	15.2	9.7	14.1
Αλατότητα (g/L) ± 0.05	2.1	2.0	0.8	9.6	6.0	8.9
C (%)	20.1	5.0	39.3	18.6	29.4	5.4
N (%)	5.7	1.6	1.0	0.8	0.7	BDL
H (%)	1.2	0.3	4.3	1.3	1.5	0.3
S (%)	4.5	3.3	BDL	BDL	BDL	BDL
CEC (meq/g)	1.2	1.0	0.6	0.7	1.1	0.3
Φαινόμενη Πυκνότητα (g/mL)	0.7	0.9	0.6	0.4	0.3	0.4

BDL: Below Detection Limit, ND: Not Determined

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 14, διαπιστώνει κανείς ότι η απόδοση της πυρόλυσης (yield (%)) μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και για τις τρεις διαφορετικές βιομάζες, γεγονός αναμενόμενο, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες απελευθερώνονται περισσότερες πτητικές ενώσεις, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την παραγωγή του στερεού κλάσματος [Kan et al., 2013; Chen et al., 2016]. Οι αποδόσεις, κατά κύριο λόγο, συμβαδίζουν με τα ευρήματα άλλων ερευνητών. Οι Agrafioti et al. (2013) σημείωσαν απόδοση βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη της τάξης του 58.1% και 27%, στους 300°C και 500°C αντίστοιχα, ενώ οι Liu et al., (2014) σημείωσαν ελαφρώς καλύτερη απόδοση, της τάξης του 46.3%, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 450°C. Επίσης, οι Gonzaga et al. (2017) κατέγραψαν απόδοση πυρόλυσης βιοστερεών της τάξης του 36.5%, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500-700°C. Όσον αφορά στο πυρηνόξυλο, οι Pelleria et al. (2012), αναφέρουν σαφώς καλύτερη απόδοση, με 35.1% και 28.5% για 400°C και 700°C αντίστοιχα. Για το οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων συναντάμε αποδόσεις της τάξης του 40% [Σπυριδάκης, 2015].

Είναι φανερό ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, το pH, το pH_{ZPC} και η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνονται κάτι που είναι επίσης αναμενόμενο, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί στη βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος [Biederman et al., 2013; Tripathi et al., 2016] και στην απομάκρυνση όξινων λειτουργικών ομάδων από την επιφάνεια των υλικών, λόγω αντιδράσεων συμπύκνωσης και πολυμερισμού κατά την πυρόλυση [Chouchene et al. 2010]. Με βάση τη βιβλιογραφία [Liu et al., 2014; Chia et al., 2015; Gonzaga et al., 2017, Pelleria et al. 2012, Σπυριδάκης 2015], τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη και πυρηνόξυλο, παρουσιάζουν ουδέτερα προς αλκαλικά pH και pH_{ZPC}, ενώ από το οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων, μόνο αλκαλικά, τα οποία αυξάνονται με τη θερμοκρασία πυρόλυσης.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μια παράμετρος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των συνολικών διαλυμένων αλάτων στα δείγματα [Yuan et al. 2015; Hossain 2011; Méndez et al. 2013]. Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 13 και 14 παρουσίασε αύξηση σε σχέση με τη βιομάζα και μικρή αύξηση με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης.

Όμως η ανάλογη, με την αύξηση της θερμοκρασίας, βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων δεν συνεχίζει να υφίσταται στη στοιχειακή ανάλυση. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας, ο οποίος αποτελεί το σημαντικότερο χημικό στοιχείο που χαρακτηρίζει τα βιοεξανθρακώματα, στους 300°C παρουσιάζει ποσοστά της τάξης του 20-39%, ενώ στους 500°C τα ποσοστά μειώνονται μόλις στο εύρος 5-18.6%. Το φαινόμενο της υποβάθμισης της στοιχειακής σύνθεσης, αλλά και της μείωσης της απόδοσης παραγωγής στη θερμοκρασία πυρόλυσης των 500°C, μπορεί να αποδοθεί σε δύο βασικούς παράγοντες. Ο πρώτος αφορά στα υψηλά ποσοστά τέφρας που χαρακτηρίζουν τα συγκεκριμένα δείγματα, κάτι το οποίο υποδεικνύει την επικράτηση των ανόργανων ενώσεων στη σύνθεση του βιοεξανθρακώματος. Ο δεύτερος παράγοντας συνδέεται άμεσα με τον πρώτο, καθώς επιβεβαιώνει ότι οι ανόργανες ενώσεις που εμπεριέχονται στην βιομάζα μας, και ειδικότερα η παρουσία βαρέων μετάλλων, λειτουργούν παρεμποδιστικά στην ικανότητα αποθήκευσης του οργανικού άνθρακα στη δομή του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα ο άνθρακας να απελευθερώνεται σε αέρια μορφή [Ρεγκούζας, 2017] .

Τέλος έχει βρεθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε μείωση της CEC [Kim et al., 2010; Méndez et al., 2013; Song et al., 2012]. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, όπως είναι οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές ομάδες. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της λειτουργικότητας της επιφάνειας και κατ' επέκταση να μειώσει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των biochars. Βέβαια, με την πάροδο του χρόνου, και καθώς το biochar υφίσταται «γήρανση», η CEC αυξάνεται [Lehmann, 2007, Cheng et al, 2008]. Μπορεί να είναι αρκετά χαμηλή αμέσως μετά την παραγωγή του, αναμένεται όμως να αυξηθεί. Σε σχετική μελέτη των Cheng et al. (2008) βρέθηκε ότι όσο πιο πολύ καιρό παραμένει το βιοεξανθράκωμα στο έδαφος, τόσο περισσότερο αυξάνουν η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και το pH του, πιθανώς λόγω της σταδιακής οξείδωσης της επιφάνειάς του.

Στο Παράρτημα Α, παρατίθενται τα διαγράμματα με βάση τα οποία προέκυψαν τα pH_{ZPC} για τα 6 biochars.

Πέρα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάστηκαν στους παραπάνω πίνακες, στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των υλικών προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων των τριών βιομαζών και των βιοεξανθρακωμάτων τους (Πίνακας 15). Όσον αφορά στη λυματολάσπη, εμφανίζεται αξιοσημείωτη μεγάλη ποσότητα Fe και Ca, συγκριτικά με το υπόλοιπα στοιχεία. Παρόμοιες συγκεντρώσεις έχουν καταγραφεί στο παρελθόν και από άλλους ερευνητές [Shao et al., 2008]. Επίσης η υψηλή συγκέντρωση ορισμένων βαρέων μετάλλων οφείλεται στο ότι κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων, περίπου το 50-80% των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα λύματα περνούν στη λυματολάσπη [Lester et al., 1983]. Σε γενικές γραμμές, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων της λυματολάσπης δεν βρέθηκε ιδιαίτερα υψηλή και δεν ξεπερνούσε τα όρια που θέτει η EPA. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του Ni βρέθηκε να είναι 41 mg/kg, του As βρέθηκε να είναι 21 mg/kg και η συγκέντρωση του Cd χαμηλότερη από το όριο

ανίχνευσης της ατομικής απορρόφησης, ενώ τα όρια που θέτει η EPA είναι 420, 75 και 85 mg/kg, αντίστοιχα. Σχετικά με το πυρηνόξυλο, πολλά στοιχεία εμφανίζονται κάτω από το ανιχνεύσιμο όριο, όπως το Ni. Τα Ca και K είναι τα στοιχεία σε μεγαλύτερη συγκεντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα, κάτι που επαληθεύεται και βιβλιογραφικά [Πελλέρα, 2011]. Τέλος, το οργανικό κλάσμα των στερεών απορριμμάτων εμφανίζει και αυτό κάποια στοιχεία μη ανιχνεύσιμα, αλλά λιγότερα από το πυρηνόξυλο. Περιέχει ιδιαίτερα υψηλές ποσότητες Ca συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία, κάτι που επίσης επαληθεύεται βιβλιογραφικά [Αγραφιώτη, 2014] και εμφανίζει μικρότερες ποσότητες Ni, συγκριτικά με την λυματολάσπη, με εξαιρέση το OFMSW_500.

Πίνακας 15: Συγκέντρωση (g/kg) μετάλλων των τριών βιομαζών και των βιοεξανθρακωμάτων τους.

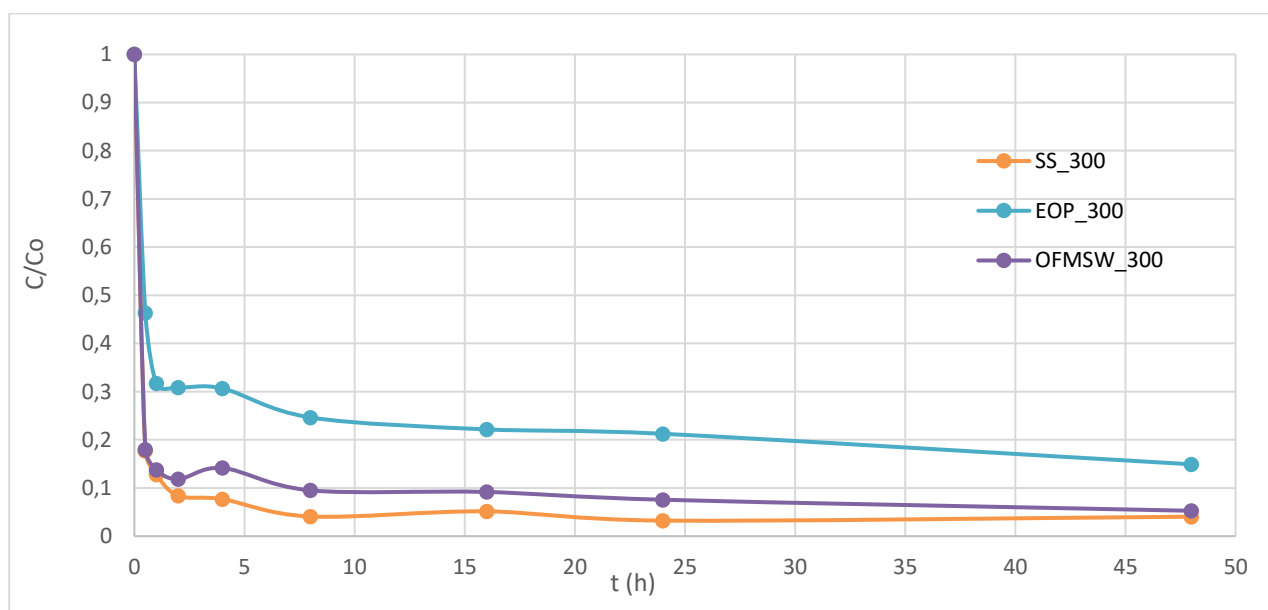
Στοιχείο	SS	SS_300	SS_500	EOP	EOP_300	EOP_500	OFMSW	OFMSW_300	OFMSW_500
B	0.026	0.041	0.041	BDL	0.015	0.026	0.013	0.035	0.060
Cr	0.057	0.076	0.092	BDL	BDL	BDL	0.008	0.017	0.060
Mn	0.445	0.631	0.682	0.016	0.030	0.028	0.125	0.298	0.460
Ni	0.041	0.059	0.064	BDL	BDL	BDL	0.004	0.018	0.049
Cu	0.404	0.392	0.509	0.014	0.019	0.023	0.049	0.104	0.148
Zn	1.277	2.048	2.261	0.060	0.035	0.051	0.169	0.369	0.484
As	0.021	0.011	0.008	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Se	0.046	0.044	0.053	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Mo	0.024	0.027	0.028	0.004	0.002	0.002	0.003	0.004	0.007
Cd	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Hg	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
Pb	0.191	0.279	0.291	0.004	BDL	BDL	0.020	0.048	0.069
Na	1.564	2.889	2.285	0.564	3.302	1.725	4.599	10.568	13.717
Mg	8.195	12.064	12.617	0.260	1.593	3.284	3.870	9.073	13.820
Al	6.195	9.620	13.163	0.302	0.093	0.111	1.957	5.216	11.874
Si	0.675	0.216	0.162	0.054	0.108	0.054	0.108	0.216	0.189
K	1.619	2.551	2.719	6.772	33.475	53.293	14.629	32.335	41.723
Ca	83.673	120.609	122.094	4.374	22.248	15.984	72.522	144.099	205.821
Fe	65.132	99.989	94.077	2.370	0.586	0.426	2.476	6.417	10.731
Co	3.217	3.738	4.106	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	3.861

BDL: Below Detection Limit

4.2. Κινητική Προσρόφησης

4.2.1. Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων

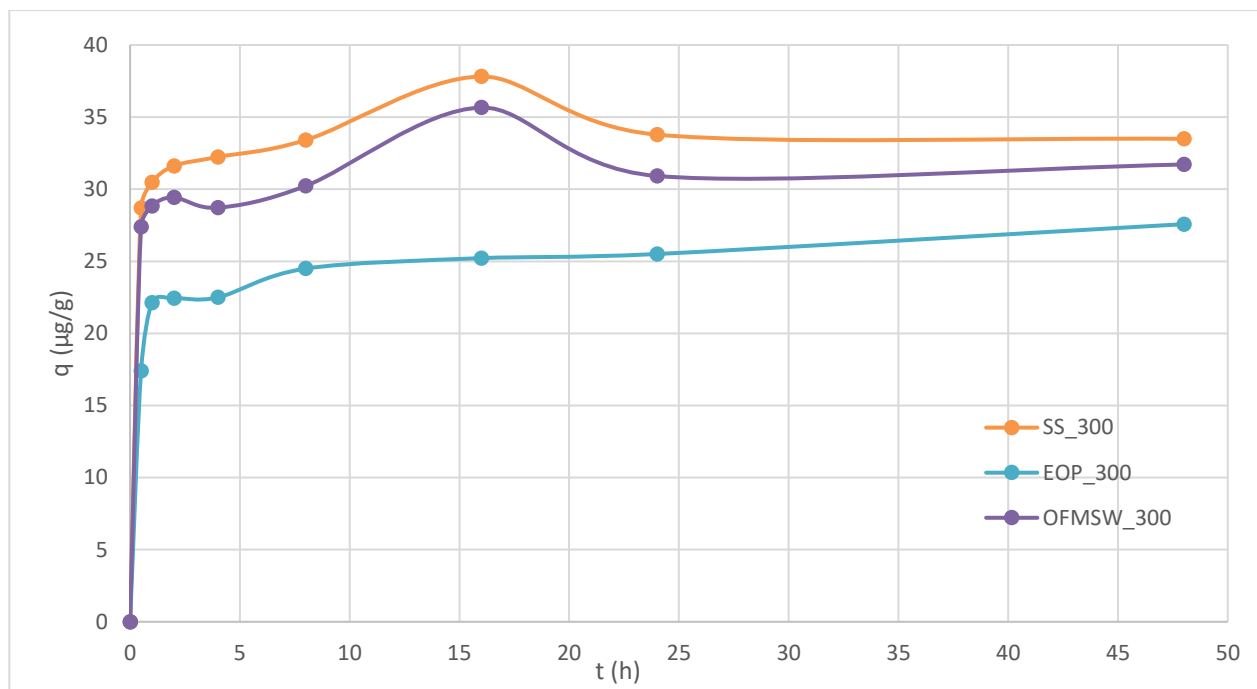
Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με τον λόγο της τελικής εναπομείνουσας (μετά την προσρόφηση) συγκέντρωσης προς την αρχική συγκέντρωση Ni^{2+} στο διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης (t (h)), για κάθε ένα από τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν σε θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C . Η χρησιμοποιούμενη δόση βιοεξανθρακώματος ήταν 6g/L .



Σχήμα 9: Επίδραση του χρόνου επαφής στη μείωση της συγκέντρωσης του Ni^{2+} (αρχική συγκέντρωση (C_0) Ni^{2+} : περίπου $200\text{ }\mu\text{g/L}$, δόση biochar: 6g/L)

Στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Ni^{2+} συναρτήσει του χρόνου επαφής. Συγκεκριμένα το SS_300 ήταν αυτό που πέτυχε τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις, και κατά συνέπεια θεωρείται ως το αποδοτικότερο, με τιμές που κυμαίνονται από 82.3% μέχρι 96.8%, ενώ το EOP_300 παρουσίασε τις χαμηλότερες, με τιμές 53.7% - 85.1%. Το OFMSW_300 ήταν εξίσου αποδοτικό με το SS_300, με τιμές απομάκρυνσης 82% - 94.7%. Επιπλέον, παρατίθεται το διάγραμμα μεταβολής της προσροφητικής ικανότητας (q_e) των biochars συναρτήσει του χρόνου.

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 9, η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωράει αργά. Η ισορροπία επέρχεται στις 8h και για τα 3 υλικά, καθώς από εκεί και έπειτα δεν παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις στις απομακρύνσεις. Όμως, για λόγους ευκολίας και για να έχει επέλθει η ισορροπία με σιγουριά, τα πειράματα ισορροπίας που αναλύονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν στις 24h.



Σχήμα 10: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars.

Στο Παράρτημα Β παρατίθεται σε πίνακα η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας (q) των biochars με τον χρόνο. Όπως είναι φανερό και από το Σχήμα 10, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται απότομα, ενώ ύστερα πολύ πιο αργά. Η εικόνα αυτή δικαιολογείται από την ύπαρξη περισσότερων διαθέσιμων ενεργών θέσεων ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής επέρχεται κορεσμός των ενεργών θέσεων της επιφάνειας των προσροφητών, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός αύξησης της προσροφητικής ικανότητας και κατά συνέπεια της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης Ni^{2+} [El-Ashtoukhy, et al. 2008]. Όπως είναι αναμενόμενο από τις απομακρύνσεις, το SS_300 είναι το βιοεξανθράκωμα με τις μεγαλύτερες τιμές q σε όλους τους χρόνους που μελετήθηκαν, ενώ το EOP_300 με τις μικρότερες. Τα SS_300 και OFMSW_300 δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά με το πέρασμα του χρόνου. Οι μέγιστες παρατηρούμενες τιμές για τα SS_300 και OFMSW_300 επιτευχθήκαν στις 16h, με 37.8µg/g και 35.7µg/g αντίστοιχα, ενώ για το EOP_300 στις 48h, με 27.6µg/g. Οι τιμές αυτές δεν απέχουν σημαντικά από τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται οι ποσότητες του Ni^{2+} που προσροφήθηκαν (q_e (µg/g)) και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις (Removal (%)) που σημειώθηκαν από τα τρία βιοεξανθράκωματα στο μελετώμενο χρόνο ισορροπίας (24h).

Πίνακας 16: Ποσότητες του Ni^{2+} που προσροφήθηκαν ανά γραμμάριο προσροφητή και ποσοστιαίες απομακρύνσεις στις 24h

Προσροφητής	Απομάκρυνση (%)	q_e (µg/g)
SS_300	96.8	33.8
EOP_300	78.8	25.5
OFMSW_300	92.4	30.9

4.2.2. Κινητικά Μοντέλα

Μοντέλο Ψευδο-Πρώτης Τάξης Lagergren

Η γραμμικοποιημένη μορφή είναι η εξής: $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} * t$

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

Επισημαίνεται ότι τα μοντέλα ψευδο-πρώτης επιλέχθηκε να μην παρουσιαστούν, καθώς δεν προσομοιάζαν τα πειραματικά δεδομένα και παρουσίαζαν αρκετά χαμηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 (π.χ. 0.4489, 0.1328). Επιπλέον οι θεωρητικές τιμές των q_e που προέκυπταν από την εφαρμογή του μοντέλου απείχαν σημαντικά από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

Μοντέλο Ψευδο-Δεύτερης Τάξης

Η γραμμικοποιημένη μορφή είναι η εξής: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

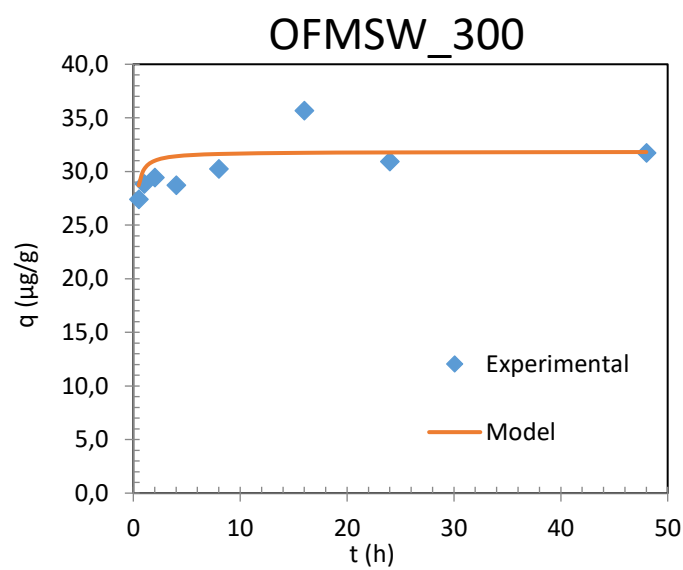
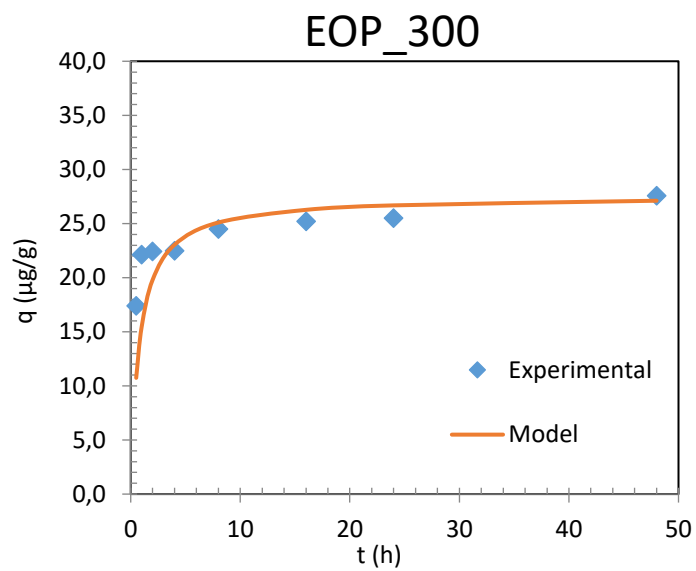
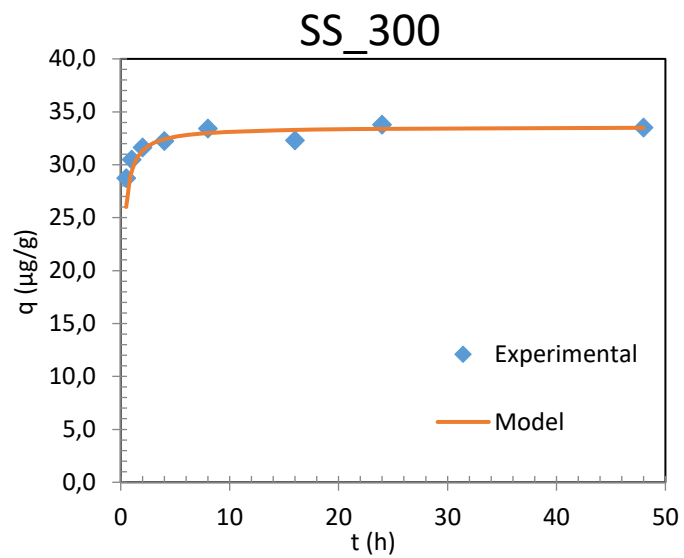
όπου q_e και q_t (μg/g) οι ποσότητες του μετάλλου που προσροφήθηκαν στο χρόνο ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t αντίστοιχα, και k_2 (g/(μg·h)) η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της ψευδο-δεύτερης τάξης. Η γραφική παράσταση του t/q_t με το t δίνει την τιμή του k_2 .

Το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοίωσε καλύτερα τα αποτελέσματα των πειραμάτων, δίνοντας πολύ υψηλούς συντελεστές συσχέτισης ($R^2 > 0.998$). Οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές των q_e είναι αρκετά κοντινές, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 16, στον οποίο παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα αποτελέσματα της προσομοίωσης των αποτελεσμάτων των πειραμάτων κινητικής με τα μοντέλα ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πίνακας 17: Παράμετροι κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.

Προσροφητής	q_{e_exp} (μg/g)	q_{e_model} (μg/g)	k_2 (g/(μg·h))	R^2
SS_300	33.78	33.59	0.204	0.9998
EOP_300	25.51	27.55	0.046	0.9983
OFMSW_300	30.92	31.85	0.572	0.9980

Σύμφωνα με τις υποθέσεις του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων που υπάρχουν στην επιφάνεια του προσροφητή, ενώ ο μηχανισμός της προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ του προσροφητή και του προσροφήματος [Mohan et al., 2011].



Σχήμα 11: Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση Ni^{2+}

4.3. Ισορροπία Προσρόφησης

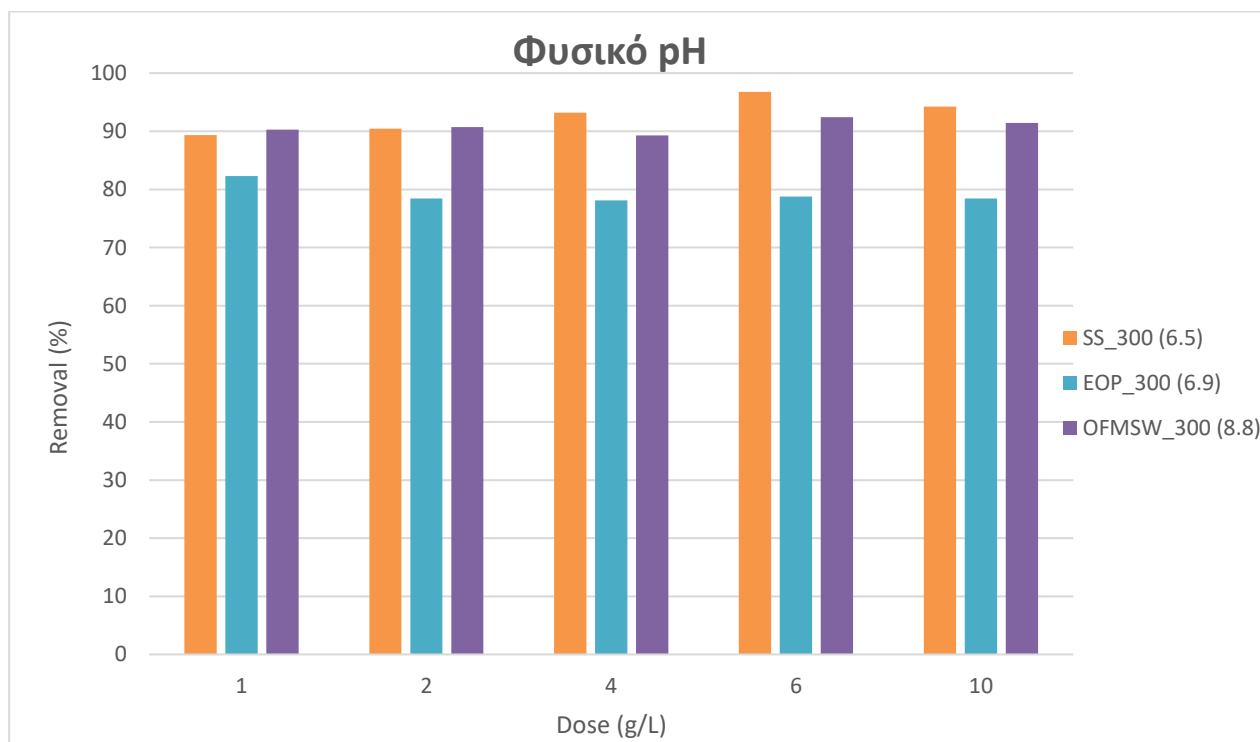
4.3.1. Αποτελέσματα πειραμάτων Ισορροπίας

Πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές πειραμάτων ισορροπίας προσρόφησης (χρόνος ισορροπίας 24h) σε κάθε βιοεξανθράκωμα, έτσι ώστε να έχουμε 3 διαφορετικές συνθήκες με βάση το pH, δηλαδή σε βασικό, σε ουδέτερο και σε όξινο.

Επίδραση Δόσης

Η ποσότητα προσροφητή είναι μια από τις παραμέτρους που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία και την απόδοση της προσρόφησης, καθώς καθορίζουν την προσροφητική ικανότητα του εκάστοτε προσροφητή.

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του Ni^{2+} (Removal (%)) συναρτήσει της δόσης βιοεξανθρακώματος (Dose (g/L)), σε φυσικό pH. Ως φυσικό pH εννοείται το pH του διαλύματος Ni^{2+} μαζί με το biochar στο τέλος των εκάστοτε πειραμάτων, δηλαδή περίπου 6.5 για το SS_300, 6.9 για το EOP_300 και 8.8 για το OFMSW_300. Εν αντιθέσει με τις 2 επόμενες σειρές πειραμάτων, το pH του διαλύματος Ni^{2+} δεν ρυθμίστηκε, αλλά αφέθηκε να επηρεάζεται από το pH κάθε βιοεξανθρακώματος. Επισημαίνεται ότι στο διάγραμμα παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες απομακρύνσεις των 24h των πειραμάτων κινητικής για δόση 6g/L, για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 12: Επίδραση της δόσης βιοεξανθρακώματος στην απομάκρυνση του Ni^{2+} (αρχική συγκέντρωση (C_0) Ni^{2+} : περίπου 200 $\mu\text{g/L}$, χρόνος επαφής: 24h)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 12, το EOP_300 και το OFMSW_300 δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διακυμάνσεις στα ποσοστά απομάκρυνσης στις διαφορετικές δόσεις, εν αντιθέσει με το SS_300, που όσο αυξάνεται η δόση, αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης, αλλά και αυτό όχι με αξιοσημείωτο τρόπο. Στην χαμηλότερη δόση (1g/L) επιτυγχάνει απομάκρυνση 89.4%, και

στην υψηλότερη (10g/L), 94.2%. Το EOP_300, παρουσιάζει τη μέγιστη απομάκρυνση στη χαμηλότερη δόση, με 82.3%, και καταλήγει στην υψηλότερη δόση στο 78.5%. Όσον αφορά στο OFMSW_300, οι απομακρύνσεις αρχίζουν από το 90.2% και φτάνουν στο 92.4%.

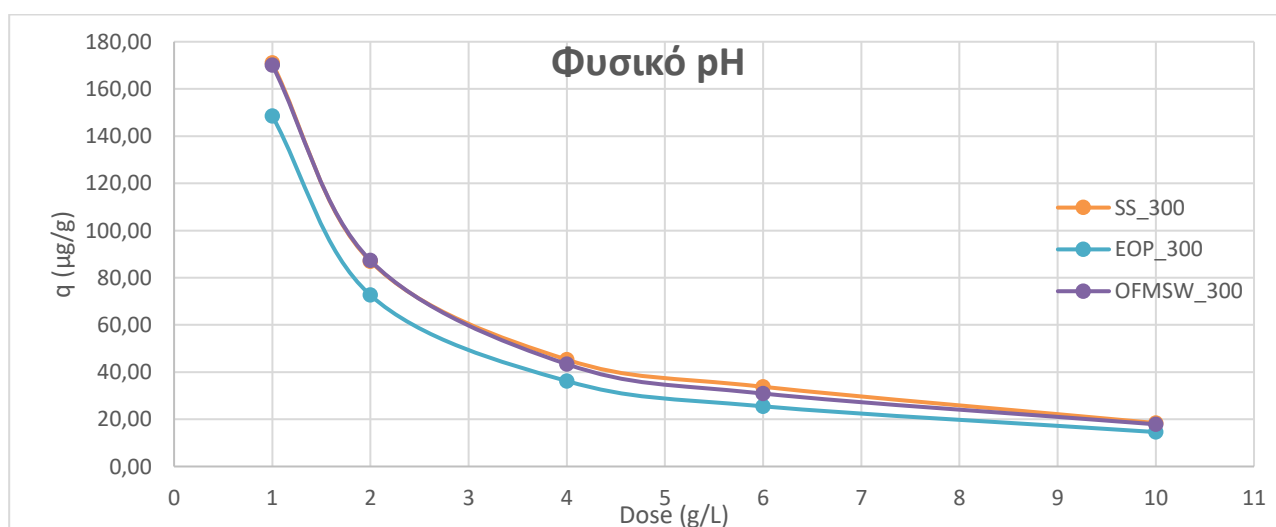
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης έδειξαν πολύ υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης του μετάλλου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Η υψηλή ικανότητα ακινητοποίησης του Ni^{2+} είναι πολύ πιθανό να συνδέεται με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του κατιονικού μετάλλου και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στις τιμές των pH των διαφόρων διαλυμάτων, καθώς οι τιμές pH λίγο πριν και αμέσως μετά την προσρόφηση είναι αρκετά κοντά η μία στην άλλη ($\text{pH} \pm < 1$). Συνεπώς, οι μηχανισμοί προσρόφησης Ni^{2+} δεν επηρεάστηκαν από μεταβολές στις τιμές των pH των διαλυμάτων.

Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις που σημειώθηκαν από τα τρία βιοεξανθρακώματα, η δόση στην οποία επιτεύχθηκαν, αλλά και η διακύμανση τιμών pH πριν και μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων.

Πίνακας 18: Μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις ανά βιοεξανθράκωμα

Προσροφητής	Απομάκρυνση (%)	Δόση (g/L)	pH πριν την προσρόφηση	pH μετά την προσρόφηση
SS_300	96.8	6	6.4	6.5
EOP_300	82.3	1	7.1	6.8
OFMSW_300	92.4	6	9.2	8.9

Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται σε πίνακα αναλυτικά οι μετρούμενες απομακρύνσεις και η προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της δόσης.



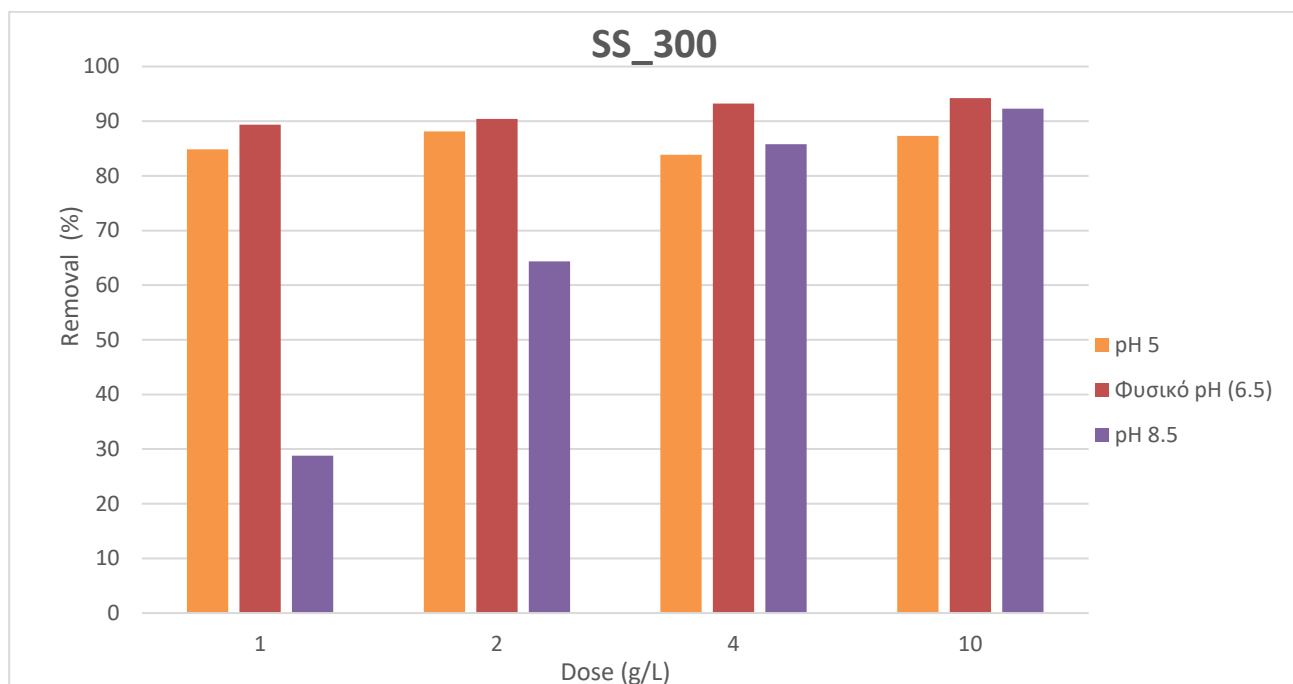
Σχήμα 13: Επίδραση της δόσης βιοεξανθρακώματος στην προσροφητική τους ικανότητα (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : περίπου 200 $\mu\text{g/L}$, χρόνος επαφής: 24h)

Παρατηρείται ότι όσο μικρότερη είναι η δόση του υλικού τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσροφητική ικανότητά του. Επίσης, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η δόση, η προσροφητική ικανότητα μειώνεται ραγδαία αρχικά, και από ένα σημείο και μετά, πιο αργά και σταθερά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις μεγάλες δόσεις υπάρχουν περισσότερες μη κορεσμένες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια των προσροφητών. Πιο απλά, όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα προσροφητή στο διάλυμα, η ποσότητα του προσροφήματος «μοιράζεται» σε περισσότερα σωματίδια, εμφανίζοντας έτσι μικρότερη προσροφητική ικανότητα, καθώς δεν επέρχονται σε κορεσμό όλα τα σωματίδια του προσροφητή, όπως στην περίπτωση της μικρής ποσότητας [El-Ashtoukhy et al., 2008; Goyal et al. 2001; Zheng et al. 2008]. Όσο λιγότερη είναι, λοιπόν, η ποσότητα προσροφητή, τόσο πιο πολλά σωματίδιά του «γεμίζουν» ολοκληρωτικά από την προσροφούμενη ουσία. Εν κατακλείδι, η συμπεριφορά αυτή είναι φυσιολογική και αναμενόμενη.

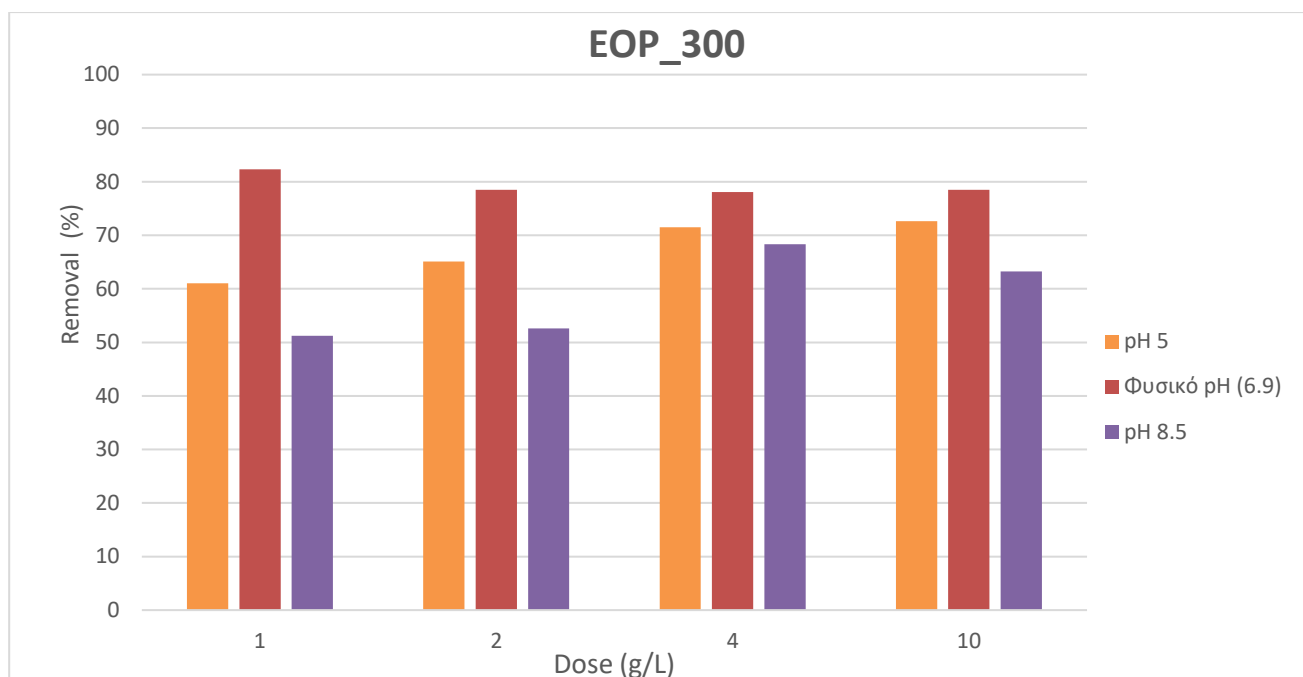
Επίδραση pH

Το pH είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας της απομάκρυνσης μετάλλων από υδατικά διαλύματα, καθώς επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση των biochars, η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την απόδοση της προσρόφησης. Στην επιφάνεια των biochars υπάρχουν διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως καρβοξυλομάδες ($-\text{COOH}$), υδροξυλομάδες ($-\text{OH}$) κ.α., η συμπεριφορά των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται. Σε pH διαλύματος μικρότερο από το pH_{ZPC} του biochar, η επιφανειακή φόρτιση είναι θετική, πράγμα που σημαίνει ότι έλκει ανιόντα, (π.χ. HASO_4^{2-} , HCrO_4^- κ.α.). Ενώ σε pH μεγαλύτερο από το pH_{ZPC} , η επιφάνεια του προσροφητή φορτίζεται αρνητικά και έλκει κατιόντα μετάλλων, όπως Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} κ.α. [Li et al. 2017, Tan et al. 2015].

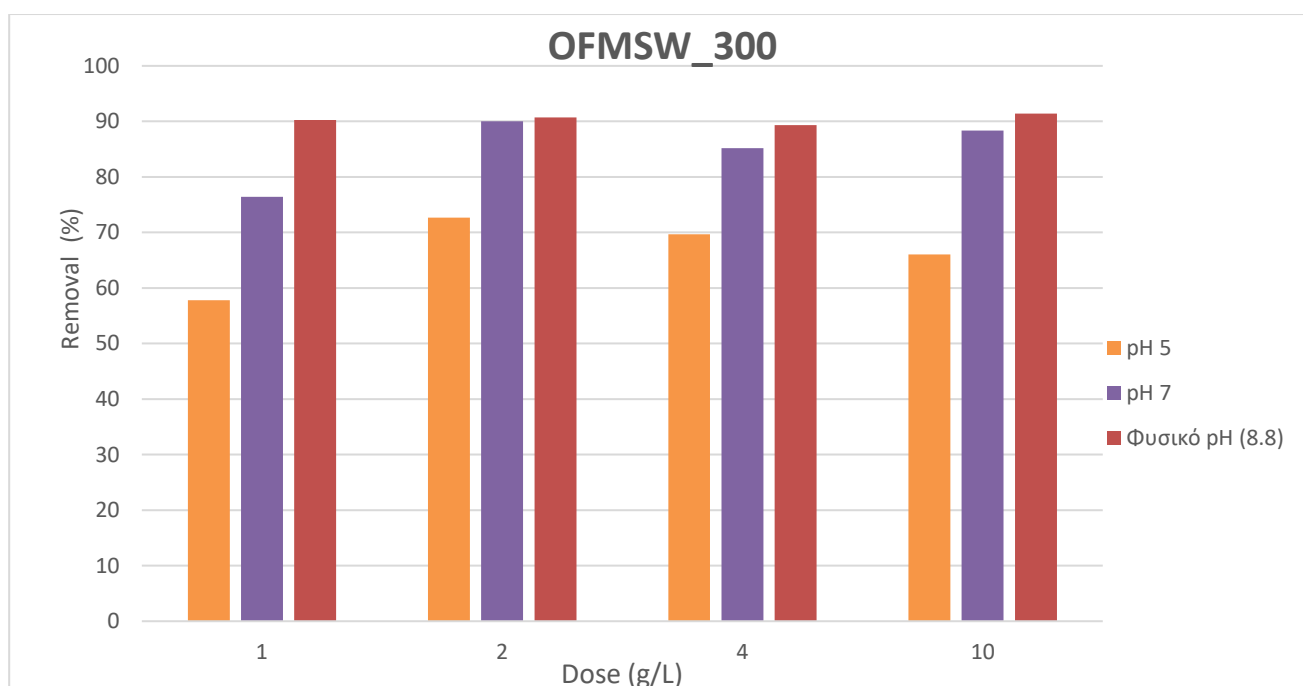
Επειδή για κάθε βιοεξανθράκωμα το διάλυμα μετάλλου-biochar είχε διαφορετικό φυσικό pH, παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις ανά biochar για όλα τα pH που εξετάστηκαν.



Σχήμα 14: Επίδραση του pH του SS_300 στην απομάκρυνση του Ni^{2+} (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : περίπου 200 $\mu\text{g/L}$, χρόνος επαφής: 24h)



Σχήμα 15: Επίδραση του pH του EOP_300 στην απομάκρυνση του Ni^{2+} (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+}): περίπου 200 $\mu\text{g/L}$, χρόνος επαφής: 24h)

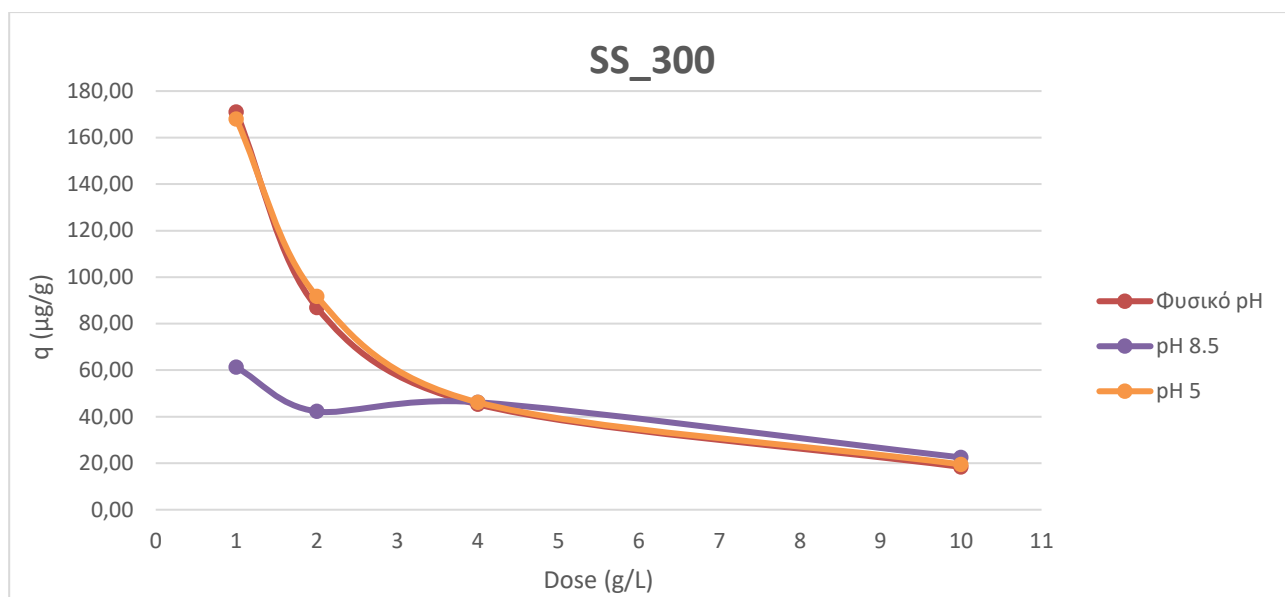


Σχήμα 16: Επίδραση του pH του OFMSW_300 στην απομάκρυνση του Ni^{2+} (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+}): περίπου 200 $\mu\text{g/L}$, χρόνος επαφής: 24h)

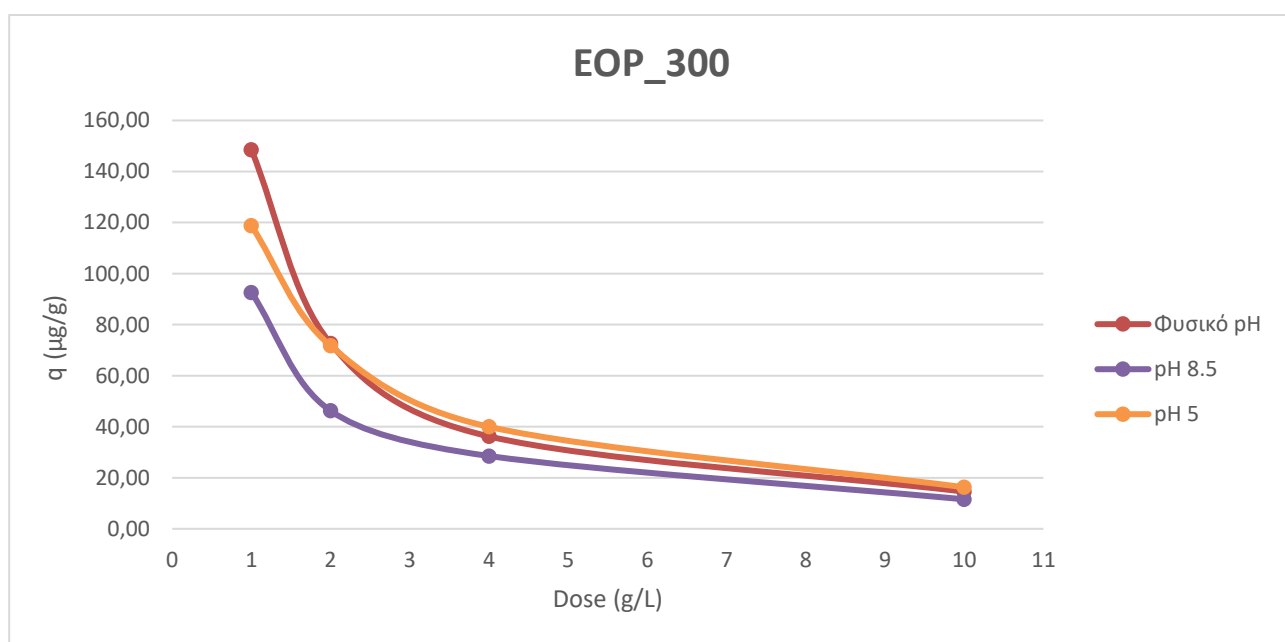
Όπως είναι φανερό στα Σχήματα 14, 15 και 16, η προσρόφηση στο φυσικό pH όλων των βιοεξανθρακωμάτων είναι αποτελεσματικότερη. Αυτό που θα περίμενε κάποιος να παρατηρήσει από τα διαγράμματα, είναι ότι στα υλικά που εξετάστηκαν μεγαλύτερα και μικρότερα pH από το pH_{ZPC} , στα μεγαλύτερα θα εμφανίζονταν και μεγαλύτερη απομάκρυνση Ni^{2+} . Κάτι τέτοιο δεν θα μπορούσε να ισχύει στην περίπτωση του OFMSW_300, αφού το βασικό pH που εξετάστηκε ταυτίζεται με το φυσικό pH, το οποίο είναι πάρα πολύ κοντά στο pH_{ZPC} . Στα άλλα 2, όμως, υλικά

δεν παρατηρείται το αναμενόμενο, με εξαίρεση στο SS_300 στη δόση των 10g/L. Οι Ashworth και Alloway (2008) παρατήρησαν ότι η διαλυτότητα του Ni^{2+} , ενώ μειώνεται μέχρι την τιμή pH ίση με 7, από αυτή και πάνω παρουσιάζει μικρή αύξηση. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το νικέλιο δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με οργανικό υλικό [McBride, 1994], οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μειωμένη ρόφηση νικελίου στην προκειμένη περίπτωση μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία διαλυτών οργανικών συμπλόκων ως αποτέλεσμα της αύξησης του pH. Για $\text{pH} > 8$ υπάρχει πιθανότητα δημιουργίας συμπλόκων $\text{Ni}(\text{OH})^+$ στο διάλυμα [Alloway, 1995], γεγονός που ενισχύει τη διαθεσιμότητα του νικελίου. Επιπλέον, τα ιόντα H^+ είναι ισχυρά ανταγωνιστικές προσροφούμενες ουσίες και το pH του διαλύματος επιδρά στον βαθμό ιονισμού και ειδογένεσης των μεταλλικών ιόντων και στην επιφανειακή φόρτιση του προσροφητή [Villaescusa et al., 2004]. Συνοπτικά, η μείωση της προσροφούμενης ποσότητας σε μεγαλύτερες τιμές pH πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων υδροξυλίου, αλλά αυτό δεν αναιρεί το γεγονός ότι υπάρχει και η πιθανότητα να οφείλεται σε κάποιο πειραματικό σφάλμα. Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται αναλυτικά οι μετρούμενες απομακρύνσεις και οι προσροφητικές ικανότητες συναρτήσει της δόσης, αλλά και του pH.

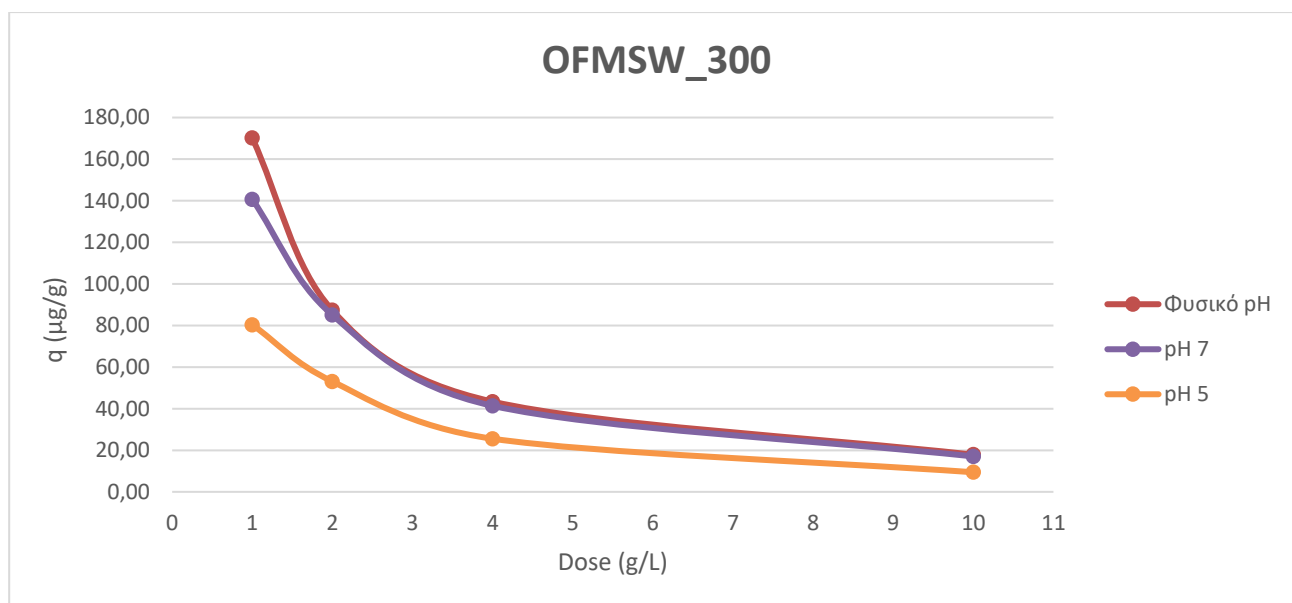
Συνοπτικά, συγκρίνοντας τις απομακρύνσεις που επιτεύχθηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα, οι Villaescusa et al (2014), για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας ως βιομάζα κοτσάνια από σταφύλι, πέτυχαν μέγιστη απομάκρυνση Ni^{2+} 78% σε pH 5.5-6. Οι Shen et al. (2018), με χρήση ξύλου ως βιομάζα σημείωσαν μέγιστη απομάκρυνση Ni^{2+} 16.63 % σε φυσικό pH, ενώ σε βασικό (pH=10) 99.79%. Πραγματοποίησαν, επίσης, πειράματα με άχυρο, όπου σε φυσικό pH, πέτυχαν απομάκρυνση 99.67%, και σε βασικό (pH=10) 98.45 %. Οι Uchimiya, et al. (2010) χρησιμοποιώντας απόβλητα πτηνοτροφείου πέτυχαν μικρές απομακρύνσεις της τάξης του 30%. Όμοιες και χαμηλές απομακρύνσεις παρουσιάζουν οι Mullen et al. (2010), με χρήση σταχιού καλαμποκιού και κοτσανιών καλαμποκιών, με 12.3% και 29.2% απομάκρυνση Ni^{2+} αντίστοιχα. Οι Kılıç et al. (2013) αναφέρουν ότι η μέγιστη προσρόφηση Ni^{2+} επιτεύχθηκε σε ουδέτερο pH, ενώ σε μεγαλύτερα pH είχαν μειωμένη προσρόφηση συγκριτικά με το εύρος pH 2-6, γεγονός που συμβαδίζει με τα δικά μας αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν κελύφη από αμύγδαλα, το biochar των οποίων σημείωσε απομάκρυνση κοντά στο 40%. Οι Inyang et al. 2012 χρησιμοποίησαν απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας και ζαχαρότευτλα, και αναφέρουν απομάκρυνση Ni^{2+} 26% και σχεδόν 100%, αντίστοιχα.



Σχήμα 17: Επίδραση του pH του SS_300 στην προσροφητική ικανότητά του (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : περίπου 200 µg/L, χρόνος επαφής: 24h)



Σχήμα 18: Επίδραση του pH του EOP_300 στην προσροφητική ικανότητά του (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : περίπου 200 µg/L, χρόνος επαφής: 24h)



Σχήμα 19: Επίδραση του pH του OFMSW_300 στην προσροφητική ικανότητά του (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : περίπου 200 $\mu\text{g/L}$, χρόνος επαφής: 24h)

Όπως και στο Σχήμα 13, έτσι και στα Σχήματα 17, 18 και 19, η προσροφητική ικανότητα μειώνεται με την αύξηση της δόσης για τους ίδιους ακριβώς λόγους, και δεν φαίνεται να επηρεάζεται η συμπεριφορά της από το pH. Αυτό που θα μπορούσε όμως κάποιος να παρατηρήσει είναι ότι όσον αφορά στο SS_300 κατά κύριο λόγο δεν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στα διαφορετικά pH, με εξαίρεση τις μικρές δόσεις στο βασικό pH. Στο EOP_300, οι τιμές για το φυσικό pH και για το όξινο συμβαδίζουν, ενώ για το βασικό είναι σαφώς χαμηλότερες στις μικρές δόσεις. Στις μεγαλύτερες δόσεις η διαφορά τους μειώνεται σημαντικά. Τέλος, όσον αφορά στο OFMSW_300, οι τιμές για το ουδέτερο και για το βασικό pH, σχεδόν ταυτίζονται γραφικά, ενώ για το όξινο είναι αρκετά χαμηλότερες σε όλες τις δόσεις. Έτσι μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η ρύθμιση του pH δεν «ωφέλησε» την προσρόφηση.

Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται αναλυτικά οι μετρούμενες απομακρύνσεις και οι προσροφητικές ικανότητες συναρτήσει της δόσης, αλλά και του pH.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των υλικών που προέκυψαν από όλα τα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 19: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα υλικών.

Προσροφητής	Μέγιστη παρατηρούμενη προσροφητική ικανότητα q ($\mu\text{g/g}$)	Δόση (g/L)	pH
SS_300	171.01	1	Φυσικό
EOP_300	148.57	1	Φυσικό
OFMSW_300	170.13	1	Φυσικό

4.3.2. Μοντέλα Ισορροπίας

Μοντέλο Langmuir

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

Η γραφική παράσταση του C_e/q_e με το C_e δίνει τις τιμές των Q και b . Από τη γραφική παράσταση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Langmuir προκύπτουν οι σταθερές και οι συντελεστές συσχέτισης που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Μοντέλο Freundlich

Γραμμικοποιημένη μορφή: $\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$

Η γραφική παράσταση του $\log q_e$ με το $\log C_e$ δίνει τις τιμές των K και $1/n$.

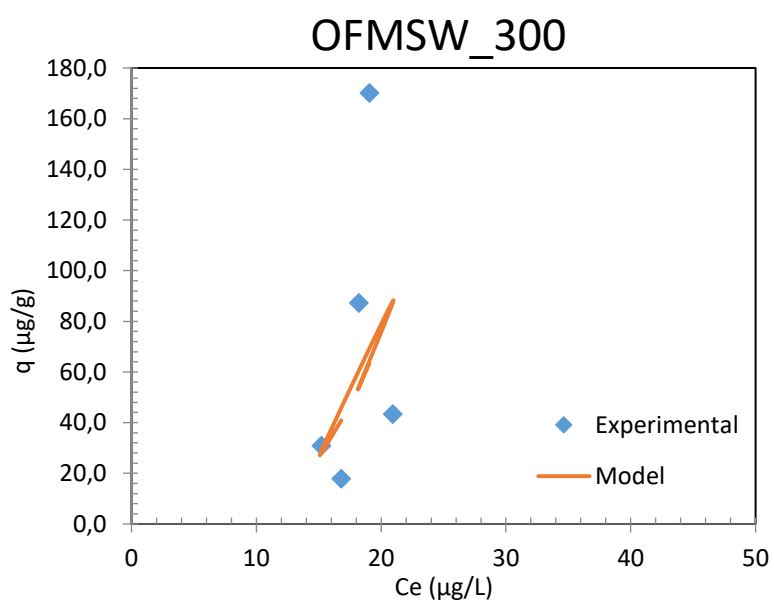
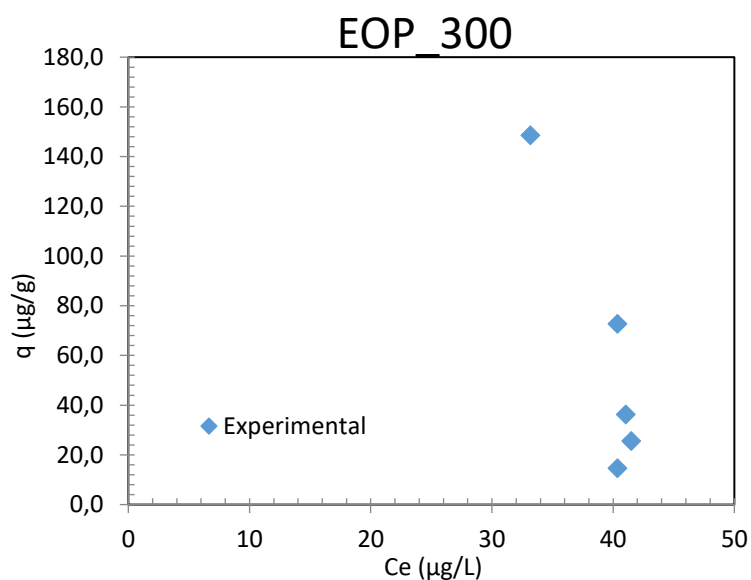
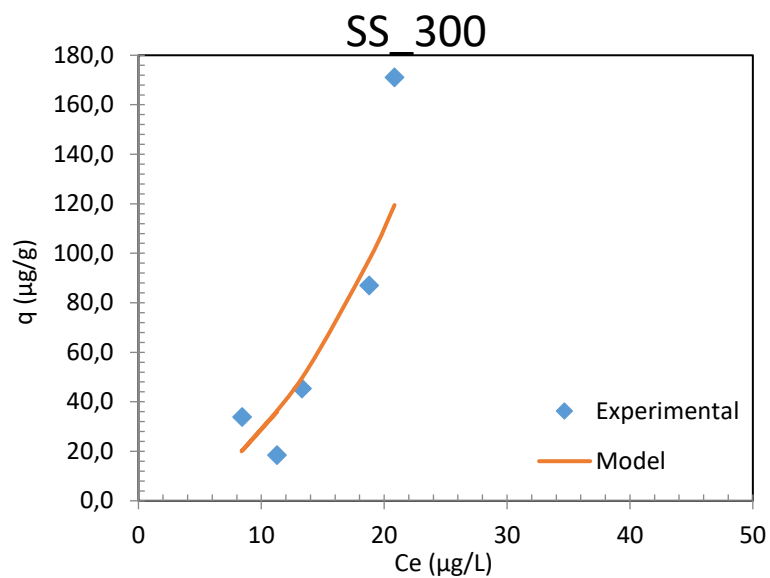
Από τη γραφική παράσταση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Freundlich προκύπτουν οι σταθερές και οι συντελεστές συσχέτισης που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 20: Σταθερές και συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Freundlich και Langmuir.

Προσροφητής	Freundlich			Langmuir.		
	K	1/n	R ²	Q	b	R ²
SS_300	0.31	1.96	0.7117	NF	NF	NF
EOP_300	NF	NF	NF	NF	NF	NF
OFMSW_300	2*10 ⁻³	3.5	0.2322	NF	NF	NF

NF: No Fit

Η αποτυχία του μοντέλου Langmuir να προσομοιάσει τις πειραματικές τιμές είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι οι υποθέσεις του μοντέλου δεν ισχύουν. Για παράδειγμα, μπορεί η επιφάνεια των αρχικών βιομαζών και κατ' επέκταση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων να μην είναι ομοιογενής. Επίσης, με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας, και των διαγραμμάτων q vs C_e που βρίσκονται παρακάτω, φαίνεται ότι τα σημεία είναι «μαζεμένα» σε μία πολύ στενή περιοχή του C_e . Αυτός θα μπορούσε κάλλιστα να είναι και ένας λόγος για τον οποίον το μοντέλο δεν προσομοιάζει. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της αδιάστατης σταθεράς $1/n$, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 20, προκύπτει ότι η χρήση των SS_300 και OFMSW_300 ως προσροφητικά υλικά, οδήγησε σε μη ευνοϊκές ισόθερμες ($1/n > 1$). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 20, στο EOP_300 δεν προσομοίωσε κανένα μοντέλο ισορροπίας.



Σχήμα 20 : Προσομοίωση Ισόθερμων προσρόφησης Ni^{2+}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

- Με βάση τις φυσικοχημικές αναλύσεις και τα συνολικά αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης, ως αποδοτικότερο βιοεξανθρακώμα θεωρείται το SS_300, δηλαδή το βιοεξανθρακώμα που παράχθηκε από λυματολάσπη σε θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C.
- Η ποσοστιαία απομάκρυνση Ni^{2+} , καθώς και η προσροφούμενη ποσότητα του ανά μονάδα μάζας βιοεξανθρακώματος (προσροφητική ικανότητα προσροφητή), εξαρτάται και από τις 3 παραμέτρους που εξετάστηκαν στα πειράματα προσρόφησης: τον χρόνο επαφής, τη δόση βιοεξανθρακώματος και το pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, με την αύξηση του χρόνου επαφής, αυξάνονται και η απομάκρυνση και η προσροφητική ικανότητα, κάτι που δεν συμβαίνει με την αύξηση της δόσης. Καθώς η δόση αυξάνεται, η προσροφητική ικανότητα κάθε υλικού μειώνεται, επειδή δεν λαμβάνει χώρα ο πλήρης κορεσμός των σωματιδίων του προσροφητή. Όσον αφορά στην απομάκρυνση, με εξαίρεση το SS_300 όπου η απομάκρυνση αυξάνεται με την αύξηση της δόσης, στα άλλα δυο βιοεξανθρακώματα δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές. Τέλος, τα βιοεξανθρακώματα αποδίδουν καλύτερα στο φυσικό τους pH, καθώς η απομάκρυνση σε κάποιες περιπτώσεις που ρυθμίστηκε το pH μειώθηκε σημαντικά.
- Τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν επέτυχαν αρκετά καλά ποσοστά απομάκρυνσης σε φυσικό pH τα οποία, κυμάνθηκαν στο εύρος 89,3-96,8% για το SS_300, 78,1-85,1% για το EOP_300 και 89,3-94,7 % για το OFMSW_300. Σε pH 8.5, οι απομακρύνσεις ήταν μειωμένες για το SS_300, καθώς ξεκίνησαν από 28,8%, και για το EOP_300, καθώς άρχιζαν από το 51,2%. Για το OFMSW_300 εξετάστηκε το pH 7, το οποίο δεν έφερε αξιοσημείωτα μειωμένες απομακρύνσεις σε σχέση με αυτές του φυσικού pH, με εξαίρεση τη μικρότερη δόση του 1g/L που εμφάνισε πτώση στην απομάκρυνση της τάξης του 15%. Σε pH 5 που δοκιμάστηκαν και τα 3 υλικά, οι απομακρύνσεις ήταν πάλι μικρότερες από αυτές του φυσικού pH, στην περίπτωση των OFMSW_300 και EOP_300 κατά πολύ μικρότερες, ενώ για το SS_300 σχετικά μικρότερες.
- Με βάση την προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας δύο κινητικά μοντέλα, της Ψευδο-πρώτης και της Ψευδο-δεύτερης, παρατηρήθηκε ότι για όλα τα υπό μελέτη υλικά, η κινητική της προσρόφησης Ni^{2+} περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης. Αυτό υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού είναι η χημειορόφηση.
- Η Ισόθερμη Freundlich είναι η μόνη που περιγράφει σε κάποιο βαθμό την ισορροπία της προσρόφησης Ni^{2+} για τα 2 από τα 3 υλικά. Στο EOP_300 δεν μπόρεσε να προσομοιαστεί κανένα από τα 2 μοντέλα.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Metcalf & Eddy (2007), «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση». Τόμος Β', 4^η έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα. Αθήνα
- Αγγελος Φ. (2009). «Διαχείριση ιλύων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ευρώπη με έμφαση στην Ελλάδα.» Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ε.Μ.Π.
- Αγραφιώτη Ε. (2014), «Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές». Διδακτορική Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Βάμβουκα Δ. (2009), «Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον». Εκδόσεις Τζιόλα. Αθήνα
- Γιδαράκος Ε. & Μ. Αιβαλιώτη (2005), «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους». Εκδόσεις Ζυγός. Θεσσαλονίκη
- Γιδαράκος Ε. (2005), «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση». Εκδόσεις Ζυγός. Θεσσαλονίκη
- Γιδαράκος Ε. (2013), «Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων.» Πολυτεχνείο Κρήτης
- Διαμαντόπουλος Ε. (2004), «Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων». Πολυτεχνείο Κρήτης
- Ισραηλίδης, Κ.Ι. , «Αξιοποίηση κομποστοποιημένου πυρηνόξυλου και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σαν εδαφοβελτιωτικό», Ινστιτούτο Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων, ΕΘΙΑΓΕ.
- Κυριτσάκης Α. Κ. M.Sc., Ph.D., (1993) «Το ελαιόλαδο : Χημική Σύνθεση, Τεχνολογία, Ποιοτικό Έλεγχος, Βιολογική Αξία». 3^η Έκδοση. Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε.. Θεσσαλονίκη.
- Πελλέρα Φ.Μ. (2010), «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα (Biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Πελλέρα Φ.Μ. (2011), «Χρήση βιοεξανθρακώματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Ρεγκούζας Π. (2017) «Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Σπυριδάκης Σ. (2015) «Εκτίμηση της ποιότητας των εξανθρακωμάτων από δημοτικά και ζωικά απόβλητα για ενεργειακές ή περιβαλλοντικές εφαρμογές» Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Abdelhafez, A. A., Abbas, M. H., & Li, J. 2017. Biochar: The Black Diamond for Soil Sustainability, Contamination Control and Agricultural Production. In Engineering Applications of Biochar. InTech.
- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.
- Ahmad, M., Lee, S.S, Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012a. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell- derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. 118, 536-544.
- Ahmad, M., Lee, S.S, Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Zhang, M., Cho, J.S., Lee, S.-E., Ok, Y.S., 2013. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*. 143, 615-622.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.-E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., Ok, Y.S., 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. 95, 433-441.
- Ahmad, M., Usman, A.R.A., Lee, S.S, Kim, S.-C., Joo, J.-H., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012b. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18, 198-204.
- Ahmedna, M., Johns, M. M., Clarke, S. J., Marshall, W. E., & Rao, R. M. 1997. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75(1), 117-124.
- Alloway, B.J., 1995. "Heavy Metals in Soils". Blackie Academic & Professional, 2nd Edition, London, New York.
- Alvarez-Gaitan, J. P., Short, M. D., Lundie, S., & Stuetz, R. 2016. Towards a comprehensive greenhouse gas emissions inventory for biosolids. *Water research*, 96, 299-307.
- Amonette, J.E., Joseph, S., 2009. Characteristics of biochar: Microchemical properties. In: *Biochar for environmental management science and technology*. Earthscan, London.
- Angin, D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*. 128, 593-597.
- Angin, D., Altintig, E., Köse, T.E., 2013. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*. 148, 542-549.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C.D., 2007. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. *Applied Geochemistry* 22, 2375 – 2380.

- Ashworth, D. J., Alloway, B. J., 2008. Influence of Dissolved Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Sewage-Sludge-Amended Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39, 538 – 550.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D., Hipps, N.A., 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil* 337, 1 – 18.
- Bahng, M.-K., Mukarakate, C., Robichaud, D., J., Nimlos, M.R., 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. *Analytica Chimica Acta*. 651, 117-138.
- Barrow, C.J., 2012. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography* 34, 21 – 28.
- Beesley, L., Jiménez, E.M., Clemente, R., Lepp, N., Dickinson, N., 2010b. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by *in-situ* soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Pollution*. 158, 155-160.
- Beesley, L., Jiménez, E.M., Eyles, J.L.G., 2010a. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*. 158, 2282-2287.
- Beesley, L., Moreno-Jimenez, E., Fellet, G., Carrijo, L., & Sizmur, T. 2015. Biochar and heavy metals.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159, 3269 – 3282.
- Benaïssa H., Elouchdi M.A., 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing* 46, 614-622.
- Biederman, L. A., & Harpole, W. S. 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB bioenergy*, 5(2), 202-214.
- Boateng, A. A., Garcia-Perez, M., Mašek, O., Brown, R., & del Campo, B. 2015. Biochar production technology. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge, London, 63-87.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Duraisamy, P., Mani, A., Arulmozhiselvan, K., 2003a. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250, 83 – 94.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Mani, P.A., Duraisamy, A., 2003b. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* 251, 187 – 198.
- Brakels, R., Nguyen, V., Van Der Wijngaart, M., Walters, J., West, N., 2010. Enriching Soil with Biochar. Engineers without Borders, Australia.
- Brassard, P., Godbout, S., & Raghavan, V. 2016. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of Environmental Management*, 181, 484-497

- Brewer, C. E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., & Brown, R. C. 2011. Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties. *BioEnergy Research*, 4(4), 312-323.
- Brown, R., Campo, B. D., Boateng, A. A., Garcia-Perez, M., & Masek, O. 2015. Fundamentals of biochar production. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge, London, 39-62.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the Total Environment*. 470-471, 438-443.
- Cantrell, K.B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 107, 419-428.
- Cao, X., Harris, W., 2010. Properties of dairy manure - derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*. 101, 5222-5228.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology*. 43, 3285-3291.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., Harris, W., 2011. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology*. 45, 4884-4889.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochar of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*. 42, 5137-5143.
- Chen, B.L., Chen, Z.M., Lv, S., 2011b. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*. 102, 716-723.
- Chen, D., Yu, X., Song, C., Pang, X., Huang, J., & Li, Y. 2016. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar. *Bioresource Technology*, 218, 1303-1306.
- Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*. Article in Press.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., 2011a. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 8877-8884.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72, 1598-1610.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, C.D., Engelhard, M.H., 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*. 37, 1477-1488.

- Chia, C. H., Downie, A., & Munroe, P. 2015. Characteristics of biochar: physical and structural properties. *Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan Books Ltd, London*, 89-109
- Chouchene, A., Jeguirim, M., Khiari, B., Zagrouba, F., Trouvé, G., 2010. Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 271 – 277.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229.
- Demirbas, A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from Pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Applied Pyrolysis* 72, 243 – 248.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*.
- El-Ashtouky, E. S., 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(1-3), 162-173.
- Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., & González, J. M. 2008. Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste. *Fuel Processing Technology*, 89(12), 1448-1455.
- European Commission, 1986. Council Directive 86/278/EEC. *Official Journal of the European Communities*, No L 181/6, 4.7.86.
- Evanko, C.R., Dzombak, D.A., 1997. "Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater". *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center*.
- Florido, M.D.C., Madrid, F., Madrid, L., 2011. Effect of an organic amendment on availability and bio-accessibility of some metals in soils of urban recreational areas. *Environmental Pollution* 159, 383 – 390.
- Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C., Bibens, B., 2008. *Transactions of the ASABE* 51 (6), 2061 – 2069.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2008,. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- Grant, C.A., Buckley, W.T., Bailey, L.D., Selles, F., 1998. Cadmium accumulation in crops. *Canadian Journal of Plant Science* 78 (1), 1 – 17.
- Guo, G., Zhou, Q., Ma, L.Q., 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review. *Environmental Monitoring and Assessment* 116, 513 – 528.
- Gurwick, N. P., Moore, L. A., Kelly, C., & Elias, P. 2013. A systematic review of biochar research, with a focus on its stability in situ and its promise as a climate mitigation strategy. *PLoS one*, 8(9), e75932.

- Hartley, W., Dickinson, N.M., Riby, P., Lepp, N.W., 2009. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*. *Environmental Pollution* 157, 2654 – 2662.
- Hilber, I., Bucheli, T.D., 2010. Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: A review. *Global NEST* 12, 305 – 317.
- Hongbo Li, Xiaoling Dong, Evandro B. da Silva, Letuzia M. de Oliveira, Yanshan Chen, Lena Q. Ma (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, Volume 178, 2017, pp. 466-478
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F., 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*. 92, 223-228.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Nelson, P.F., 2009. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 442-446.
- Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., & Cao, X. 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource technology*, 110, 50-56.
- Ippolito, J.A., Strawn, D.G., Scheckel, K.G., Novak, J.M., Ahmedna, M., Niandou, M.A.S., 2012. Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1150-1156.
- Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., Pilařová, V., 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* 159, 335 – 341.
- Jones, D.L., Edwards-Jones, G., Murphy, D.V., 2011. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching to soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 43, 804-813.
- Joseph, S.D., Downie, A., Munroe, P., Crosky, A., Lehmann, J., 2007. Biochar for Carbon Sequestration, Reduction of Greenhouse Gas Emissions and Enhancement of Soil Fertility: A Review of the Materials Science. *Proceedings of the Australian Combustion Symposium* December 9-11, 2007, University of Sydney.
- Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*. 99, 6809-6816.
- Kammann, C., Ratering, S., Eckhard, C., Müller, C., 2012. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1052-1066.

- Kan, T., Strežov, V., & Evans, T. J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- 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.
- Kim, P., Johnson, A.M., Essington, M.E., Radosevich, M., Kwon, W.-T., Lee, S.-H., Rials, T.G., Labbé, N., 2010. Effect of pH on surface characteristics of switchgrass-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Chemosphere*. 90, 2623-2630.
- Kim, Y., Parker, W., 2008. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*. 99, 1409-1416.
- Kołtowski, M., & Oleszczuk, P. 2016. Effect of activated carbon or biochars on toxicity of different soils contaminated by mixture of native polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(5), 1321-1328.
- Kumar, K. V. 2006. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1538-1544.
- Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B., 2010. Biochar from Biomass and Waste. *Waste Biomass Valorization* 1, 177 – 189.
- Lehmann, J. & Joseph, S. 2009. Biochar for Environmental Management: An Introduction. *Biochar for Environmental Management-Science and Technology*, UK, Earthscan.
- Lehmann, J., 2007. A handful of carbon. *Nature* 447, 143 – 144.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 1812 – 1836.
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J.H., Cen, K.F., 1999. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, 24, 209-218.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*. 40, 2085-2100.
- Liang, B., Farrington, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America*. 70, 1719-1730.
- Lin, D., Zhou, Q., 2009. Effects of Soil Amendments on the Extractability and Speciation of Cadmium, Lead, and Copper in a Contaminated Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83, 136 – 140.
- Lin, T.-Y., Kuo, C.-P., 2012. Study of pyrolysis yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 96, 203-209.

- Liu, N., Charrua, A. B., Weng, C. H., Yuan, X., & Ding, F. 2015. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. *Bioresource Technology*, 198, 55-62.
- Liu, T., Liu, B., & Zhang, W., 2014. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(1), 271-275.
- López, A., Lázaro, N., Priego, J.M., Marqués, AM, 2000. Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 24, 146 – 151.
- Lumley, N. P., Ramey, D. F., Prieto, A. L., Braun, R. J., Cath, T. Y., & Porter, J. M., 2014. Techno-economic analysis of wastewater sludge gasification: A decentralized urban perspective. *Bioresource technology*, 161, 385-394.
- Major, J., Lehmann, J., Rondon, M., Goodale, C., 2010a. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* 16, 1366 – 1379.
- Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J., 2010b. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil* 333, 117 – 128.
- Manolikaki, I. I., Mangolis, A., & Diamadopoulos, E., 2016. The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils. *Journal of Environmental Management*, 181, 536-543.
- Marques, A.P.G.C., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., 2011. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: An Overview of Site Remediation Techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*
- Maschio, G., Koufopoulos, C., Lucchesi, A., 1992. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. *Bioresource Technology* 42, 219-231.
- Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J., Gascó, G., 2012. Effects of sewage sludge biochar on metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*. 89, 1354-1359.
- Méndez, A., Tarquis, A.M., Saa-Requejo, A., Guerrero, F., Gascó, G., 2014. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere*. 93, 668-676.
- Méndez, A., Terradillos, M., Gascó, G., 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 102, 124-130.
- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C.A., Tonon, G., 2014. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*. 62, 149-157.
- Mohamed, A. R., Mohammad, M., Darzi, G. N., 2010. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1591-1599.

- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology*, 160, 191-202.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Harris, W., 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma* 163, 247 – 255
- Mullen, C. A., Boateng, A. A., Goldberg, N. M., Lima, I. M., Laird, D. A., & Hicks, K. B. (2010). Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and bioenergy*, 34(1), 67-74.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60, 193 – 207.
- Nartey, O. D., & Zhao, B., 2014. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: an overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- Ok Y. S., Uchimiya S. M., Chang S. X., Bolan N., 2016. Biochar Production, Characterization, and Applications, CRC Press, NW.
- Pagnanelli, F., Viggi, C. C., & Toro, L., 2010. Isolation and quantification of cadmium removal mechanisms in batch reactors inoculated by sulphate reducing bacteria: biosorption versus bioprecipitation. *Bioresource technology*, 101(9), 2981-2987.
- Park, J.H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., Chung, J.-W., 2010. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 185, 549 – 574.
- 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.
- Pathak, A., Dastidar, M. G., & Sreekrishnan, T. R., 2009. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2343-2353.
- Pellera, F. M., & Gidarakos, E., 2015. Effect of dried olive pomace–derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1163-1176.
- Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., & Gidarakos, E., 2012. Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96(1), 35-42.
- 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.
- Pérez-Marín A.B., Meseguer Zapata V., J.F. Ortuño, M.Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* B139, 122-131.

- Qian, Q., Chen, Q., Machida, M., Tatsumoto, H., Mochidzuki, K., Sakoda, A., 2009. Removal of organic contaminants from aqueous solution by cattle manure compost (CMC) derived activated carbons. *Applied Surface Science*. 255, 6107-6114.
- 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.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171 – 180.
- Rigby, H., Clarke, B. O., Pritchard, D. L., Meehan, B., Beshah, F., Smith, S. R., & Porter, N., 2016. A critical review of nitrogen mineralization in biosolids-amended soil, the associated fertilizer value for crop production and potential for emissions to the environment. *Science of the Total Environment*, 541, 1310-1338.
- Rutherford, D.W., Wershaw, R.L., Reeves, J.B., 2008. Development of Acid Functional Groups and Lactones During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, pp. 2007–5013
- Saeed A., Akhter, M.W., Iqbal, M., 2005. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*. 45, 25-31.
- Schimmelpfennig, S., & Glaser, B., 2012. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1001-1013.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*. 14, 777-793.
- Shaaban, A., Se, S.-M., Dimin, M.F., Juoi, J.M., Husin, M.H.M., Mitani, 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.
- Shen, Z., Som, A. M., Wang, F., Jin, F., McMillan, O., & Al-Tabbaa, A., 2016. Long-term impact of biochar on the immobilisation of nickel (II) and zinc (II) and the revegetation of a contaminated site. *Science Of The Total Environment*, 542, 771-776.
- Silva Moreira, C., Alleoni, L.R.F., 2010. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Scientia Agricola* 67, 301 – 307.
- Sjöström, E., 1993. *Wood chemistry: Fundamentals and applications*, second edition, Academic Press, San Diego, U.S.A.
- Sneath, H.E., Hutchings, T.R., A.A.M. de Leij, F., 2013. Assessment of biochar and iron filling amendments for the remediation of a metal arsenic and phenanthrene co-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 178, 361-366.
- 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.

- Song, Z., Lian, F., Yu, Z., Zhu, L., Xing, B., Qiu, W., 2014. Synthesis and characterization of a novel MnO_x-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 242, 36-42.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J., 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 240, 443-453
- Spokas, K.A., Reicosky, D.C. 2009. Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science*. 3, 179-193.
- 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.
- Sunderman, F. W., & Oskarsson, H., 1991. Nickel. *Metals and their compounds in the environment*. Merian ed.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- 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.
- Tica, D., Udovic, M., Lestan, D., 2011. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere* 85, 577 – 583
- Trakal, L., Šigut, R., Šillerová, H., Faturíková, D., & Komárek, M., 2014. Copper removal from aqueous solution using biochar: effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 43-52.
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S.C., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., 2010. Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by Broiler Litter Derived Biochars in Water and Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 5538 – 5544.
- Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A., Lima, I.M., 2011a. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (6), 2501 – 2510.
- Udeigwe, T.K., Eze, P.N., Teboh, J.M., Stietiya, M.H., 2011. Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality. *Environment International* 37, 258 – 267.
- US EPA, 1985. "Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils". Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory Ada, Oklahoma,

Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, DC.

- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R., 2010. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy*, 35(1), 232-242.
- Verheijen, F.G.A., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2010. Biochar application to soils – A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J., 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water research*, 38(4), 992-1002
- Volesky, B., & Holan, Z. R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11(3), 235-250.
- Volesky, K. D., Maki, A., Scherf, C., Watson, L. M., Cassol, E., & Villeneuve, P. J., 2016. Characteristics of e-cigarette users and their perceptions of the benefits, harms and risks of e-cigarette use: survey results from a convenience sample in Ottawa, Canada. *Health promotion and chronic disease prevention in Canada: research, policy and practice*, 36(7), 130.
- Werle, S., & Dudziak, M., 2014. Analysis of organic and inorganic contaminants in dried sewage sludge and by-products of dried sewage sludge gasification. *Energies*, 7(1), 462-476.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L., 2011. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residues case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91, 1-33.
- Winsley, P., 2007. Biochar and bioenergy production for climate change. *New Zealand Science Review*. 64, 1-10.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann J., Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*. 1, 1-9.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*. 47, 268-276.
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *Science of the Total Environment*. 414, 727-731.
- Yaman S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45, 651-671.
- Yang, J.Y., Yang, X.E., He, Z.L., Li, T.Q., Shentu, J.L., Stoffella, P.J., 2006. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution* 143, 9 – 15.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M., 2004. pH– Dependence of pesticide adsorption by wheat–residue–derived black carbon. *Langmuir* 20, 6736 – 6741.

- 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.
- Zhang, W., Niu, J., Morales, V.L., Chen, X., Hay, A.G., Lehmann, J., Steenhuis, T.S., 2010. Transport and retention of biochar particles in porous media: effect of pH, ionic strength, and particle size Ecohydrology 3, 497 – 508.

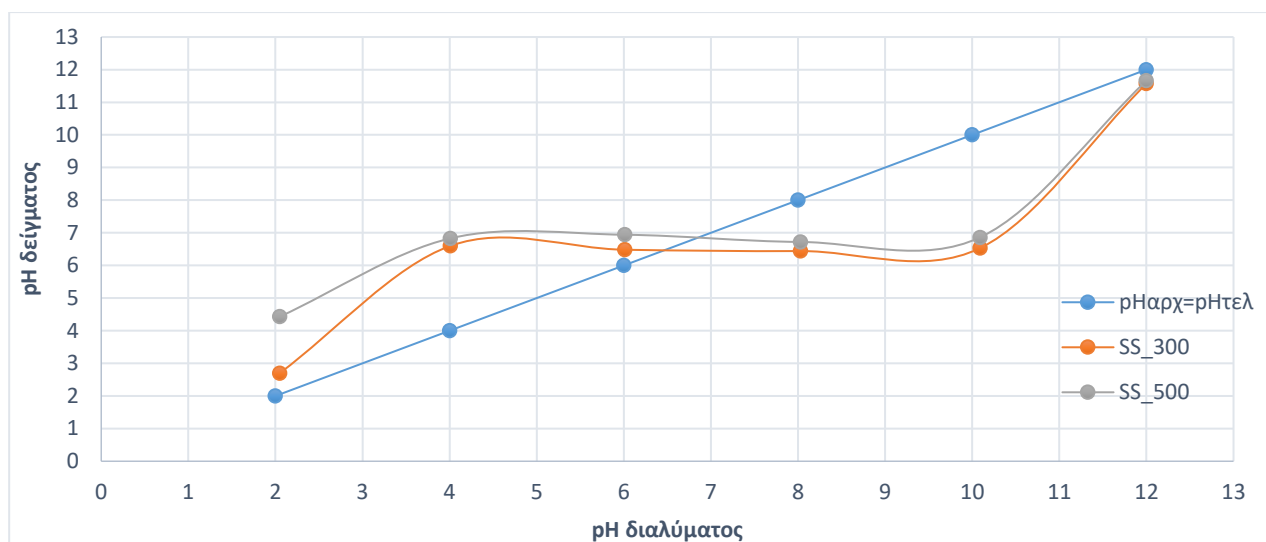
Διαδίκτυο

International Biochar Initiative: www.biochar-international.org

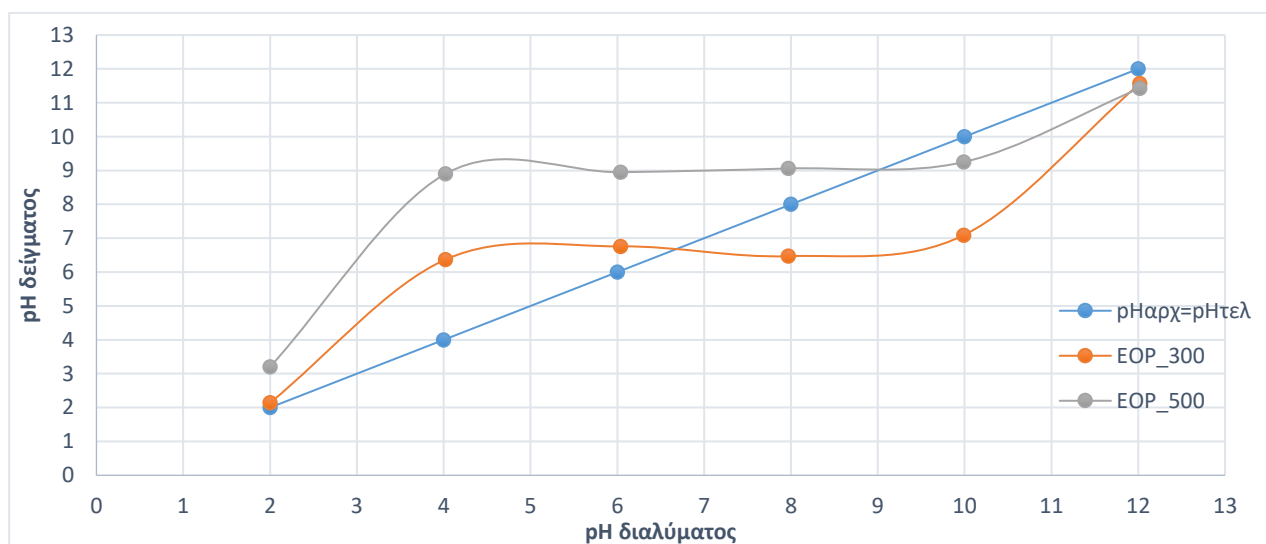
US EPA, 2007. The Use of Soil Amendments for Remediation, Revitalization and Reuse. <http://www.clu-in.org/download/remed/epa-542-r-07-013.pdf>

Πίνακας 21: Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}

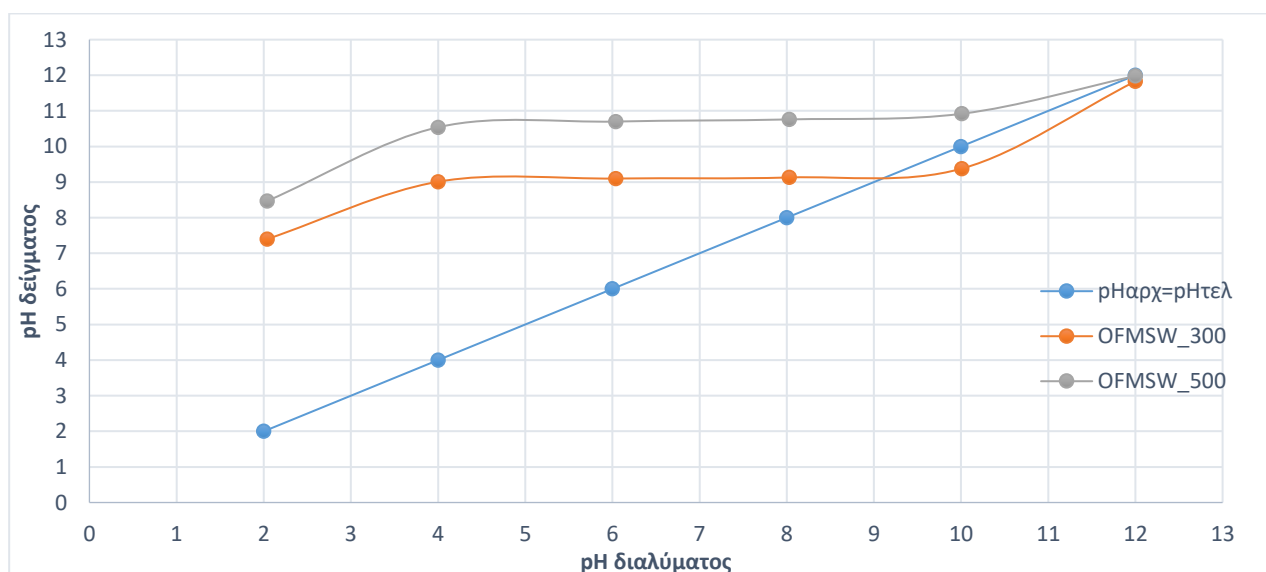
SS_300				SS_500		
pH	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}
2	2.05	2.7	6.45	2.05	4.43	6.85
4	4.01	6.6		4.01	6.83	
6	6.01	6.48		6.01	6.94	
8	8.03	6.44		8.03	6.72	
10	10.09	6.53		10.09	6.86	
12	12	11.57		12	11.66	
EOP_300				EOP_500		
pH	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}
2	2	2.14	6.70	2	3.2	9.00
4	4.02	6.37		4.02	8.9	
6	6.04	6.76		6.04	8.95	
8	7.97	6.47		7.97	9.06	
10	9.99	7.09		9.99	9.25	
12	12.02	11.57		12.02	11.43	
OFMSW_300				OFMSW_500		
pH	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}
2	2.04	7.4	9.1	2.04	8.47	11.95
4	4	9.01		4	10.54	
6	6.04	9.1		6.04	10.7	
8	8.03	9.13		8.03	10.76	
10	10.01	9.38		10.01	10.92	
12	12	11.83		12	11.98	



Σχήμα 21: pH_{ZPC} για SS_300 και SS_500



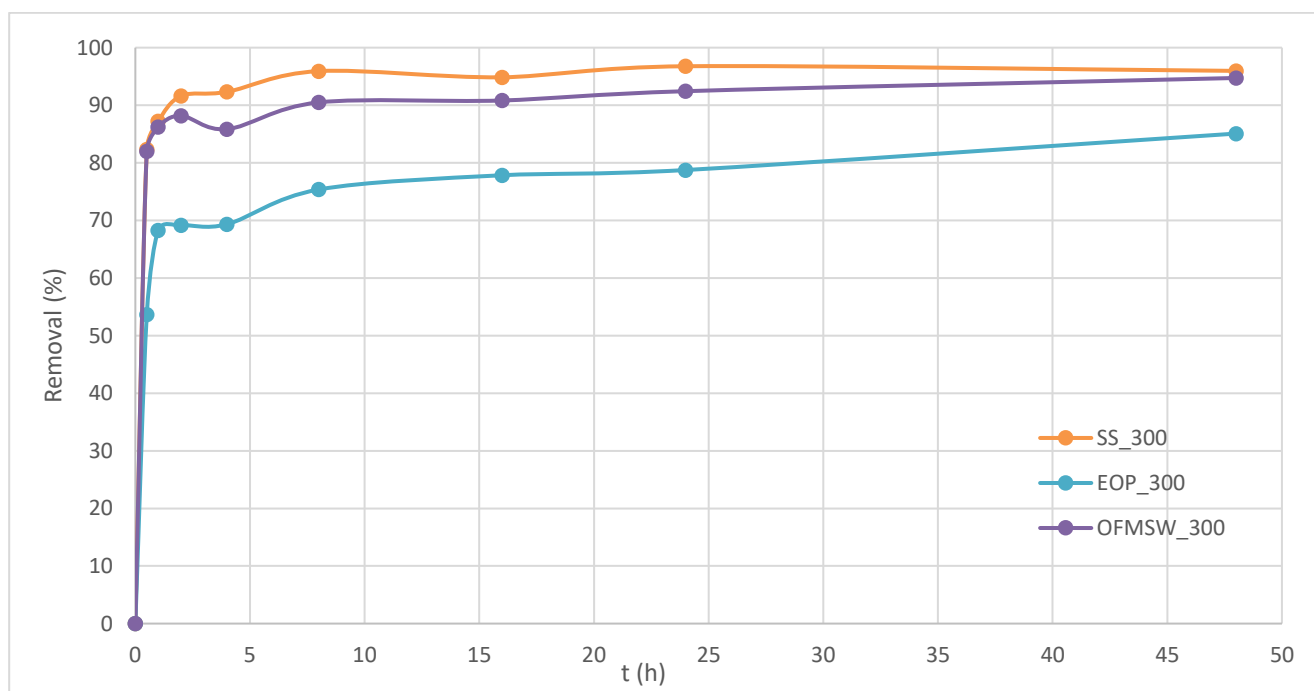
Σχήμα 22: pH_{ZPC} για EOP_300 και EOP_500



Σχήμα 23: pH_{ZPC} για OFMSW_300 και OFMSW_500

Πίνακας 22: Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις και Προσροφητική Ικανότητα (q) ανά biochar συναρτήσει του χρόνου επαφής.

t (h)	SS_300		EOP_300		OFMSW_300	
	q (μg/g)	Removal (%)	q (μg/g)	Removal (%)	q (μg/g)	Removal (%)
0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
0.5	28.70	82.3	17.40	53.7	27.39	82.0
1	30.47	87.2	22.14	68.3	28.84	86.2
2	31.61	91.6	22.44	69.2	29.43	88.2
4	32.23	92.3	22.50	69.3	28.72	85.9
8	33.41	95.9	24.49	75.4	30.23	90.5
16	37.81	94.6	25.22	77.8	35.66	90.8
24	33.78	96.8	25.51	78.8	30.92	92.4
48	33.49	96.0	27.57	85.1	31.71	94.7



Σχήμα 24: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του Ni^{2+} (αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : περίπου 200 μg/L, δόση biochar: 6g/L)

Πίνακας 23: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Ni^{2+} για τις διάφορες δόσεις.

Dose (g/L)	Removal (%)								
	Natural pH			pH = 5			pH = 8.5	pH = 8.5	pH = 7
	SS_300	EOP_300	OFMSW_300	SS_300	EOP_300	OFMSW_300	SS_300	EOP_300	OFMSW_300
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	89.4	82.3	90.3	84.9	61.0	57.8	28.8	51.2	76.4
2	90.4	78.5	90.7	88.1	65.1	72.7	64.4	52.6	90.0
4	93.2	78.1	89.3	83.9	71.5	69.7	85.8	68.3	85.2
6	96.8	78.8	92.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	94.2	78.5	91.4	87.3	72.6	66.1	92.3	63.2	88.4

N.D.: Not Defined

Πίνακας 24: Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα για τις διάφορες δόσεις.

Dose (g/L)	q (μg/g)								
	Natural pH			pH = 5			pH = 8.5	pH = 8.5	pH = 7
	SS_300	EOP_300	OFMSW_300	SS_300	EOP_300	OFMSW_300	SS_300	EOP_300	OFMSW_300
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	171.01	148.57	170.13	167.95	118.78	80.35	61.24	92.63	140.67
2	86.96	72.60	87.31	91.74	71.71	53.09	42.25	46.24	85.06
4	45.30	36.22	43.37	46.16	39.97	25.55	46.21	28.54	41.37
6	33.78	25.51	30.92	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	18.41	14.60	17.87	19.50	16.29	9.43	22.48	11.57	17.06

N.D.: Not Defined