



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία

«Παραγωγή τροποποιημένων με KMnO_4 βιοεξανθρακωμάτων
για την απομάκρυνση Ni(II) και As(V) από υδατικά διαλύματα»



Μπουλούγαρη Αγγελική

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Καθηγητής Κωνσταντίνος Κορνίτσας

Χανιά, Ιανουάριος 2020

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης».

Ευχαριστίες

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 θα ήθελα να δώσω στην υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος κα. Ελισάβετ Κουκουράκη, στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου, στον κ. Παναγιώτη Ρεγκούζα, στην κα. Ραφαήλα – Νικόλα Μουργελά και στην κα. Φραντσέσκα Πελλέρα, για την αδιάκοπη καθοδήγηση, την αμέριστη βοήθεια, την προθυμία, τη στήριξη, την εμπιστοσύνη που έδειξαν στο πρόσωπο μου και τη διαρκή ώθηση. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ιδιαιτέρως για την εξαιρετική συνεργασία όλους αυτούς τους μήνες, για το φιλικό κλίμα και το αίσθημα συλλογικότητας, και να τονίσω το ότι η συμβολή τους στη 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 τη 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.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση Ni(II) και As(V) από υδατικό διάλυμα σε τροποποιημένα με KMnO_4 βιοεξανθρακώματα που προήλθαν μέσω πυρόλυσης από δύο διαφορετικά είδη βιομάζας: Λυματολάσπη και Φλοιοί Ρυζιού. Με χρήση των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων (τροποποιημένων και μη) με πυρόλυση σε δύο θερμοκρασίες 400°C και 600°C. Συνολικά δηλαδή παρήχθησαν 8 βιοεξανθρακώματα. Οι βιομάζες και τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την απόδοση τους, τη στοιχειακή τους σύνθεση, την τέφρα, τα πτητικά στερεά, το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ στα βιοεξανθρακώματα προσδιορίστηκε επιπλέον το σημείο μηδενικού φορτίου. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις και από την απόδοση της πυρόλυσης προέκυψε ότι τα βέλτιστα βιοεξανθρακώματα, βάσει φυσικοχημικών ιδιοτήτων, ήταν αυτά που προέκυψαν από τη βιομάζα λυματολάσπης, τροποποιημένα και μη, μετά από πυρόλυση στους 400°C.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης για όλα τα βιοεξανθρακώματα. Στα πειράματα προσρόφησης μελετήθηκε η απομάκρυνση του Ni(II) και As(V) βάση του χρόνου επαφής.

Με βάση τα αποτελέσματα αποδείχθηκε πως όλα τα βιοεξανθρακώματα έδειξαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα απέναντι στο Ni^{2+} , ενώ πολύ μικρότερη απέναντι στο As^{5+} . Και στις δύο περιπτώσεις, όμως, η τροποποίηση δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα έδειξαν πολύ καλή συμπεριφορά απέναντι στα δύο μέταλλα πετυχαίνοντας απομακρύνσεις έως 98% στο Ni(II) και 35% στο As(V). Αντίστοιχα, οι απομακρύνσεις των τροποποιημένων με KMnO_4 βιοεξανθρακωμάτων ήταν της ίδιας τάξης με τα μη τροποποιημένα. Όσον αφορά το χρόνο προσρόφησης, η μέγιστη προσρόφηση του Ni(II) επιτεύχθηκε σε 90' για τα βιοεξανθρακώματα RH, και σχεδόν στα 30' για τα βιοεξανθρακώματα SS. Όσον αφορά το As(V) και για τα δύο είδη βιοεξανθρακωμάτων η μέγιστη προσρόφηση επιτεύχθηκε στα 90'. Συνεπώς, με βάση τα αποτελέσματα αποδείχθηκε πως η τροποποίηση δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στην απομάκρυνση των δύο μετάλλων.

Abstract

The main aim of this study is the removal of Ni (II) and As (V) from aqueous solution on modified with KMnO_4 biochar derived by pyrolysis of two different types of biomass: Sludge and rice husks. Pyrolysis of the above biomass samples (unmodified, as well as modified) took place at two temperatures, 400°C and 600°C , resulting in eight biochars. The biomass and the biochars obtained were characterized for their elemental composition, ash, volatile solids, pH and electric conductivity, while for the biochars the zero point charge was further determined. These analyses, along with the yield of pyrolysis, have shown that optimal biochars, on the basis of their physicochemical properties, were those obtained from sludge, whether modified or not, at pyrolysis temperature 400°C .

Following the characterization of the materials, adsorption experiments were conducted for all biochars. In the adsorption experiments, the effect the adsorption of Ni (II) and As (V) was investigated, n the contact time. Based on the results, all biochars showed high adsorption capacity towards Ni^{2+} , while the corresponding adsorption capacity towards As^{5+} was much smaller. In both cases, however, the modification did not bring about the desired increase in the removal efficiency, as the unmodified biochars showed metal removal rates up to 98% for Ni^{2+} and 35% for As^{5+} . On the other hand, the removal of KMnO_4 -modified biochars was at the same level as the unmodified biochar. Regarding the adsorption time, the maximum adsorption of Ni (II) and As (V) was achieved in less than half an hour. Therefore, based on the results we conclude that the amendment did not result in significant changes in the removal of the two metals.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	7
1.1 Πυρόλυση.....	7
1.1.1 Βασικές Αρχές	7
1.1.2 Είδη πυρόλυσης και προϊόντα	8
1.2 Βιοεξανθράκωμα	13
1.2.1 Ορισμός, Χαρακτηριστικά.....	13
1.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθράκωματος στο περιβάλλον	16
1.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος	17
1.3 Πρώτη ύλη Πυρόλυσης – Βιομάζα	17
1.3.1 Λυματολάσπη – Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων	18
1.3.2 Φλοιοί Ρυζιού.....	19
1.4 Μέθοδοι Τροποποίησης Βιοεξανθράκωματος.....	20
1.4.1 Γενικά.....	20
1.5 Βαρέα μέταλλα.....	24
1.5.1 Γενικά.....	24
1.5.2 Νικέλιο (Ni).....	25
1.5.3 Αρσενικό (As)	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	31
2.1 Δείγματα και Υλικά	31
2.2 Παραγωγή βιοεξανθράκωμάτων.....	31
2.2.1 Τροποποίηση δειγμάτων	31
2.2.2 Πυρόλυση δειγμάτων	31
2.3 Εκτέλεση πειραμάτων	32
2.3.1 Πειράματα προσρόφησης Ni^{+2} , As^{+5}	32
2.4.1. Χαρακτηρισμός Βιομαζών και Βιοεξανθράκωμάτων	33
2.4.2. Προσδιορισμός Ni^{2+} και As^{5+} στα δείγματα	35
2.4.3. Μελέτη κινητικών μοντέλων στα πειράματα προσρόφησης.....	36
2.4.3.1 Κινητική ψευδο-1ης τάξης	36
2.4.3.2 Κινητική ψευδο-2ης τάξης	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	39

3.1 Χαρακτηρισμός Βιογενθρακωμάτων και Βιομαζών.....	39
3.2 Κινητική Προσρόφησης	42
3.2.1 Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων (Ni^{2+} , As^{5+})	42
3.3. Κινητικά Μοντέλα	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	51
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	57
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	59
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 Πυρόλυση

1.1.1 Βασικές Αρχές

Η πυρόλυση αποτελεί μία θερμο-χημική διαδικασία μετατροπής της βιομάζας [Panwar et al., 2012], σε υψηλές θερμοκρασίες (400 °C - 1200 °C), σε συνθήκες μερικής ή ολικής απουσίας οξειδωτικού μέσου (ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο), κατά την οποία τα οργανικά συστατικά της αποσυντίθενται, παράγοντας ένα μίγμα υδρογονανθράκων (αέρια και υγρά κλάσματα), καθώς και ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα [Ρεγκούζας, 2017, Encinar et al., 2008]. Το αέριο κλάσμα ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas), το υγρό, βιοέλαιο (bio-oil) και το στερεό υπόλειμμα, εξανθράκωμα (char) [Maschio et al., 1992]. Από τα κλάσματα αυτά μπορούν να παραχθούν διάφορα χρήσιμα προϊόντα, όπως υγρά και στερεά καύσιμα (βιοκαύσιμα), χημικά προϊόντα (διαλύτες και χημικές ύλες της χημικής βιομηχανίας), καθώς και το στερεό εξανθράκωμα το οποίο χρησιμοποιείται στον αγρονομικό και περιβαλλοντικό τομέα [Boateng et al., 2015].

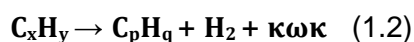
Η πυρόλυση θεωρείται μία από τις πιο «φιλικές» προς το περιβάλλον διαδικασία μετατροπής, συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Ένα ακόμη πλεονέκτημα της πυρόλυσης είναι οι μικρές υποδομές και ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας σε σχέση με άλλες βιοχημικές και θερμοχημικές διαδικασίες [Jo et al., 2017]. Ωστόσο, επειδή η ολική απουσία οξυγόνου είναι πρακτικά αδύνατη να επιτευχθεί, είναι αναμενόμενη η οξείδωση της πρώτης ύλης κατά ένα μικρό βαθμό. Το συνηθέστερο μέσο που παρέχεται σε έναν πυρολυτικό αντιδραστήρα για να ελαχιστοποιηθούν τα οξειδωτικά φαινόμενα, είναι το άζωτο υψηλής καθαρότητας (N₂-99,9 %) [Βάμβουκα, 2009].

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

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



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

1.1.2 Είδη πυρόλυσης και προϊόντα

Η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να καταταχθεί σε διάφορα είδη σύμφωνα με τις παραμέτρους και τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διεξαγωγή της διαδικασίας. Ανάλογα με τις λειτουργικές συνθήκες, τα πιο κοινά είδη πυρόλυσης διακρίνονται σε δύο είδη:

1. Αργή πυρόλυση (slow pyrolysis)

Η αργή πυρόλυση είναι ένας συμβατικός τρόπος πυρόλυσης, ο οποίος περιλαμβάνει χαμηλές τιμές θερμοκρασίας λειτουργίας και μεγάλους χρόνους παραμονής. Η διαδικασία της αργής πυρόλυσης ευνοεί την παραγωγή στερεού ανθρακώδους υλικού (βιοεξανθρακώμα) σε ποσοστό της τάξεως 35%, ενώ ταυτόχρονα παράγονται υγρά καύσιμα και αέρια προϊόντα σε μικρότερες ποσότητες [Demirbas et al., 2002]

2. Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis)

Η ταχεία πυρόλυση από την άλλη, δίνει υψηλά ποσοστά βιοελαίου (60-75%), αέρια προϊόντα και στερεό βιοεξανθράκωμα σε μικρότερα ποσοστά (10-20%) [Bridgewater et al., 2003]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αεριοποίηση διαφέρει από την κλασσική διαδικασία 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.

Στο Πίνακα 1, καταγράφονται τα εύρη των κύριων λειτουργικών παραμέτρων για κάθε είδος πυρόλυσης:

Πίνακας 1: Εύρη κύριων λειτουργικών παραμέτρων για τα είδη πυρόλυσης [Tripathi et al.,2016, Demirbas et al., 2002].

	Αργή πυρόλυση	Ταχεία πυρόλυση
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	400-500 °C	800-1300 °C
Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)	0.1-1	10-200
Χρόνος παραμονής (s)	300-1800	1-10

Τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε τρεις ομάδες:

1. Υγρά προϊόντα (υδατικά ή κλάσματα πίσσας, βιοέλαιο (bio-oil))

Το υγρό της πυρόλυσης που χαρακτηρίζεται ως 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. Το βιοέλαιο (bio-oil), περιέχει λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης. Η θερμογόνο δύναμη των βιοελαίων αυξάνεται όσο το ποσοστό συμμετοχής του οξυγόνου και νερού σε αυτό μειώνεται. Το περιεχόμενο οξυγόνο 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]. 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]. Γενικά όμως, τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης 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 συμπύκνωσής τους και άλλα παράγωγα.

2. Στερεά προϊόντα (εξανθρακώματα (char))

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 αυξημένη 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].

3. Αέρια προϊόντα (syngas)

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.

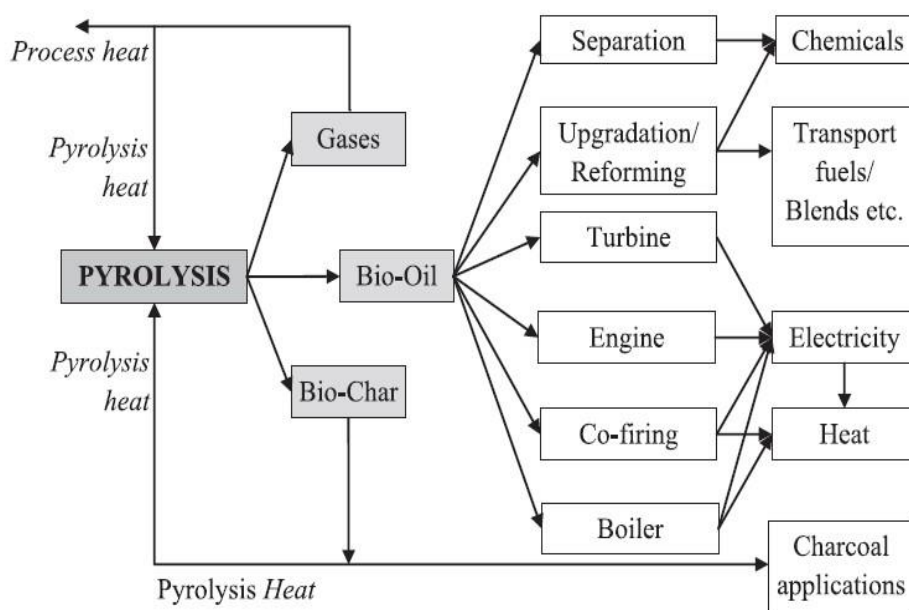
Σύμφωνα με τον οργανισμό International Biochar Initiative (IBI), τα βιοεξανθράκωματα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κλάσεις ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε οργανικό άνθρακα [Mohan et al., 2014]:

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

Οι αποδόσεις όμως των παραγόμενων αυτών προϊόντων εξαρτώνται σημαντικά από τους εξής παράγοντες:

- Συνθήκες πυρόλυσης (θερμοκρασία, ρυθμός θέρμανσης, πίεση)
- Χρόνος παραμονής
- Είδος της βιομάζας
- Ρυθμός παροχής αερίου. [Tripathi et al., 2016; Μουργελά, 2018]

Στο Σχήμα 1 αναφέρονται μερικές από τις εφαρμογές της πυρόλυσης:



Σχήμα 1: Εφαρμογές των προϊόντων πυρόλυσης [Dhyani & Bhaskar, 2017]

1.1.3 Λειτουργικές παράμετροι πυρόλυσης

Όπως προαναφέρθηκε, βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της πυρόλυσης αφορούν μεταξύ άλλων και στις λειτουργικές παραμέτρους. Λειτουργικές παράμετροι θεωρούνται οι εξής:

1. Θερμοκρασία πυρόλυσης
2. Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας
3. Χρόνος παραμονής

• Θερμοκρασία πυρόλυσης

Η θερμοκρασία λειτουργίας, αποτελεί έναν από τους βασικότερους παράγοντες που μπορεί να επηρεάσει την τελική ποσοστιαία διαμόρφωση των κλασμάτων πυρόλυσης, την τελική φυσικοχημική σύνθεση, τη χημική δομή, αλλά και τη σταθερότητά τους [Chen et al., 2016]. Στην περίπτωση του βιοεξανθρακώματος, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απόδοσης παραγωγής αυτού, όπως επίσης να επηρεάσει άμεσα την ικανότητά του να δεσμεύσει άνθρακα (carbon sequestration). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και μειώνεται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος, το περιεχόμενό του σε άνθρακα αυξάνεται, ενώ οι ενεργές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνειά του μειώνονται (O_2 functional groups) [Hossain et

al.,2011; Chen et al., 2016]. Η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος. Ο άνθρακας (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 άνθρακας ξεπέρασε το 90%. Αντίθετα, το περιεχόμενο σε υδρογόνο (H) και οξυγόνο (O) μειώνεται, 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).

Όσον αφορά στο pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης (Πίνακας 1.3). 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]. Επίσης, η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα δομικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, και 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 σε 448,2m²/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 19,9m²/g), εξ αιτίας της απομάκρυνσης των -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 (490,8m²/g για θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C).

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.

- **Χρόνος παραμονής**

Σχετικά με τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στον φούρνο 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 3h, 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 1h, κατά 0,6-1,0mmol/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 3h 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 [Μουργελά, 2018].

- **Ρυθμός Αύξησης θερμοκρασίας**

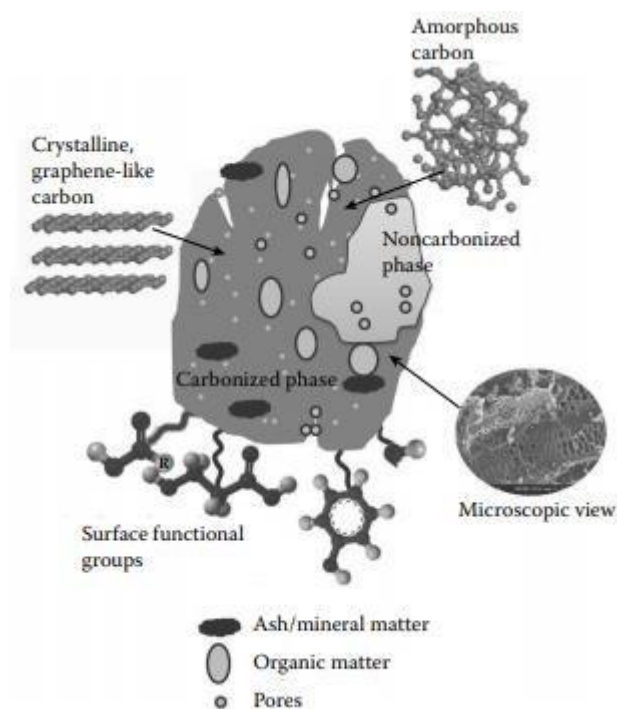
Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας δύναται να επηρεάσει την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Πιο συγκεκριμένα, πειράματα πυρόλυσης υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμου και πριονιδιού των Lin and Kuo (2012), έδειξαν ότι αύξηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης από 1,2 σε 1,8°C/min, μείωσε την απόδοση στα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα κατά 4,5 και 3,75%, αντίστοιχα. 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 μικραίνει 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].

1.2 Βιοεξανθράκωμα

1.2.1 Ορισμός, Χαρακτηριστικά

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. Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα μη δαπανηρό υλικό, φιλικό προς το περιβάλλον και βρίσκει πολλές εφαρμογές, όπως στην ακινητοποίηση και συγκράτηση ρύπων, στην εξυγίανση του εδάφους με εμπλουτισμό θρεπτικών συστατικών, στην παραγωγή ενέργειας και στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, αφού μπορεί να δεσμεύει διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) [Joseph et al., 2009].



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση του biochar [Ok et al., 2016]

Το κύριο χαρακτηριστικό του βιοεξανθρακώματος, είναι η **μεγάλη περιεκτικότητά του σε άνθρακα**, περιέχοντας βέβαια και μικρότερες ποσότητες υδρογόνου και οξυγόνου, αλλά και ιχνοστοιχεία αζώτου και θείου [Jin Sun Cha et al., 2015]. Επιπλέον, σημαντικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος αποτελούν οι βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και η σταθερότητα που παρουσιάζει σε σχέση με το αρχικό υλικό, αλλά και ότι θεωρείται πορώδες υλικό [Biederman et al., 2013]. Όσον αφορά στη **σύσταση**, η σύσταση του βιοεξανθρακώματος 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; Μουργελά 2018]. Ωστόσο, θεωρείται αρκετά σταθερό υλικό, που αντιστέκεται στη βιοαποδόμηση. Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) από τη χρήση του βιοεξανθρακώματος αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα αέρια, τα οποία δεσμεύονται και χρησιμοποιούνται για παραγωγή βιοενέργειας, και το υπόλοιπο παραμένει στο βιοεξανθράκωμα. Καθώς το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος, σχεδόν η μισή ποσότητα του άνθρακα που εμπεριέχεται στη

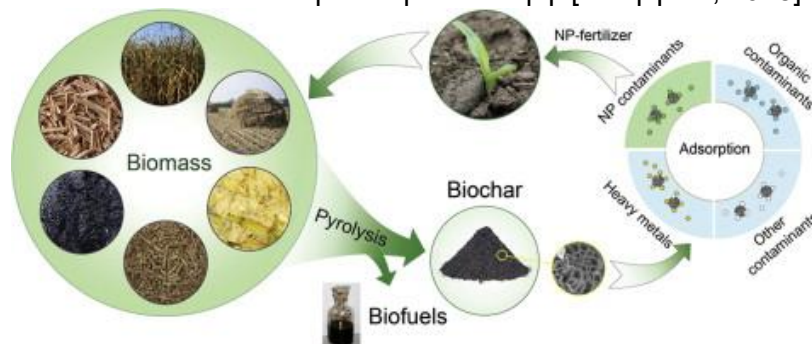
βιομάζα που έχει ήδη πυρολυθεί μπορεί να δεσμευτεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο έδαφος (ίσως και για «πάντα»), λόγω της σταθερότητας του βιοεξανθρακώματος. Η χρήση λοιπόν του βιοεξανθρακώματος στη δέσμευση του CO₂, μπορεί να συμβάλλει στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, καθώς οδηγεί σε μείωση σημαντικών αέριων εκπομπών, όπως οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου (CH₄). [Rondon et al., 2005; Yanai et al., 2007].

Η **σταθερότητα** που διαθέτει το βιοεξανθράκωμα, το καθιστά ικανό να παραμένει στο έδαφος χωρίς να αποσυντίθεται για πολλά χρόνια, αλλά και να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά του εδάφους. Η πυρόλυση βιομάζας, με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, αυξάνει την ειδική επιφάνεια του υλικού και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, με αποτέλεσμα το έδαφος να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά (κατιόντα). Με την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να αυξηθεί η γονιμότητα του εδάφους και κατά συνέπεια η απόδοση των καλλιεργειών, αφού συγκρατούνται στο έδαφος 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; Μουργελά, 2018].

Λόγω της παρουσίας διάφορων ενεργών ομάδων (πχ. υδροξυλικές και καρβοξυλικές), αλλά και της πορώδους δομής τους, τα βιοεξανθρακώματα δείχνουν μεγάλη «συγγένεια απέναντι στα μέταλλα. [Mohan et al., 2007; Park et al., 2011]. Ο μόλυβδος (Pb), ο χαλκός (Cu), το Νικέλιο (Ni) και το κάδμιο (Cd) θεωρούνται βαρέα μέταλλα, και όπως έχει αποδειχθεί, τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από αγροτικά υπολείμματα, ξυλώδη υλικά και κοπριά, είναι ικανά να προσροφούν αυτά τα βαρέα μέταλλα από το έδαφος. [Cao et al., 2009].

Έτσι, η αξία του βιοεξανθρακώματος είναι τεράστια για το περιβάλλον καθώς:

- ✓ Συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής
- ✓ Βελτιώνει τη γονιμότητα του εδάφους
- ✓ Αποκαταστά τα ρυπασμένα εδάφη [Μουργελά, 2018]



Εικόνα 2 : Σχηματική απεικόνιση του «κύκλου» biochar [Tan et al., 2015]

1.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθράκωματος στο περιβάλλον

Καθώς η βιομάζα που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ανθρακωδών υλικών, τα οποία λειτουργούν ως προσροφητικά υλικά για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών, βρίσκεται σε αφθονία και απαιτεί μικρή προεπεξεργασία, καθιστούν την προσρόφηση μία από τις πιο δελεαστικές λύσεις. Ο ενεργός άνθρακας, θεωρείται ένα από τα πιο «δυνατά» ανθρακώδη προσροφητικά υλικά, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την προσρόφηση μεγάλης ποικιλίας ρύπων [Li et al., 2002; Sotelo et al., 2014; Qian et al., 2009]. 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 βιοεξανθράκωματος 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]. Επιπρόσθετα, 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 [Uchimiya et al., 2011]. 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 [Μουργελά, 2018].

Η Απομάκρυνση Οργανικών Ρύπων μέσω της προσρόφησης τους από το βιοεξανθράκωμα, γίνεται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών:

- ✓ Επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα
- ✓ Διαχωρισμός στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί [Uchimiya et al., 2011].

Οι ανόργανοι ρύποι, και συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα, είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την υγεία καθώς δρουν ως δηλητήρια τα οποία μπορούν να αφομοιώνονται, να αποθηκεύονται και να αυξάνονται σε συγκέντρωση στους οργανισμούς που εκτίθενται σε χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών, αλλά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Mohan et al., 2014a). Για την απομάκρυνση των Ανόργανων Ρύπων, χρησιμοποιούνται κάποιες τεχνολογίες μεταξύ των οποίων είναι [Demirbas et al., 2008]:

- ✓ Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα
- ✓ Προσρόφηση σε βιοεξανθράκωμα
- ✓ Χημική κατακρήμνιση
- ✓ Διήθηση με μεμβράνες
- ✓ Ηλεκτρόλυση

Τέλος, για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων του νερού με τη χρήση βιοεξανθράκωματος χρησιμοποιούνται συνοπτικά οι εξής μηχανισμοί:

- ✓ Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.
 - ✓ Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και μετάλλων του βιοεξανθράκωματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθράκωματος, δηλαδή το προσρόφημα παίρνει τη θέση των μετάλλων, επειδή συγκατακρημνίζεται ή/και δημιουργεί σύμπλοκα με οξείδια μετάλλων του βιοεξανθράκωματος.
 - ✓ Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες.
 - ✓ Δημιουργία συμπλοκών με ενεργές υδροξυλικές ομάδες.
 - ✓ Επιφανειακή κατακρήμνιση
- [Αγραφιώτη 2014; Ahmad et al., 2014; Mohan et al., 2014]

1.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος είναι πρωτίστης σημασίας, καθώς αυτά είναι που θα καθορίσουν την επικείμενη χρήση του. Για παράδειγμα, κάποια βιοεξανθράκωματα έχουν τέτοια ποιοτικά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν καταλληλότερα για χρήση ως *εδαφοβελτιωτικά για την ανάπτυξη των καλλιεργειών*, ενώ κάποια άλλα είναι πιο κατάλληλα για *απομάκρυνση ρύπων του εδάφους* [Αγραφιώτη, 2014]. Ωστόσο, πέρα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, σημαντικό ρόλο παίζουν και τα ποσοτικά, δηλαδή η ποσότητα του βιοεξανθράκωματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση (απόδοση βιοεξανθράκωματος). Καταλήγουμε λοιπόν, πως τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά, αλλά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθράκωματος, εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από το είδος της βιομάζας που θα πυρολυθεί, αλλά και τις λειτουργικές παραμέτρους της πυρόλυσης. Συνοπτικά είναι οι εξής :

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

1.3 Πρώτη ύλη Πυρόλυσης – Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Στην πράξη διακρίνονται δύο τύποι βιομάζας, οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες (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, λύματα και ιλύς).

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:

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

[Αγραφιώτη, 2014]

1.3.1 Λυματολάσπη – Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων

Η λυματολάσπη (ή ιλύς) παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αποτελείται από την περίσσεια της 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. Περίπου το 25-80% του ξηρού στερεού περιεχομένου της ιλύος είναι βιομάζα [Άγγελος, 2009]. Η λυματολάσπη έχει μεγάλη υγρασία (75-85%), μικρή συνοχή και χαρακτηρίζεται από δυσάρεστη οσμή. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί ένα ετερογενές δείγμα με μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων συστατικών: θρεπτικών, ιχνοστοιχείων μικροοργανισμών και ρύπων. Επίσης παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου [Yin et al., 2011].

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι διαχείρισης λυματολάσπης, μετά από την επεξεργασία της είναι [Hossain et al., 2009]:

- ✓ η απόθεσή της σε Χ.Υ.Τ.Α.
- ✓ η αποτέφρωσή της
- ✓ η εφαρμογή στο έδαφος

Η διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ (με προϋπόθεση τον ορθό σχεδιασμό του), δεν βλάπτει τη λειτουργία του, αντίθετα είναι πολύ πιθανό να την διευκολύνει. Αυτό συμβαίνει διότι επιταχύνει τις βιολογικές διεργασίες σταθεροποίησής της και παρέχει την απαραίτητη υγρασία [Κάρτσωνας 2005]. Όμως, η απόθεση της ιλύος σε Χ.Υ.Τ.Α., πρέπει να είναι περιορισμένη, διότι με αυτόν τρόπο δεν αξιοποιούνται ποσότητες λυματολάσπης που έχουν πολύ χρήσιμες εφαρμογές [Pathak et al., 2009]. Στη χώρα μας, η παραγόμενη ιλύς σε ποσοστό 93% διατίθεται στους ΧΥΤΑ, ενώ οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης 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 μέθοδος της καύσης της ιλύος (αποτέφρωση) στοχεύει στη μείωση του όγκου της, στην παραγωγή αποστειρωμένου αδρανούς υπολείμματος και στην εκμετάλλευση της παραγόμενης ενέργειας ως θέρμανση, ατμό, ηλεκτρικό ρεύμα ή καύσιμο υλικό. Η αποτέφρωση της ιλύος επιτυγχάνει την καταστροφή και σταθεροποίηση των τοξικών ουσιών [Κάρτσωνας, 2005]. Όμως σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η παραγόμενη τέφρα περιέχει βαρέα μέταλλα και η διάθεσή της σε ΧΥΤΑ εγκυμονεί κινδύνους για τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Η καύση ιλύος εφαρμόζεται συχνά στην τσιμεντοβιομηχανία, διότι έχει τα εξής πλεονεκτήματα [Μπούρας, 2012]:

- ✓ περιορίζει εκπομπές CO₂ και CH₄
- ✓ εξασφαλίζει την καταστροφή των μικροοργανισμών
- ✓ δεν αφήνει υπολείμματα
- ✓ υποκαθιστά φυσικά διαθέσιμα ορυκτά καύσιμα
- ✓ τα βαρέα μέταλλα της τέφρας γίνονται αδιάλυτα συστατικά του τσιμέντου

Η εφαρμογή της λυματολάσσης στο έδαφος, είναι μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες μεθόδους παγκοσμίως, καθώς θεωρείται από τις πιο οικονομικά συμφέρουσες μεθόδους απόθεσης [Metcalf and Eddy et al., 2003]. Η λυματολάσση μπορεί να εφαρμοστεί σε αγροτικές, σε δασικές αλλά και σε υπό εξυγίανση εκτάσεις [Hossain et al., 2009]. Όλα τα είδη της ιλύος (υγρή, ημι-στερεή, στερεή και ξηραμένη ιλύς), μπορεί να εφαρμοστούν στο έδαφος. Ωστόσο, η χρήση κάθε είδους εμπεριέχει πρακτικούς περιορισμούς στην αποθήκευση, μεταφορά και στη μέθοδο εφαρμογής. Επίσης, η παρουσία βαρέων μετάλλων στη λυματολάσση έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζει τη χρήση της, σε αγροτικές περιοχές, σαν λίπασμα [Hossain et al., 2009]. Η Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (86/278/ΕΟΚ) καθορίζει την καταλληλότητα της λυματολάσσης για γεωργική χρήση, ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με την Οδηγία απαγορεύεται η χρήση ιλύος [Μπούρας, 2012]:

- ✓ Στη περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα
- ✓ Σε χορτολιβαδικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι ή σε καλλιέργειες ζωοτροφών πριν παρέλθει ορισμένη προθεσμία (μεγαλύτερη από 3 εβδομάδες).
- ✓ Σε καλλιέργειες οπωροκηπευτικών κατά την περίοδο της βλάστησης (εξαιρούνται οι καλλιέργειες οπωροφόρων δέντρων).
- ✓ Σε εδάφη προοριζόμενα για καλλιέργειες οπωροκηπευτικών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το έδαφος και που συνήθως καταναλώνονται ωμά (δέκα μήνες πριν αρχίσει η συγκομιδή και κατά τη συγκομιδή)

1.3.2 Φλοιοί Ρυζιού

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 [Demirbas et al., 2009]. Οι φλοιοί ρυζιού αποτελούν στερεό απόβλητο της βιομηχανίας επεξεργασίας ρυζιού, το οποίο παράγεται ως υποπροϊόν κατά το στάδιο της αποφλοίωσης των αναποφλοιωτων κόκκων ρυζιού. Για κάθε τόνο ρυζιού που επεξεργάζεται εκτιμάται ότι παράγονται

περίπου 0,23tn φλοιοί ρυζιού. Γενικά, οι φλοιοί ρυζιού περιέχουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου, ενώ όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις, αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Είναι αδιάλυτες στο νερό, έχουν καλή χημική σταθερότητα και υψηλή μηχανική αντοχή. Επίσης, είναι ένα υλικό που έχει κοκκώδη δομή, γεγονός το οποίο βοηθά στην προσροφητική - εκροφητική του ικανότητα για δέσμευση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου. Οι φλοιοί ρυζιού χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού, με αποτέλεσμα την έκλυση μεγάλων ποσοτήτων CO₂ και άλλων ρύπων επιβαρύνοντας την ατμόσφαιρα. Ακόμα, χρησιμοποιούνται συχνά ως ζωοτροφή και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού. Παρά τις διαφορετικές χρήσεις τους, όμως, παραμένει μια ποσότητα υπολειμμάτων των οποίων η διάθεση αποτελεί πρόβλημα [Yang et al., 2004].

1.4 Μέθοδοι Τροποποίησης Βιοεξανθρακώματος

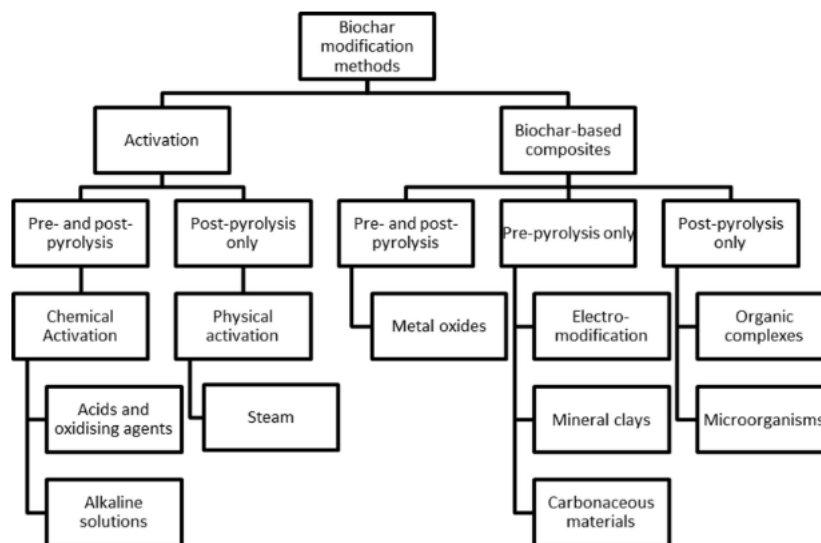
1.4.1 Γενικά

Έχουν αναπτυχθεί καινοτόμες τεχνολογίες για την τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με σκοπό την απορρύπανση εδαφών και νερών μέσω αυτού. Οι τροποποιήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν πριν ή και μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης. Ενώ οι τροποποιήσεις που λαμβάνουν χώρα πριν την πυρόλυση περιλαμβάνουν την επεξεργασία της πρώτης ύλης (βιομάζα), οι τροποποιήσεις μετά την πυρόλυση χρησιμοποιούνται πιο συχνά και περιλαμβάνουν την επεξεργασία του προϊόντος (βιοεξανθράκωμα), μετά την πυρόλυση της βιομάζας.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι πιο κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η φυσική ενεργοποίηση και η παραγωγή σύνθετων υλικών με βάση το βιοεξανθράκωμα. Στη φυσική ενεργοποίηση χρησιμοποιείται ατμός, αλλά συμβαίνει και χημική ενεργοποίηση με όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Η χημική ενεργοποίηση μπορεί να συμβεί πριν αλλά και μετά την διαδικασία της πυρόλυσης, ωστόσο έχουν αναφερθεί πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, όταν αυτή διεξάγεται μετά την πυρόλυση. Από την άλλη η φυσική ενεργοποίηση πραγματοποιείται μετά το πέρας της πυρόλυσης.

Η δεύτερη κύρια μέθοδος που είναι η παραγωγή σύνθετων υλικών με βάση το βιοεξανθράκωμα, διενεργείται με την ενσωμάτωση διαφορετικών υλικών στη δομή του βιοεξανθρακώματος πριν ή μετά την πυρόλυση.

Κύριος στόχος όλων αυτών των μεθόδων είναι να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα του βιοεξανθρακώματος αλλάζοντας τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του. Ο ατμός κατά τη φυσική ενεργοποίηση, αλλά και τα όξινα και αλκαλικά διαλύματα κατά τη χημική ενεργοποίηση, είναι πιο κύριες και κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να αλλάξουν τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος. Η παραγωγή των σύνθετων υλικών με βάση το βιοεξανθράκωμα πραγματοποιείται με εμποτισμό ή επικάλυψη της επιφάνειας με οξείδια των μετάλλων, ορυκτά αργίλου, ανθρακούχες δομές, όπως οξείδια του γραφενίου, σύνθετες οργανικές ενώσεις, όπως η χιτοζάνη ή αμινοξέα [Sizmur et al., 2017].



Εικόνα 3: Σύστημα ταξινόμησης μεθόδων τροποποίησης βιοεξανθρακώματος [Sizmur et al., 2017].

1) Φυσική ενεργοποίηση – Ατμός.

Ο ατμός κατά τη φυσική ενεργοποίηση αυξάνει το δομικό πορώδες του βιοεξανθρακώματος, ενώ ταυτόχρονα απομακρύνει τυχόν ακαθαρσίες, όπως προϊόντα ατελούς καύσης. Αυτή η μέθοδος χρησιμεύει και στην αύξηση της επιφάνειας επί της οποίας μπορεί να γίνει η προσρόφηση. Επίσης, ο ατμός στη μέθοδο αυτή δεν αυξάνει μόνο την επιφάνεια, αλλά και το πορώδες του βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, μπορεί με τη μέθοδο αυτή να αυξάνεται η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, αλλά το πλήθος των ενεργών ομάδων μειώνεται παράλληλα με την αύξηση της αρωματικότητας. Ομοίως οι Lou et al. 2016, παρατήρησαν πως ο ατμός κατά τη φυσική ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος, προερχόμενο από πριονίδι πεύκου, αύξησε την επιφάνειά του αλλά είχε μικρή επιρροή στα χαρακτηριστικά των ενεργών ομάδων της επιφάνειας. Η μέθοδος του ατμού δεν επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών αλάτων, λόγω της ηλεκτροστατικής απώθησης από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.

Χημική ενεργοποίηση

- Όξινα Διαλύματα

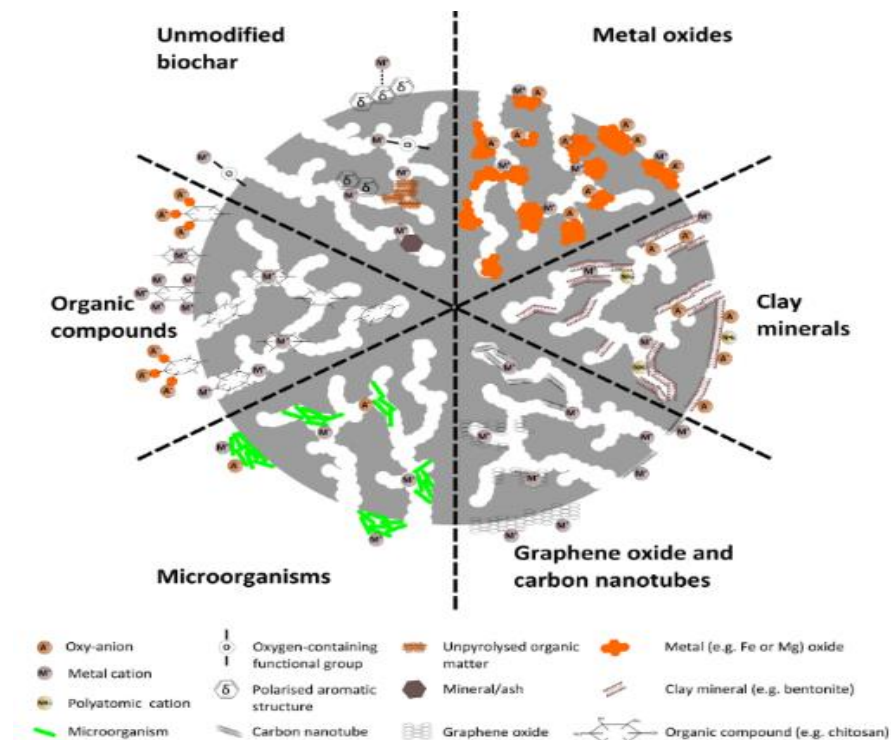
Στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος υπάρχουν διάφορες ενεργές ομάδες όπως καρβοξυλικές, υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν δεσμό με ιόντα μετάλλων και να τα αφαιρέσουν από το διάλυμα. Η μέθοδος αυτή μπορεί να παρέχει ενεργές ομάδες με περισσότερο οξυγόνο στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, και να αυξάνει τη δυνατότητά του να δημιουργήσει δεσμούς με θετικά φορτισμένους ρύπους μέσω ειδικής προσρόφησης [Sizmur et al., 2017]. Η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος αυτή, «εκθέτοντας» την επιφάνεια του σε όξινο διάλυμα σχηματίζει καρβοξυλικές ομάδες πάνω σε αυτήν [Hadjittofi et al., 2014] και αναπτύσσει μικρούς πόρους που οδηγούν στην αύξηση της επιφάνειάς του [Iriarte-Velasco et al., 2016].

- Αλκαλικά Διαλύματα

Η πιο κοινή μέθοδος αλκαλικής επεξεργασίας του βιοεξανθρακώματος, πραγματοποιείται με υδροξείδια των μετάλλων της Ομάδας 1 όπως υδροξείδιο του Καλίου (ΚΟΗ) ή υδροξείδιο του Νατρίου (ΝαΟΗ). Η ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με υδροξείδια των μετάλλων αυξάνει την προσρόφηση λόγω αυξημένου πορώδους και επιφάνειας, αλλά και λόγω του μεγάλου αριθμού οξυγονωμένων ενεργών ομάδων στην επιφάνεια του. Αυτές οι οξυγονωμένες ενεργές ομάδες παρέχουν ανταλλαγή πρωτονίων και δίνουν τη θέση τους σε κατιόντα μετάλλου, όπως Pb^{2+} , μέσω χημικής προσρόφησης [Petrovic et al., 2016]. Η χημική ενεργοποίηση με ΚΟΗ ακολουθείται από πυρόλυση με αποτέλεσμα να ανοίγουν οι κλειστοί πόροι της επιφάνειας, αλλά παράλληλα να μεγαλώνει η διάμετρος των μικρότερων πόρων [Goswami et al., 2016]. Ο Pietrzak et al. (2014) σύγκρινε τη μέθοδο χημικής ενεργοποίησης χρησιμοποιώντας ΝαΟΗ πριν και μετά την πυρόλυση, με φυσική ανάμειξη πρώτης ύλης (πριν) και βιοεξανθράκωμα εμποτισμένο σε διάλυμα ΝαΟΗ (μετά). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως υπάρχει μεγαλύτερη αύξηση της επιφάνειας και αυξημένη ικανότητα προσρόφησης ιωδίου, όταν η ενεργοποίηση διεξάχθηκε με φυσική ανάμειξη πρώτης ύλης και βιοεξανθράκωμα με στερεό ΝαΟΗ.

2) Σύνθετα υλικά με βάση το βιοεξανθράκωμα

Τα υλικά αυτά παράγονται από εμποτισμό του βιοεξανθρακώματος με οξείδια των μετάλλων, ορυκτά αργίλου, ανθρακούχες δομές, όπως οξείδια του γραφενίου, σύνθετες οργανικές ενώσεις και από εμβολιασμό με μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να αλλάξουν της ιδιότητες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος. Σε αυτή την περίπτωση το βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται ως υπόβαθρο λόγω της μεγάλης επιφάνειάς του, έτσι ώστε να μπορεί να υποστηρίξει τα υλικά που εναποτίθενται σε αυτό. Τα σύνθετα υλικά αυτά προέρχονται από χημική ενεργοποίηση, καθώς προκαλούν δημιουργία εντελώς νέων ενεργών ομάδων πάνω στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, αφού δεν προϋπήρχαν ούτε στην επιφάνεια της πρώτης ύλης (βιομάζα), ούτε στο βιοεξανθράκωμα [Sizmur et al., 2017].



Εικόνα 2: Μοντέλο που αναγνωρίζει τους μηχανισμούς για κατιόντα μετάλλων, πολυατομικά κατιόντα, προσρόφηση μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος και τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος με οξείδια μετάλλων, ορυκτά αργίλου, ανθρακούχες δομές, όπως οξείδια του γραφενίου, σύνθετες οργανικές ενώσεις και με μικροοργανισμούς [Sizmur et al., 2017]

- Τροποποίηση Βιοεξανθρακώματος με KMnO_4

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι άλας αποτελούμενο από κατιόντα καλίου (K^+) και υπερμαγγανικά ανιόντα (MnO_4^-) και θεωρείται ισχυρό οξειδωτικό μέσο.

Πολλές μελέτες έχουν παρουσιάσει πως προσροφητές που παράγονται από βιομάζα αποβλήτων, όπως τα γεωργικά υπολείμματα, θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικοί και πολλά υποσχόμενοι για τη εξυγίανση εδαφών και νερών από βαρέα μέταλλα [Demirbas et al., 2008], καθώς έχει αποδειχθεί πως αναπτύσσουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα απέναντι σε ιόντα βαρέων μετάλλων [Ahmad et al., 2014].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα παρουσιαστεί και θα χρησιμοποιηθεί βιοεξανθράκωμα τροποποιημένο με KMnO_4 για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υπογεια ύδατα. Το υπερμαγγανικό κάλιο δεν είναι μόνο ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, αλλά και ένας πρόδρομος των οξειδίων του μαγγανίου (MnO_x) [Zou et al., 2006]. Η οξειδωτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να προωθήσει τα οξείδια του μαγγανίου εντός της πρώτης ύλης, δημιουργώντας έτσι ένα καινοτόμο βιοεξανθράκωμα, αφού πρώτα πυροληθεί [Wang et al., 2015]. Η χρήση υπερμαγγανικού καλίου για την τροποποίηση βιοεξανθρακώματος έχει δείξει πως όχι μόνο εμφανίζει εξαιρετικά μικρά σωματίδια στην επιφάνεια του άνθρακα στη «μήτρα» του βιοεξανθρακώματος, αλλά αυξάνει και το πλήθος των οξυγονωμένων ενεργών

ομάδων στη επιφάνειά του. Η τροποποίηση αυτή λοιπόν, αυξάνει την προσροφητική ικανότητα σε βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα σε Pb (II) (μόλυβδος), Cu (II) (χαλκός) και Cd (II) (κάδμιο), σε αντίθεση με ένα ανόθευτο βιοεξανθράκωμα. Συνεπώς, η μέθοδος τροποποίησης βιοεξανθρακώματος με KMnO_4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υψηλής απόδοσης βιοεξανθρακωμάτων για την αποκατάσταση υδάτων ή εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα [Wang et al., 2015; Gao et al., 2015].

1.5 Βαρέα μέταλλα

1.5.1 Γενικά

Ως βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα μέταλλα, που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου και αποτελούν το 1% του φλοιού της γης. Τέτοια είναι ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το αρσενικό, το βανάδιο, το κάδμιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο κ.α. Τα βαρέα μέταλλα, έχουν φυσική/γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης (ανθρωπογενής προέλευση). Ως ρύποι, κατά βάση, προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές:

- **Ορυχεία** (σε λειτουργία ή εγκαταλελειμμένα): Πραγματοποιούνται δραστηριότητες για την εξόρυξη μεταλλευμάτων.
- **Μεταλλουργικές βιομηχανίες**: Σε εξειδικευμένα κράματα και χάλυβες χρησιμοποιούνται πολλά μέταλλα άρα η παραγωγή, απόρριψη ή ανακύκλωση αυτών των αποβλήτων της παραγωγικής διαδικασίας οδηγεί σε περιβαλλοντική ρύπανση από διάφορα μέταλλα. Το ίδιο ισχύει και για την παραγωγή μη σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων.
- **Αγροτικά υλικά**: Αποτελούν μη σημειακή πηγή μετάλλων. Μέταλλα περιέχονται ως προσμίξεις σε λιπάσματα (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, π.χ. Cd και U σε φωσφορικά λιπάσματα), σε ζιζανιοκτόνα (Cu, As, Hg, Pb, Mn Zn, π.χ. μυκητοκτόνα Cu, Zn ή Mn), σε συντηρητικά ξύλου (Cu, As, Cr), απόβλητα μονάδων χοιροτροφίας και εκτροφής πουλερικών (Cu, As, Zn), σε compost και κοπριές (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As), σε ιλύ αποχετεύσεων (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn κ.α.) και τέλος από τη διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων (μεταλλικές οροφές και φράχτες).
- **Καύση ορυκτών καυσίμων**: Στα καύσιμα υπάρχουν αρκετά μέταλλα, που είτε απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως σωματίδια κατά τις καύσεις ή συσσωρεύονται στην τέφρα, οπότε μπορεί και πάλι να μεταφερθούν με τον αέρα ή εκπλένονται από την τέφρα εκεί, όπου παράγεται. Κάποια από τα μέταλλα, που προκύπτουν ως ρύποι από την ανάφλεξη καυσίμων, είναι τα: Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn και V. π.χ. από την καύση βενζίνης, που περιέχει πρόσθετα μολύβδου παράγονται σωματίδια μολύβδου. Η καύση κάρβουνου παράγει U και Cr. Το αργό πετρέλαιο περιέχει σημαντικά ποσά V.
- **Ηλεκτρονικά**: Πολλά βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Μέταλλα απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή αυτών των υλικών και από την απόρριψή τους ως απόβλητα μετά τη χρήση τους [Μουργελά, 2018]

Σημαντικές πηγές μετάλλων τόσο σε στάδια παραγωγής, όσο και σε στάδια απόρριψης είναι ακόμα [Δασενάκης, 2015]:

- ✓ μπαταρίες (Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg, Pm)
- ✓ χρώματα (Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, I, Ti)

- ✓ καταλύτες (Pt, Ni)
- ✓ σταθεροποιητικά πολυμερών (Cd, Zn, Pb)
- ✓ οδοντιατρικά κράματα (Ag, Sn, Hg, Cu, Zn)
- ✓ φάρμακα και φαρμακευτικά παρασκευάσματα (As, Bi, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt)
- ✓ προσθετικά σε καύσιμα και λιπαντικά (Se, Te, Pb, Mo, Li)

Από τα πιο επικίνδυνα και τοξικά βαρέα μέταλλα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον θεωρούνται τα: Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Μόλυβδος (Pb), Νικέλιο (Ni), Υδράργυρος (Hg), Μαγγάνιο (Mn). Τοξικά και βαρέα μέταλλα θεωρούνται λόγω του ότι δεν βιοδιασπώνται και έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς.

Τα βαρέα μέταλλα λόγω της ιδιότητάς τους να συσσωρεύονται στους οργανισμούς, καθίστανται ικανά να αφομοιώνονται από αυτούς, να αποθηκεύονται και να αυξάνονται σε συγκέντρωση κάθε φορά που εκτίθενται σε αυτά, καθώς κινούνται μέσω της τροφικής αλυσίδας [Μουργελά, 2018]. Οι τεχνολογίες και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα είναι οι εξής: εξουδετέρωση, στερεοποίηση, κροκίδωση, χημική κατακρήμνιση, διήθηση, αντίστροφη όσμωση, ηλεκτροαναπόθεση κ.α [Volesky, et al., 2006].

1.5.2 Νικέλιο (Ni)

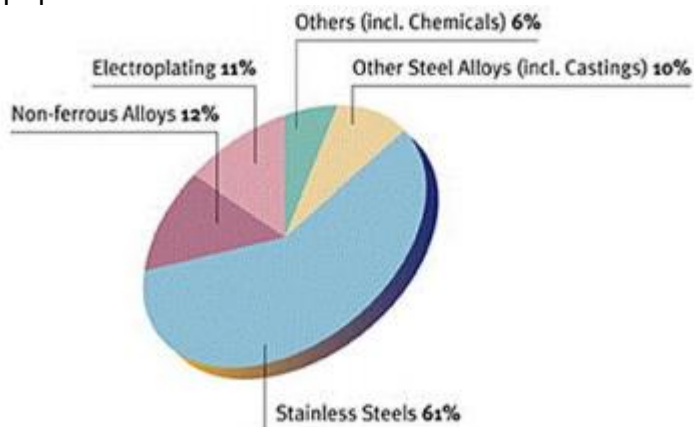
Είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τη Γη, καθώς αποτελεί το 10% του πυρήνα, αλλά είναι λιγότερο άφθονο στο φλοιό της. Απαντάται σε οξειδία και θειούχα ορυκτά. Η αποσάθρωση των θειούχων ορυκτών ελευθερώνει Ni^{+2} , που έχει παρόμοιο μέγεθος με το Mg^{+2} και το αντικαθιστά σε πυριτικά ορυκτά. Μεγάλες περιεκτικότητες υπάρχουν σε σερπεντινιωμένα εδάφη, που συναντώνται συχνά στον ελληνικό χώρο, όπου υπάρχουν εξορυκτικές δραστηριότητες. Συνήθως συναντάται σε μορφή κράματος και σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα. Το Ni χρησιμοποιείται πολύ στη μεταλλουργία σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα κράματα και στις επιμεταλλώσεις. Άλλες χρήσεις του Ni και των αλάτων αυτού είναι στην ηλεκτρόλυση, στην κατάλυση, στα νομίσματα αλλά και στη συγκόλληση [Μουργελά, 2018]. Συχνά υψηλές περιεκτικότητες Ni μπορεί να βρεθούν στο πετρέλαιο με πιθανή προέλευση το συνένζυμο F-430. Το Ni είναι αρκετά τοξικό και η έκθεση σε σκόνες με Ni έχει αναγνωριστεί ως πιθανή αιτία καρκίνου του πνεύμονα. Επίσης μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδες, ενώ υπολογίζεται, ότι το 2% του παγκοσμίου πληθυσμού είναι αλλεργικό σε αυτό το μέταλλο [Δασενάκης, 2015].

Πίνακας 2: Ιδιότητες Νικελίου

Ατομικός Αριθμός	28
Ατομική Μάζα	58.71 g/mol ¹
Ηλεκτροαρνητικότητα (Pauling)	1.8
Πυκνότητα	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 ¹
Ενέργεια 2 ^{ου} Ιονισμού	1753 kJ/mol ¹
Ενέργεια 3 ^{ου} Ιονισμού	3387 kJ/mol ¹
Πρότυπο Δυναμικό	-0.25 V
Ανακαλύφθηκε από	Alex Constedt 1751

Εφαρμογές – Χρήσεις νικελίου

Εκτός της χρήσης του ως καταλύτης σε μικροποσότητες, το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με τον χάλυβα και το σίδηρο για επαύξηση σκληρότητας. Η επινικελίωση διαφόρων υλικών επίσης αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα, καθώς ενδείκνυται για την προστασία από τη διάβρωση, κυρίως υλικών οικιακής χρήσης. Άλλες χρήσεις είναι η κατασκευή μπαταριών, χημικών οργάνων, αντικειμένων πολυτελείας, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων και μαγνητών.



Εικόνα 5: Χρήσεις Νικελίου

Σύμφωνα με την Εικόνα 5 το 61% του νικελίου χρησιμοποιείται στη παράγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, το υπόλοιπο 39% χρησιμοποιείται στη παράγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων χάλυβα, ελασμάτων και για λοιπές χρήσεις.

Πηγές νικελίου

Κατ' αρχήν το Ni απαντάται ως μεταλλικό μαζί με τον Fe στους μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου, ενδιαφέρον έχουν ο μίλλερίνης NiS, το αρσενικούχο νικέλιο NiAs (νικελίνης), το αντιμονονικέλιο NiSb, ο αρσενονικελοπυρίτης (Ni,Fe)AsS, ο αντιμονονικελοπυρίτης NiSbS, ο χλοανθίτης (Ni,Co,Fe)As₂ κ.ά. Κυριότερες πηγές του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, το ένυδρο 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 με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος όπου απαντάται το νικέλιο. Ωστόσο 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.

Μικρές ποσότητες νικελίου περιέχουν και τα τρόφιμα. Η σοκολάτα και τα λίπη περιέχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου. Το νικέλιο αυξάνεται ραγδαία στον οργανισμό του ανθρώπου, όταν ο άνθρωπος καταναλώνει λαχανικά, τα οποία προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές. Τέλος, το νικέλιο μπορεί να βρεθεί και στα απορρυπαντικά.

Αξίζει να σημειωθεί, πως το νικέλιο είναι ένα ιδιαίτερα θανατηφόρο τοξικό μέταλλο, αλλά σε μικροποσότητες είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς. Η χρόνια ή η μεγάλη έκθεση σε αυτό μπορεί να έχει τοξικές επιδράσεις στο δέρμα, τη μύτη, τους οφθαλμούς, το ήπαρ και τους νεφρούς [Μουργελά, 2018].

1.5.3 Αρσενικό (As)

Το αρσενικό είναι φυσικό συστατικό του φλοιού της γης σε περιεκτικότητα περίπου 5 γραμμαρίων ανά τόνο. Το μεγαλύτερο μέρος του είναι ενωμένο με διάφορα ορυκτά, πάνω από 150 κυρίως θειούχα, αρσενικούχα ή προσμίξεις και των δύο προηγούμενων. Το αρσενικό μπορεί να βρεθεί στο φυσικό περιβάλλον σε διάφορες μορφές, στα ύδατα όμως βρίσκεται κυρίως ως τρισθενές (As(III)) ή πεντασθενές (As(V)) αρσενικό.

Πίνακας 3: Ιδιότητες Αρσενικού

Ατομικός Αριθμός	33
Ατομική Μάζα	74.9 g/mol ⁻¹
Σημείο Τήξεως	817°C
Σημείο Βρασμού	617 °C
Πυκνότητα	5,72 g/cm ³

Στο υπόγειο νερό εμφανίζεται ως: πεντασθενές αρσενικό (που καλείται επίσης ως As[V] (+5), αρσενικό άλας) και τρισθενές αρσενικό (που καλείται επίσης όπως και As[III] (+3), arsenite). Στο φυσικό υπόγειο νερό, το αρσενικό μπορεί να υπάρξει ως τρισθενές, πεντασθενές ή σε συνδυασμό και των δύο. Αν και οι δύο μορφές αρσενικού είναι ενδεχομένως επιβλαβείς στην ανθρώπινη υγεία, το τρισθενές αρσενικό θεωρείται επιβλαβέστερο από το πεντασθενές. Το τρισθενές αρσενικό είναι γενικά δυσκολότερο να αφαιρεθεί από το πόσιμο νερό απ' ό,τι το πεντασθενές. Το τρισθενές μπορεί να μετατραπεί σε πεντασθενές με την παρουσία ενός αποτελεσματικού οξειδωτικού, όπως το ελεύθερο χλώριο [Ζήκου, 2007]

Εφαρμογές – Χρήσεις αρσενικού

Η κύρια χρήση του μεταλλικού (δηλαδή του στοιχειακού) αρσενικού είναι η ενίσχυση κραμάτων του χαλκού και ιδιαίτερα του μόλυβδου (για παράδειγμα στις μπαταρίες αυτοκινήτων). Το αρσενικό είναι μια συνηθισμένη πρόσμιξη σε ημιαγωγικές ηλεκτρονικές συσκευές, η οπτοηλεκτρονική ένωση αρσενιούχο γάλλιο (GaAs) είναι ο πιο συνηθισμένος σε χρήση ημιαγωγός, μετά από το πυρίτιο με προσμίξεις. Το ίδιο το αρσενικό και οι ενώσεις του, ιδιαίτερα το τριοξείδιο του αρσενικού (As₂O₃), χρησιμοποιούνται για την παραγωγή παρασιτοκτόνων, προϊόντων συντήρησης ξύλου, ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων [Wolf et al., 2005].

Πηγές Αρσενικού

- **Φυσικές πηγές**

Το αρσενικό είναι ένα φυσικά εμφανιζόμενο στοιχείο που βρίσκεται στο περιβάλλον σε κάποια αφθονία στο φλοιό της γης και σε μικρές ποσότητες σε πετρώματα και στο έδαφος. Είναι παρόν σε πολλά διαφορετικά μεταλλεύματα.

Πετρώματα- Έδαφος Όλοι τα πετρώματα περιέχουν κάποιο αρσενικό, χαρακτηριστικά 1-5 ppm. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται σε μερικού και ιζηματώδεις βράχους.

Η παρουσία του αρσενικού στο φυσικό υπόγειο νερό οφείλεται συνήθως στο μετάλλευμα αρσενοπυρίτη, το οποίο συνδέεται με τους ιζηματώδεις βράχους και τους παλιούς ηφαιστειακούς βράχους. Το αρσενικό στους σχιστόλιθους προσροφάται γενικά από τα μεταλλεύματα αργίλου, ενώ το αρσενικό που συνδέεται με τους θαλάσσιους σχιστόλιθους (τους αργίλους) είναι παρόν στον πυρίτη. Μεταλλεύματα αργίλου, μικρές ποσότητες σιδήρου και μαγγανίου, τα οποία εμφανίζονται κανονικά ως επίστρωμα, προσροφούν τα ιχνοστοιχεία όπως το αρσενικό. Ένα χημικά μειωμένο περιβάλλον μπορεί να διαλύσει τα οξείδια σιδήρου και να απελευθερώσει το αρσενικό. Επειδή το αρσενικό είναι παρόν στα μεταλλεύματα χαλκού και μολύβδου, μπορεί να απελευθερωθούν αερομεταφερόμενες ενώσεις αρσενικού που τελικά εγκαθίστανται στο έδαφος και διαλύονται από τη βροχή ρυπαίνοντας το χώμα και τα υπόγεια νερά. Η φύση μεταφέρει το αρσενικό από μέρος σε μέρος μέσω της διάβρωσης του βράχου που περιέχει αρσενικό και μέσω των υπόγειων διαδικασιών που εξαρτώνται από τη χημεία και τη σύνθεση των χωμάτων και του βράχου. Καθώς το νερό περνά μέσω των σχηματισμών εδάφους και πετρωμάτων διαλύει πολλές ενώσεις και μεταλλεύματα συμπεριλαμβανομένου και του αρσενικού. Το αποτέλεσμα είναι ότι ποσότητες αρσενικού είναι παρόν σε μερικές πηγές ύδατος. Η πιο κοινή αιτία των συγκεντρώσεων αρσενικού στο υπόγειο νερό είναι η απελευθέρωση του αρσενικού από τα οξείδια σιδήρου.

Η **ηφαιστειακή δραστηριότητα** μπορεί να αποδεσμεύσει μεγάλα ποσά αρσενικού με τη διασκόρπιση της ηφαιστειακής τέφρας από τον αέρα στο έδαφος. Ο οργανικός άνθρακας είναι επίσης διαδεδομένος, ως τύρφη και άνθρακας. Τα μικρόβια στο έδαφος και στο ίζημα απελευθερώνουν τις ουσίες που περιέχουν το αρσενικό στην ατμόσφαιρα. Αυτές μετατρέπονται έπειτα σε άλλες ενώσεις αρσενικού που εγκαθίστανται πάλι το έδαφος. Το αρσενικό βρίσκεται στο ηφαιστειακό γυαλί, στους ηφαιστειακούς βράχους, ως ενδιάμεση σύνθεση. Κατά συνέπεια, το αρσενικό που συνδέεται αρχικά με τέτοιο ηφαιστειακό γυαλί είτε θα έχει συνδεθεί με άργιλο και μεταλλικά οξείδια, είτε θα έχει απελευθερωθεί και στη συνέχεια προσροφόμενος θα ξεπλυθεί από το υδροφόρο στρώμα. Τουλάχιστον, η προφανής σχέση μεταξύ των ενώσεων βράχου που περιέχουν οι ηφαιστειακοί βράχοι και το περιστατικό των υψηλών συγκεντρώσεων του αρσενικού στο υπόγειο νερό με την πάροδο του χρόνου θα έχουν προέλθει από το ηφαιστειακό γυαλί.

- **Ανθρωπογενείς πηγές**

Το αρσενικό μπορεί να εισαχθεί στο νερό από την ατμοσφαιρική απόθεση των μορίων αρσενικού σε σκόνη ή διαλυμένο από τη βροχή και το χιόνι. Αυτά τα μόρια αρσενικού μπορούν να εισαχθούν στο περιβάλλον μέσω της καύσης των ορυκτών καυσίμων (ειδικά άνθρακα), της παραγωγής μετάλλων (όπως η μεταλλουργία χρυσού και βάσεων), της γεωργικής χρήσης (στα φυτοφάρμακα και τις πρόσθετες ουσίες τροφών) ή με την καύση αποβλήτων.

Καύση ορυκτών καυσίμων και αποβλήτων: Η ατμοσφαιρική ρύπανση από το αρσενικό μπορεί να εμφανιστεί με την καύση των φυτειών βαμβακιού που ψεκάζονται με το αρσενικό. Όταν ο άνθρακας καίγεται, μπορεί να διαμορφώσει πλούσια τέφρα αρσενικού. Επίσης από τα ορυχεία του άνθρακα με αποτέλεσμα τα επίπεδα αρσενικού στο νερό να αυξηθούν.

Παραγωγή μετάλλων: Οι άνθρωποι έχουν δημιουργήσει πηγές αρσενικού από την τήξη των μεταλλευμάτων για να εξαγάγουν το χαλκό, το ασήμι ή το χρυσό. Το αρσενικό μπόρεσε να συλλεχθεί, με καθαρή μορφή, από το εσωτερικό των καπνοδόχων χυτών. Η τήξη, που είναι καθαρισμός μετάλλων στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να αποδεσμεύσει ένα μεγάλο ποσό αρσενικού στην ατμόσφαιρα. Οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με κάρβουνο συμβάλλουν στην παρουσία αρσενικού στον αέρα, στο νερό και στο χώμα. Στα μεταλλουργεία τα ανασκαμμένα πετρώματα που δεν περιέχει τις χρήσιμες ποσότητες των μετάλλων αφήνεται στον αέρα και έτσι μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο με ή χωρίς τη βοήθεια των βακτηριδίων, απελευθερώνοντας τα μέταλλα και το αρσενικό (συχνά σε όξινο pH) στο νερό.

Γεωργική χρήση: Τα γεωργικά φυτοφάρμακα, τα λιπάσματα, τα ζιζανιοκτόνα αρσενικού και τα ζωικά απόβλητα είναι γεωργικές πηγές ρύπανσης υπόγειου νερού. Τα μέσα της γεωργικής ρύπανσης είναι ποικίλα και πολυάριθμα, μερικά παραδείγματα είναι:

- Η έκχυση των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων.
- Η απορροή από τη φόρτωση και την πλύση των ψεκαστήρων φυτοφαρμάκων ή άλλου εξοπλισμού εφαρμογής
- Η χρήση των χημικών ουσιών σε μικρές αποστάσεις από ένα φρεάτιο.
- Το γεωργικό έδαφος που στερείται την ικανοποιητική αποξήρανση θεωρείται από πολλούς αγρότες χαμένο εισοδηματικό έδαφος. Έτσι μπορούν να εγκαταστήσουν αγωγούς ή φρεάτια αποξηράνσεων για να καταστήσουν το έδαφος παραγωγικότερο. Η αποξήρανση χρησιμεύει ως ένας άμεσος αγωγός στο υπόγειο νερό για τα γεωργικά απόβλητα που πλένονται με την απορροή.
- Η αποθήκευση των γεωργικών χημικών ουσιών κοντά στους αγωγούς στο υπόγειο νερό, όπως τα ανοικτά και εγκαταλεημένα φρεάτια
- Η χρήση των λιπασμάτων, ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων με κακό τρόπο θα μπορούσαν να εισάγουν αυτούς τους ρυπαντικούς παράγοντες στο υπόγειο νερό.

Βιομηχανικά απόβλητα: Το αρσενικό μπορεί επίσης να εισαχθεί στο νερό μέσω της απόρριψης των βιομηχανικών αποβλήτων. Τα απόβλητα που περιέχουν αρσενικό παράγονται από τις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν το αρσενικό. Το αρσενικό και οι ενώσεις του χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες στα συντηρητικά ξύλου, στα χρώματα, στις χρωστικές ουσίες, στα μέταλλα, στα φάρμακα, στα σαπούνια, στους

ημιαγωγούς υπολογιστών, στα κεραμικά, στο πετρέλαιο, στα εντομοκτόνα, στα φυτοφάρμακα, στα λιπάσματα, στην παραγωγή χαρτιού, στην κατασκευή γυαλιού και στην κατασκευή τσιμέντου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Δείγματα και Υλικά

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη βιομαζών, τα οποία ήταν φλοιοί ρυζιού και λυματολάσπη. Το δείγμα της λυματολάσπης ελήφθη από την Ψυττάλεια, κέντρο επεξεργασίας λυμάτων του Νομού Αττικής, στο οποίο λαμβάνει χώρα δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων με τη μέθοδο ενεργού ιλύος, ενώ η λυματολάσπη επεξεργάζεται με αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση. Το δείγμα των φλοιών ρυζιού προήρθε από Βιομηχανία Ρυζιού στην περιοχή της Θεσσαλονίκης.

2.2 Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

2.2.1 Τροποποίηση δειγμάτων

Πριν την πυρόλυση των βιομαζών της λυματολάσπης και των φλοιών ρυζιού έγινε τροποποίηση των δειγμάτων με διάλυμα KMnO_4 0,1 M. Ζυγίστηκαν 40g βιομάζας και αφού προστέθηκαν 200 mL KMnO_4 διαλύματος αναδεύτηκαν για 1 ώρα στο μαγνητικό αναδευτήρα σε 300 rpm και έπειτα μπήκαν για άλλη 1 ώρα στο Ultra Sonicator, έτσι ώστε να διαπέρασει το αντιδραστήριο και τα πιο λεπτά σωματίδια βιομάζας. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για τα 4 δείγματα, 2 από κάθε είδος βιομάζας. Οι τροποποιημένες βιομάζες τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης στους 80°C για 24 ώρες. Η ξήρανση αυτή ήταν απαραίτητη για να απομακρυνθεί μόνο η υγρασία και όχι η πτητική ύλη. Έπειτα οι ξηραμένες τροποποιημένες βιομάζες αλέστηκαν προκειμένου να δημιουργηθούν ομοιόμορφες σκόνες και αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

2.2.2 Πυρόλυση δειγμάτων

Η πυρόλυση των βιομαζών και των τροποποιημένων δειγμάτων 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 που μελετήθηκαν ήταν 400°C και 600°C τόσο για τις δύο βιομάζες, όσο και για τα δύο τροποποιημένα δείγματα, με αποτέλεσμα να προκύψουν δύο είδη βιοεξανθρακώματος (biochar) για την κάθε μία βιομάζα και για την κάθε τροποποιημένη βιομάζα αντίστοιχα. Προκειμένου να επικρατούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης υπήρχε διαρκής απουσία αζώτου (N_2) της τάξης των 200 L/h. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε στους $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Ο χρόνος παραμονής που εξετάστηκε, δηλαδή το χρονικό διάστημα που τα δείγματα παρέμειναν στον κλίβανο πυρόλυσης αφότου επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία, ήταν 60min. Έπειτα από τη διέλευση, του επιθυμητού χρόνου παραμονής, τα βιοεξανθρακώματα αφαιρούνταν από τον 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:

Πίνακας 4: Κωδικοποίηση δειγμάτων βιομαζών και βιοεξανθρακώματος

Είδος Δείγματος	Κωδικός Δείγματος
Βιομάζες	
Λυματολάσπη	SS
Φλοιοί Ρυζιού	RH
Βιοεξανθρακώματα	
Λυματολάσπη, 400 °C	SS_400°C
Λυματολάσπη, 600 °C	SS_600°C
Φλοιοί Ρυζιού, 400 °C	RH_400°C
Φλοιοί Ρυζιού, 600 °C	RH_600°C
Τροποποιημένη Λυματολάσπη, 400 °C	MSS_400°C
Τροποποιημένη Λυματολάσπη, 600 °C	MSS_600°C
Τροποποιημένοι Φλοιοί Ρυζιού, 400 °C	MRH_400°C
Τροποποιημένοι Φλοιοί Ρυζιού, 600 °C	MRH_600°C

Μετά την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων έλαβε χώρα χαρακτηρισμός τους ως προς την υγρασία, την τέφρα, τα πτητικά στερεά το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το σημείο μηδενικού φορτίου, τη φαινόμενη πυκνότητα και τη στοιχειακή τους σύνθεση.

2.3 Εκτέλεση πειραμάτων

Για τη μελέτη της προσρόφησης, με βάση τον χαρακτηρισμό βιοεξανθρακωμάτων (κυρίως τη στοιχειακή ανάλυση) και την απόδοση της πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν όλα τα βιοεξανθρακώματα και στις δύο θερμοκρασίες (400°C, 600°C). Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν δύο φορές για λόγους επαναληψιμότητας.

2.3.1 Πειράματα προσρόφησης Ni⁺², As⁺⁵

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.

Για όλα τα πειράματα του Ni⁺² παρασκευαζόταν διάλυμα Ni²⁺ 200 μg/L, με αραιώση του stock διαλύματος με απιονισμένο νερό. Έπειτα 100 mL αυτού προσθέτονταν σε κωνική φιάλη, στην οποία είχαν προζυγιστεί 0.5 g (5 g/L) βιοεξανθρακώματος. Η φιάλη τοποθετούταν προς ανάδευση σε τράπεζα ανάδευσης στα 150 rpm και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Τα χρονικά διαστήματα που δοκιμάστηκαν ήταν 10 min, 20 min, 40 min, 1,5 h, 3 h, 8 h, 24 h. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου, καταγραφόταν η τιμή pH και ακολουθούσε διήθηση με φίλτρα σύριγγας (0.45 μm) και το διήθημα αποθηκευόταν οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του σε Ni²⁺. Η οξίνιση πραγματοποιούνταν με χρήση πυκνού HNO₃ έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις. Η ποσότητα του Ni²⁺ που προσροφήθηκε από τα βιοεξανθρακώματα, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του Ni²⁺ στην υγρή φάση.

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία και για τον προσδιορισμό του As^{5+} . Παρασκευάστηκε διάλυμα 200 $\mu g/L$ με αραιώση stock διαλύματος με απιονισμένο νερό. Έπειτα 25 mL αυτού του διαλύματος προσθέτονταν σε κωνική φιάλη στην οποία είχαν προζυγιστεί 0.125g (1.25g/L) βιοεξανθρακώματος. Η φιάλη τοποθετούταν προς ανάδευση σε τράπεζα ανάδευσης στα 150 rpm και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Τα χρονικά διαστήματα που δοκιμάστηκαν ήταν 10 min, 20 min, 40 min, 1,5h, 3h, 8h. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου, καταγραφόταν η τιμή pH και ακολουθούσε διήθηση με φίλτρα σύριγγας (0.45 μm) και το διήθημα αποθηκευόταν οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του σε As. 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 As^{5+} που προσροφήθηκε από τα βιοεξανθρακώματα, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του As^{5+} στην υγρή φάση.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.4.1. Χαρακτηρισμός Βιομαζών και Βιοεξανθρακωμάτων

Για να είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός της λυματολάσπης και των φλοιών ρυζιού πραγματοποιήθηκε ξήρανση με σκοπό να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία.

2.4.1.1. 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:

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

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

2.4.1.3. Υπολογισμός Τέφρας (Ash)

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε στα ήδη ξηραμένα δείγματα βιομαζών. Προζυγισμένα δείγματα των δύο 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 :

$$\text{Τέφρα (Ash)} = \text{Μάζα(Έναπομείναντος δείγματος + Κάψας)} - \text{Μάζα Κάψας}$$

Το ποσοστό της περιεχόμενης στα δείγματα τέφρας :

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

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

2.4.1.4. Υπολογισμός Πτητικών Στερεών (Volatile Solids)

Το ποσοστό των πτητικών στερεών επί ξηρού υπολογίζεται ως εξής:

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

2.4.1.5. 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 υγρού 1/20 (g/mL) και ύστερα από ανάδευση του μίγματος για 90 λεπτά στις 60 rpm.

2.4.1.6. Προσδιορισμός Αγωγιμότητας (electrical conductivity)

Ο προσδιορισμός έγινε με τη χρήση συσκευής μέτρησης αγωγιμότητας 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 1/20 (g/mL) και ύστερα από ανάδευση του μείγματος για 90 λεπτά στις 60rpm.

2.4.1.7. Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων και των βιομαζών επί ξηρού πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών Αποβλήτων και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής 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 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.

2.4.1.8. 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 επιφάνεια διπλοστοιβάδας. Είναι μια 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 change pH_{pzc}), πάνω από το οποίο η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη και μπορεί να έλκει κατιόντα, ενώ σε pH μικρότερο από 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 0,005 M 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, 0,12g biochar και 40ml του εκάστοτε ρυθμισμένου διαλύματος προστίθενται σε γυάλινα φιαλίδια και αναδεύονται στα 150rpm για 24 ώρες. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετريέται ξανά το pH σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάζεται το διάγραμμα του τελικού pH_{final} συνάρτηση του τελικού $pH_{initial}$. Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία $pH_{final} = pH_{initial}$ αποτελεί σημείο μηδενικού φορτίου.

2.4.1.9. Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στα στερεά υλικά

Ζυγίζονται 0.2 g biochar ή βιομάζας, στα οποία προστίθενται 9 mL πυκνού HNO_3 . Το μίγμα αναδεύεται για 3 μέρες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα αραιώνεται ως τα 45 mL 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.

2.4.2. Προσδιορισμός Ni^{2+} και As^{5+} στα δείγματα

Η συγκέντρωση του Ni^{2+} και As^{5+} στα οξιτισμένα δείγματα από όλα τα πειράματα της προσρόφησης μετρήθηκε με σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICPMS) 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+} και του As^{5+} κάθε δείγματος προέκυψε από τον μέσο όρο των μετρήσεων.

2.4.3. Μελέτη κινητικών μοντέλων στα πειράματα προσρόφησης

Προκειμένου να ερμηνευτούν οι πειραματικές μετρήσεις πιο αποτελεσματικά, προσομοιώθηκε η συμπεριφορά που εμφανίζει κάθε ένα από τα υπό μελέτη δείγματα σε δύο κινητικά μοντέλα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα μοντέλα ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης, τα οποία είναι και τα πιο ευρέως διαδεδομένα μοντέλα για τη μελέτη της κινητικής που ακολουθούν τα πειράματα προσρόφησης [Tseng et al., 2014].

Για κάθε μοντέλο υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης R^2 και για κάθε ουσία επιλέχτηκε το μοντέλο που εμφανίζει το μεγαλύτερο R^2 (μέγιστο $R^2=1$), δηλαδή αυτό το οποίο περιγράφει καλύτερα την κινητική της αντίδρασης. Οι παράμετροι της μοντελοποίησης υπολογίστηκαν με την βοήθεια του προγράμματος Systat, SigmaPlot 12®, όπου εφαρμόστηκε η στατιστική μέθοδος της μη γραμμικής παλινδρόμησης. Τέλος, έχοντας υπολογίσει όλες τις παραμέτρους, δημιουργήθηκαν διαγράμματα με τη βοήθεια του προγράμματος Microsoft, Excel 2007®, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες που προέκυψαν μέσω της στατιστικής ανάλυσης για καθένα από τα δύο μοντέλα, καθώς και η καμπύλη των πειραματικών μας δεδομένων, προκειμένου να διαπιστωθεί και γραφικά η καταλληλότητα των υπό μελέτη μοντέλων. Για την εφαρμογή και των δύο μοντέλων, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός της χωρητικότητας της προσρόφησης (q_t) για κάθε χρονική στιγμή, ο οποίος πραγματοποιείται με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

Όπου:

- C_0 : αρχική συγκέντρωση του ρύπου [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$].
- C_t : συγκέντρωση ουσίας την χρονική στιγμή t [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$].
- V : όγκος διαλύματος [L].
- m : μάζα προσροφητή [g].

2.4.3.1 Κινητική ψευδο-1ης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδο-1ης τάξης είναι:

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

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω γενική μορφή της εξίσωσης για συνθήκες $q_i = 0$, $t = 0$ και $q_t = q_i$, $t = t$, προκύπτει η βασική και συχνότερα εφαρμοζόμενη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης [Tseng et al., 2014]:

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

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί εύκολα να προσομοιωθεί με μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:

$$y = a \cdot (1 - e^{-b \cdot x})$$

Επιπλέον, λογαριθμώντας την μη γραμμική μορφή, προκύπτει η συχνότερα εφαρμοζόμενη γραμμική μορφή, ως εξής [Plazinski et al., 2009]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής:

$$y = y_0 - a \cdot x$$

Όπου:

- q_t : χωρητικότητα προσρόφησης [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- q_e : q στην κατάσταση ισορροπίας [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- t : χρόνος πειράματος [min].
- k_1 : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1ης τάξης [min^{-1}].

2.4.3.2 Κινητική ψευδο-2ης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδο-2ης τάξης είναι:

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

Η επικρατέστερη μη γραμμική μορφή εξίσωσης για την κινητική ψευδο-2ης τάξης περιγράφεται ως εξής [Tseng et al., 2014]:

$$q_t = (q_e^2 \cdot k_2 \cdot t) / (1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί εύκολα να προσομοιωθεί με μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:

$$y = (a \cdot x) / (b + x)$$

Όπου:

- q_t : χωρητικότητα προσρόφησης [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- q_e : q στην κατάσταση ισορροπίας [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- t : χρόνος πειράματος [min].

- k_2 : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1ης τάξης [min^{-1}].

Όσον αφορά την μη γραμμική μορφή της εξίσωσης της κινητικής ψευδο-2ης τάξης, οι El-Khaiary et al., 2010 παρουσίασαν τέσσερις εναλλακτικές γραμμικές μορφές της αρχικής εξίσωσης, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Γραμμικές μορφές εξίσωσης για την κινητική ψευδο-2ης τάξης

Type	Linearized form	Plot	Effects of linearization
Linear 1	$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_m^2} + \frac{1}{q_m}t$	t/q vs. t	<ul style="list-style-type: none"> - Reversal of relative weights of data points because of $1/q$ in the dependent variable - t in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation
Linear 2	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{kq_m^2}\right)\frac{1}{t}$	$1/q$ vs. $1/t$	<ul style="list-style-type: none"> - Reversal of relative weights of data points because of $1/q$ in dependent variable - Independent variable is $1/t$, leading to distortion of error distribution
Linear 3	$q = q_m - \left(\frac{1}{kq_m}\right)\frac{q}{t}$	q vs. q/t	<ul style="list-style-type: none"> - q in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation - The presence of q in the independent variable (q/t) introduces experimental error, violating a basic assumption in the method of least squares - $1/t$ in independent variable, leading to distortion of error distribution
Linear 4	$\frac{q}{t} = kq_m^2 - kq_mq$	q/t vs. q	<ul style="list-style-type: none"> - q in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation - The presence of q in the independent variable introduces experimental error, violating a basic assumption in the method of least squares

Με βάση τους ίδιους ερευνητές, η γραμμική εξίσωση που περιγράφει πιο αποτελεσματικά και με την μεγαλύτερη ακρίβεια την κινητική ψευδο-2ης τάξης είναι η εξίσωση Linear 1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Χαρακτηρισμός Βιοξενθρακωμάτων και Βιομαζών

Πίνακας 6: Φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο βιομαζών

Παράμετροι	SS	RH
Τέφρα (%)	32.71	18.37
Πτητικά Στερεά (%)	63.80	33.36
pH	7.10	5.91
Αγωγιμότητα (μS/cm)	2.18	0.79
C (%)	36.39	39.95
N (%)	12.41	8.62
H (%)	4.71	0.54
S (%)	BDL	BDL
O (%)	13.77	33.06

BDL: Below Detection Limit

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο βιομαζών που χρησιμοποιήθηκαν. Το υλικό με το μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας είναι η λυματολάσπη με 32,71%, ενώ αντίστοιχα έχει και το μεγαλύτερο ποσοστό σε Πτητικά Στερεά 63,80%. Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση, θα έλεγε κανείς ότι τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν και πολύ από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Για παράδειγμα, η Μουργελά (2018) αναφέρει περιεκτικότητα C στη λυματολάσπη 35,8%, H 11,9% και N 4,84%. Για τους φλοιούς ρυζιού ισχύει το ίδιο, καθώς ο Lu et al. (2008) αναφέρουν C 38,69%, H 5,40% και N 0,67%.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων

Παράμετροι	RH_400	RH_600	MRH_400	MRH_600	SS_400	SS_600	MSS_400	MSS_600
Απόδοση (%)	46,13	34,96	47,96	37,12	60,11	43,74	56,47	46,71
Τέφρα (%)	37,56	46,47	44,05	54,17	52,3	63,5	57,4	70,56
Πτητικά Στερεά (%)	62,44	53,53	55,27	45,83	47,7	36,5	42,6	29,44
pH ± 0.05	5,68	8,58	8,74	9,81	6,86	7,22	7,59	7,98
Αγωγιμότητα (mS/cm)± 0.05	128,7	131	512,3	612	441	167,6	666,3	553,7
C (%)	43,2	41,4	39,3	32,9	27,9	22,4	24,6	18,1
N (%)	0,67	1,12	0,4	0,3	3,95	2,9	3,3	2,2
H (%)	1,45	0,47	1,8	0,9	1,7	0,8	1,6	0,6
S (%)	0,1	0	0	0	1,13	0,7	1,5	1,4

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7, μπορεί να διαπιστώσει κανείς πως η απόδοση της πυρόλυσης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα απλά και στα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα. Το RH_400 έχει απόδοση 46,13%, ενώ το RH_600 34,96%. Αντίστοιχη μείωση απόδοσης έχουν και τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, αφού το MRH_400 έχει απόδοση 47,96% σε αντίθεση με απόδοση 37,12% του MRH_600. Στο ίδιο μοτίβο κινούνται και οι αποδόσεις των βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης. Είναι φανερό ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας το pH αυξάνεται, 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], αλλά ανεξάρτητα από την αύξηση της θερμοκρασίας τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα έχουν μεγαλύτερο pH από τα μη τροποποιημένα. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και με το pH_{zpc}, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και το pH_{zpc}, όμως ανεξάρτητα με την αύξηση της θερμοκρασίας τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα έχουν αυξημένο pH_{zpc}. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη παρουσιάζουν ουδέτερα με αλκαλικά pH και pH_{zpc}, ενώ το ίδιο ισχύει και για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού [Liu et al., 2014; Chia et al., 2015].

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 στον Πίνακα 7 υπάρχει μεγάλη

διαφορά στην τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ τροποποιημένων και μη βιοεξανθρακωμάτων, αφού τα τελευταία παρουσιάζουν μικρότερες τιμές, ανεξάρτητα από την αύξηση της θερμοκρασίας και το είδος βιομάζας. Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση, ο άνθρακας αποτελεί το σημαντικότερο στοιχείο που χαρακτηρίζει τα βιοεξανθρακώματα. Το RH_400 και RH_600 έχουν σημειώσει τα μεγαλύτερα ποσοστά σε περιεκτικότητα άνθρακα, 43,2% και 41,4% αντίστοιχα. Τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού περιέχουν μικρότερα ποσοστά άνθρακα 39,3 % και 32,9% αντίστοιχα. Στα βιοεξανακώματα Λυματολάσπης παρατηρούμε μικρότερα ποσοστά άνθρακα από 27,9% - 18,1%. Σε όλα τα βιοεξανθρακώματα στους 600 °C σημειώνεται μείωση της περιεκτικότητας του άνθρακα. Το φαινόμενο αυτό 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 και ειδικότερα η παρουσία βαρέων μετάλλων, λειτουργούν παρεμποδιστικά στην ικανότητα αποθήκευσης του οργανικού άνθρακα στη δομή εξανθρακώματος, με αποτέλεσμα ο άνθρακας να απελευθερώνεται σε αέρια μορφή [Ρεγκούζας, 2017].

Πίνακας 8: Συγκέντρωση (mg/kg) μετάλλων των δύο βιομαζών και των βιοεξανθρακωμάτων τους.

Στοιχείο	RH_400	RH_600	MRH_400	MRH_600	SS_400	SS_600	MSS_400	MSS_600
B	6,6	5,3	4,3	3,1	10,6	0,3	7,5	8,7
Na	167,7	140,6	76,6	98,3	1079	32,9	802	1070,5
Mg	878,7	690,7	542	428,2	5150	131	3600	4072
Al	212,2	223,4	129	113	9113	303	6410	7655
Si	427,3	122,4	331	281,9	165	4,4	91,4	105
K	5633	4774	12385	9645	1151	41,6	5126	6520,6
Ca	3276	2874,4	824	585	61584	1804	44722	48815
Cr	1,8	5,4	1,0	1,0	263,6	5,4	215,3	195
Mn	420	358	27249	23859	131,4	3,9	10948	12813
Fe	144	164,4	97,2	100,5	5176	129	4084	4682
Co	0,1	0,1	BDL	BDL	2,0	0,0	1,5	1,7
Ni	0,9	3,5	0,7	1,0	39,5	2,2	31,9	31
Cu	17,6	60,0	54,8	24,1	276,1	0,9	216,0	242,7
Zn	97	69,5	48,0	37,8	738	13,8	604,0	624,8
As	0,2	0,1	0,2	0,1	2,2	0,0	2,0	1,9
Se	BDL	BDL	BDL	BDL	0,3	BDL	BDL	BDL
Mo	0,5	0,4	0,2	0,2	5,0	0,1	4,2	4,5
Cd	BDL	BDL	BDL	BDL	0,8	0,0	0,6	0,7
Hg	0,6	0,5	0,3	0,3	0,5	0,0	0,2	0,2
Pb	0,9	1,2	0,8	1,0	120,0	2,2	96,5	93,8

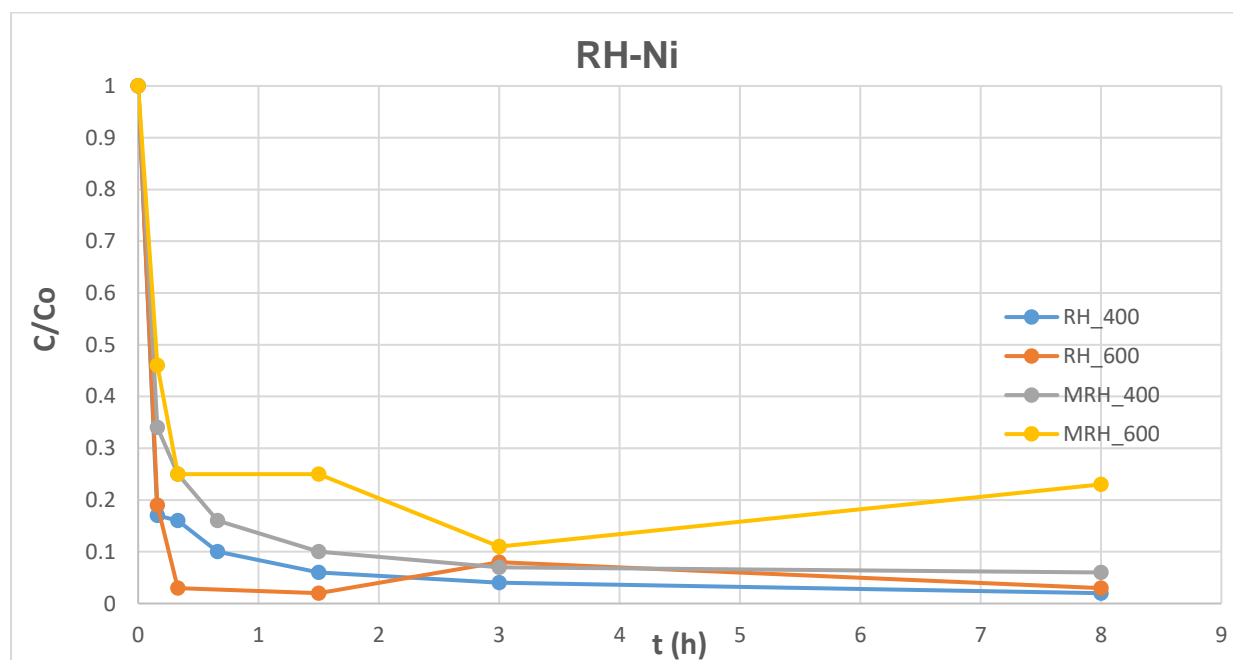
Πέρα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των υλικών προσδιορίστηκαν οι συγκέντρωσεις των μετάλλων των τριών βιομαζών και των βιοεξανθρακωμάτων τους. Σύμφωνα με τον Πίνακα 8 γίνεται εμφανές πως τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα και των δύο ειδών βιομαζών παρουσιάζουν μεγάλη συγκέντρωση Mn και K, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο, αφού έγινε

τροποποίηση αυτών με KMnO_4 . Ωστόσο αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις Ca περιέχονται στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και λυματολάσπης, ενώ μειώνονται στα αντίστοιχα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Εξίσου μεγάλες συγκεντρώσεις Fe εντοπίστηκαν στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία. 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]. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις Ni στα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού ήταν πολύ χαμηλές σε σχέση με αυτές της λυματολάσπης, ενώ από την άλλη το Cd εμφανίζεται κάτω από το ανιχνεύσιμο όριο στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης.

3.2 Κινητική Προσρόφησης

3.2.1 Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων (Ni^{2+} , As^{5+})

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με το λόγο της τελικής εναπομείνουσας συγκέντρωσης (μετά την προσρόφηση) προς την αρχική συγκέντρωση Ni^{2+} στο διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου (t (h)) για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού που παρήχθησαν σε θερμοκρασία πυρόλυσης 400°C και 600°C . Η χρησιμοποιούμενη δόση βιοεξανθρακώματος ήταν 5 g/L , ενώ η αρχική συγκέντρωση Ni^{2+} ήταν $183\text{ }\mu\text{g/L}$.

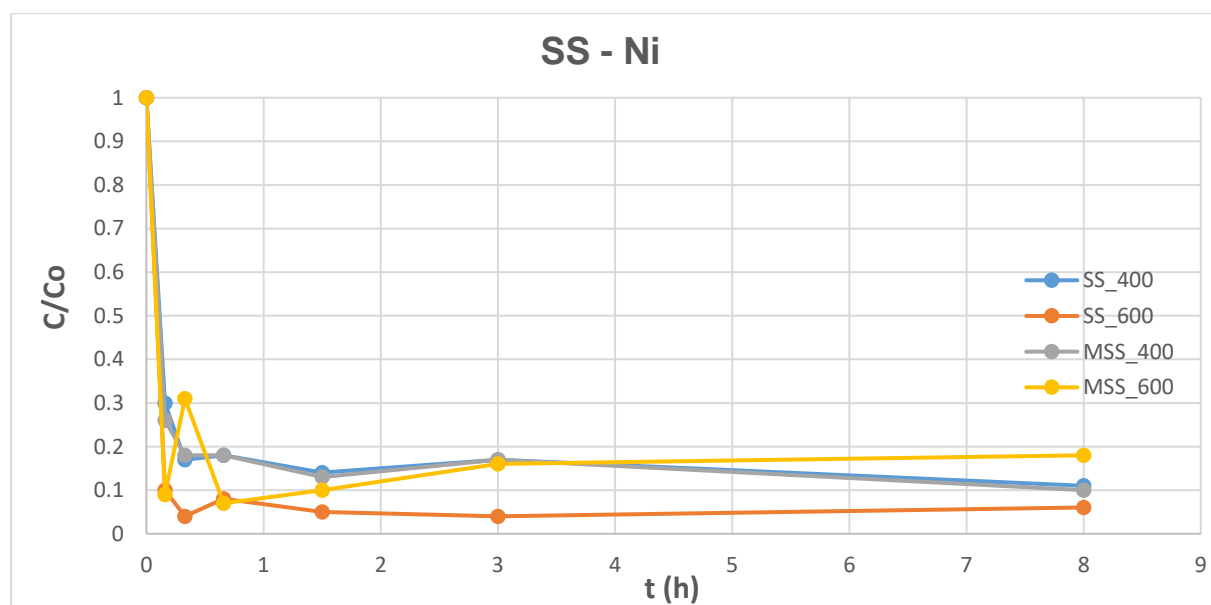


Σχήμα 1 : Επίδραση του χρόνου επαφής στη μείωση της συγκέντρωσης του Ni^{2+} για τα biochar ρυζιού (RH).

(αρχική συγκέντρωση (Co) Ni^{2+} : $183\text{ }\mu\text{g/L}$, δόση biochar: 5 g/L)

Στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Ni^{2+} συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Συγκεκριμένα παρατηρείται πως τα δύο από τα τέσσερα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού

έχουν πετύχει μεγάλες απομακρύνσεις και κατά συνέπεια θεωρούνται αποδοτικά. Αυτά είναι το RH_400 και το RH_600 με τιμές απομάκρυνσης που κυμαίνονται από 81% - 98%, ενώ τα αντίστοιχα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα MRH_400 και MRH_600 έχουν πετύχει απομακρύνσεις παρόμοιες με τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα. Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 1, η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει σχετικά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια προχωράει αργά λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, κάτι που δεν διαφέρει πολύ από τη διεθνή βιβλιογραφία, καθώς σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε biochar ξύλου αγριοκαρυδιάς τροποποιημένα με KMnO_4 παρατηρήθηκε γρήγορη αύξηση στις πρώτες ώρες και πολύ πιο αργή έπειτα από το σημείο ισορροπίας [Wang et al., 2015]. Η ισορροπία επέρχεται σχεδόν στη μισή ώρα (0,5 h) και για τα τέσσερα βιοεξανθρακώματα, καθώς από και έπειτα δεν παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις στις απομακρύνσεις.



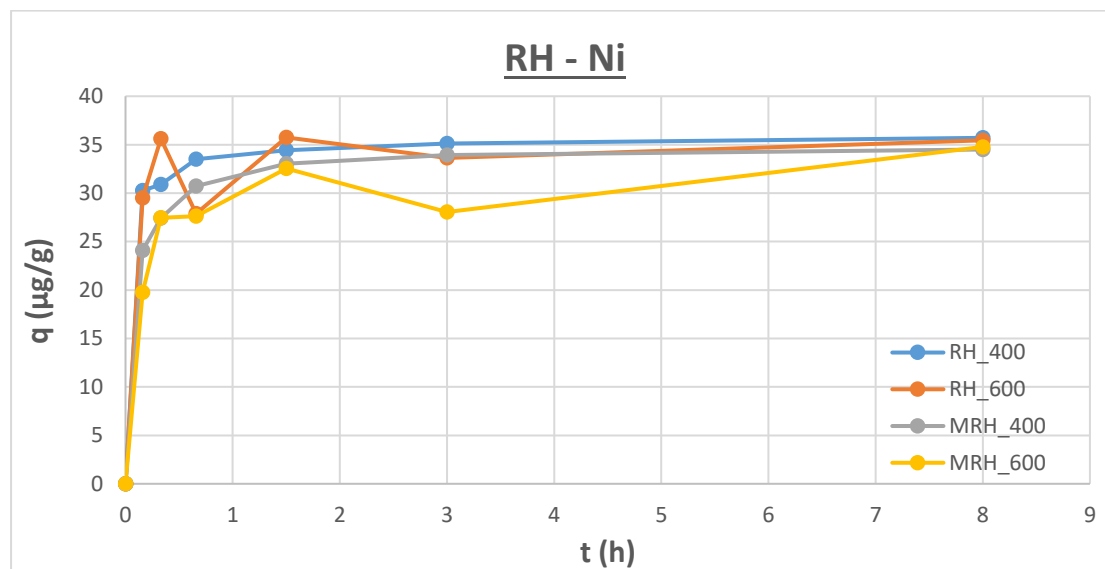
Σχήμα 2: Επίδραση του χρόνου επαφής στη μείωση της συγκέντρωσης του Ni^{2+} για τα biochar λυματολάσπης (SS).

(αρχική συγκέντρωση (C_0) Ni^{2+} : 183μg/L, δόση biochar: 5g/L)

Στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται επίσης οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Ni^{2+} συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα βιοεξανθρακώματα Λυματολάσπης. Παρατηρείται πως τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης, έχουν πετύχει μεγάλες απομακρύνσεις και κατά συνέπεια θεωρούνται και αυτά αποδοτικά. Συγκεκριμένα, το SS_400 έχει τιμές απομάκρυνσης που κυμαίνονται από 74% - 89%, ενώ το αντίστοιχο βιοεξανθράκωμα σε θερμοκρασία πυρόλυσης 600 °C παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερες τιμές απομάκρυνσης που κυμαίνονται από 90% - 94%. Στο ίδιο μοτίβο κινούνται και τα αντίστοιχα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης (MSS_400 MSS_600) με τιμές απομάκρυνσης από 84% - 90% και 82% - 93% αντίστοιχα. Σύμφωνα με το Σχήμα 2, η ισορροπία επέρχεται λίγο πριν από τη μισή ώρα, ενώ παρατηρείται σχεδόν πλήρη ταύτιση στις τιμές προσρόφησης και κατά συνέπεια στις απομακρύνσεις για τα RH_400 και το MRH_400. Άλλες έρευνες έχουν δείξει πως μη τροποποιημένα

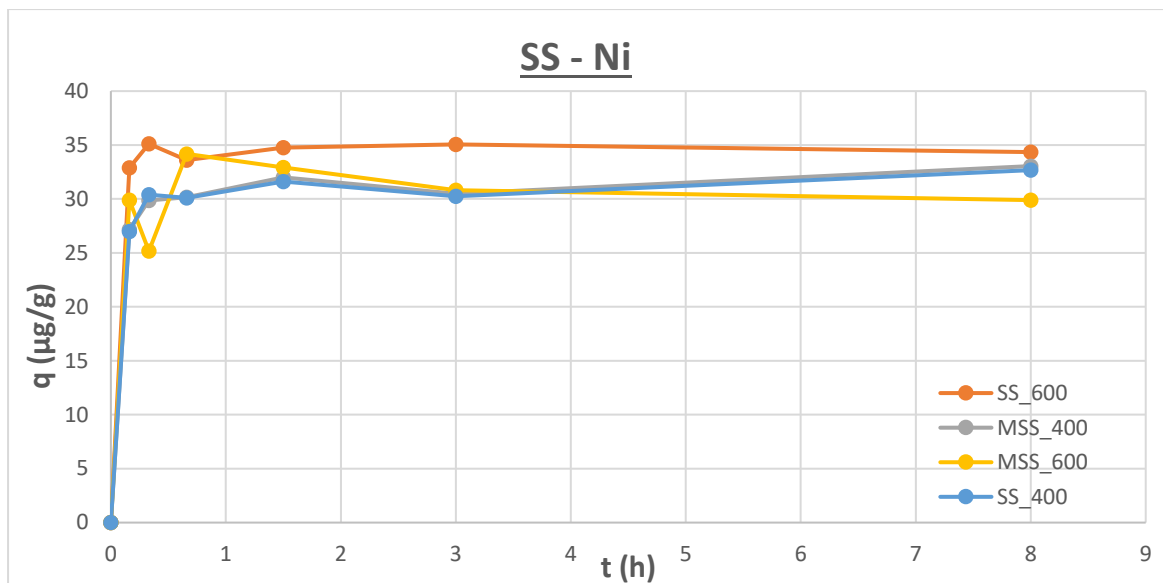
βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης έχουν πετύχει απομακρύνσεις της τάξης 74-99% με μέγιστη βέβαια απομάκρυνση να σημειώνεται στις 24h [Regkouzas et al., 2019].

Στο Σχήμα 3 παρατηρείται η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού στις δυο θερμοκρασίες πυρόλυσης



Σχήμα 3: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars ρυζιού (RH) στο Ni^{2+} .

Όπως φαίνεται λοιπόν, σε πολύ μικρό χρόνο η προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού αυξάνεται απότομα, ενώ ύστερα πολύ αργά. Η εικόνα αυτή δικαιολογείται από την ύπαρξη περισσότερων διαθέσιμων ενεργών θέσεων ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Παρατηρείται πως το RH_400 και το αντίστοιχο τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα MRH_400 δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά με το πέρασμα του χρόνου, όπως συμβαίνει και με το RH_600 και MRH_600. Το RH_600 βέβαια παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές q κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις απομακρύνσεις που υπάρχουν στον Πίνακα στο Παράρτημα Β. 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-Ashtouky, et al. 2008].

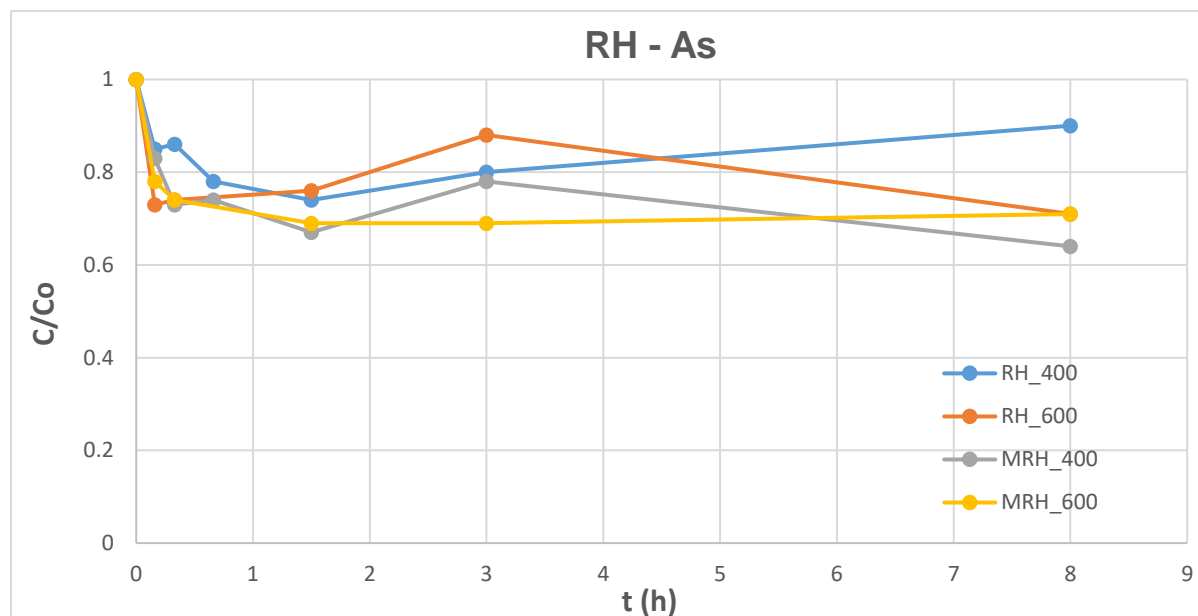


Σχήμα 4: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars λυματολάσσης (SS) στο Ni^{2+} .

Η προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων Λυματολάσσης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού (Σχήμα 3), δηλαδή στην αρχή αυξάνεται απότομα, ενώ ύστερα πολύ αργά. Όσον αφορά στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσσης μεταξύ του SS_400 και του MSS_400 υπάρχει πλήρης ταύτιση στις τιμές της προσροφητικής ικανότητας. Το SS_600 είναι το βιοεξανθράκωμα με τις μεγαλύτερες τιμές q κάτι που ήταν αναμενόμενο από τις απομακρύνσεις όπως φαίνεται στον αντίστοιχο Πίνακα στο Παράρτημα Β.

Ωστόσο να σημειωθεί εδώ πως και στα δύο Σχήματα 3 και 4 υπάρχουν κάποιες απότομες διακυμάνσεις στις τιμές και απέχουν από τις αναμενόμενες και για αυτό τα θεωρούμε πειραματικά σφάλματα (πχ. RH_600 στα 40', MSS_600 στα 20'). Τέλος αξίζει να αναφερθεί πως άλλες έρευνες έχουν δείξει πως τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από ξύλο αγριοκαρυδιάς είχαν μεγαλύτερη κατά 50% και πιο γρήγορη προσροφητική ικανότητα από τα μη τροποποιημένα [Wang et al., 2015], κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα δικά μας αποτελέσματα.

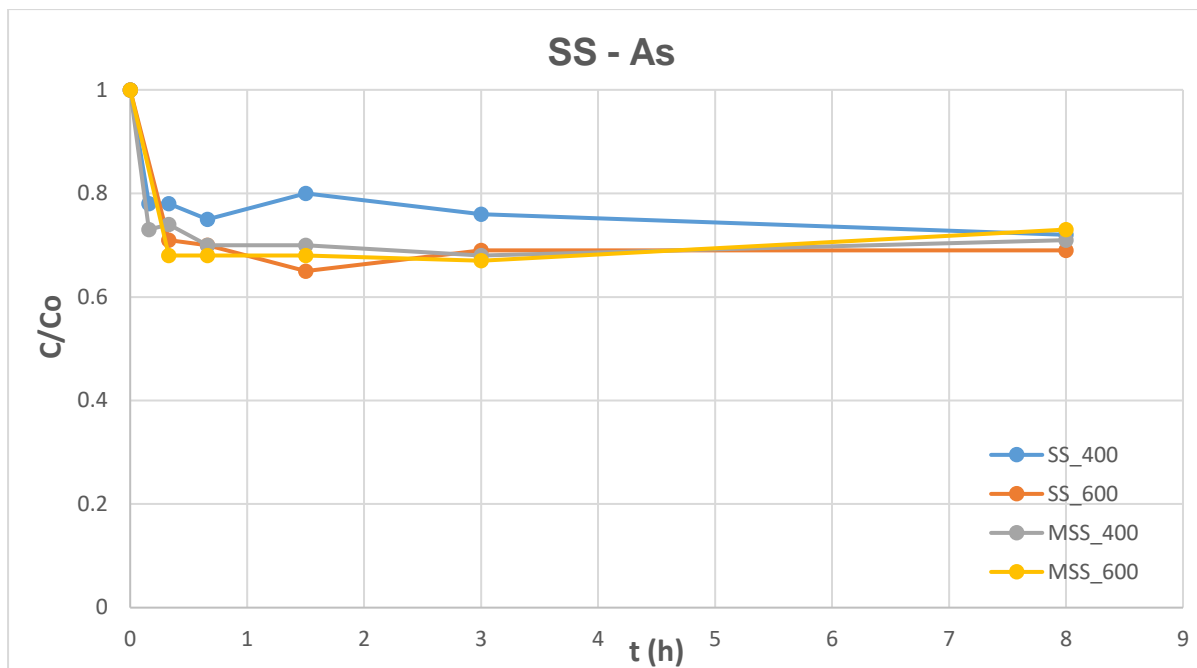
Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με το λόγο της τελικής εναπομείνουσας συγκέντρωσης (μετά την προσρόφηση) προς την αρχική συγκέντρωση As^{5+} στο διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου ($t(h)$) για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού, που παρήχθησαν σε θερμοκρασία πυρόλυσης 400°C και 600°C. Η χρησιμοποιούμενη δόση βιοεξανθρακώματος ήταν 0.125g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση As^{5+} ήταν 200 $\mu g/L$.



Σχήμα 5 : Επίδραση του χρόνου επαφής στη μείωση της συγκέντρωσης του As^{5+} για τα biochar ρυζιού (RH).

(αρχική συγκέντρωση (Co) As^{5+} : 200 $\mu g/L$, δόση biochar: 0.125g/L)

Στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του As^{5+} συναρτήσει του χρόνου επαφής. Παρατηρείται λοιπόν πως τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού δεν έχουν πετύχει μεγάλες απομακρύνσεις. Πιο συγκεκριμένα, το RH_400 έχει πετύχει απομακρύνσεις που κυμαίνονται από 10% - 25%, ενώ το RH_600 λίγο μεγαλύτερες από 12% - 29%. Στα αντίστοιχα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα παρατηρούμε απομακρύνσεις που φτάνουν έως 36% στο RH_400 και 31% στο RH_600. Επίσης, στο παραπάνω Σχήμα η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει σχετικά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια προχωράει αργά λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους. Η ισορροπία επέρχεται σχεδόν στη μισή ώρα (1,5 h) και για τα τέσσερα βιοεξανθρακώματα, καθώς από κει και έπειτα δεν παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις στις απομακρύνσεις.



Σχήμα 6: Επίδραση του χρόνου επαφής στη μείωση της συγκέντρωσης του As^{5+} για τα biochar λυματολάσπης (SS).

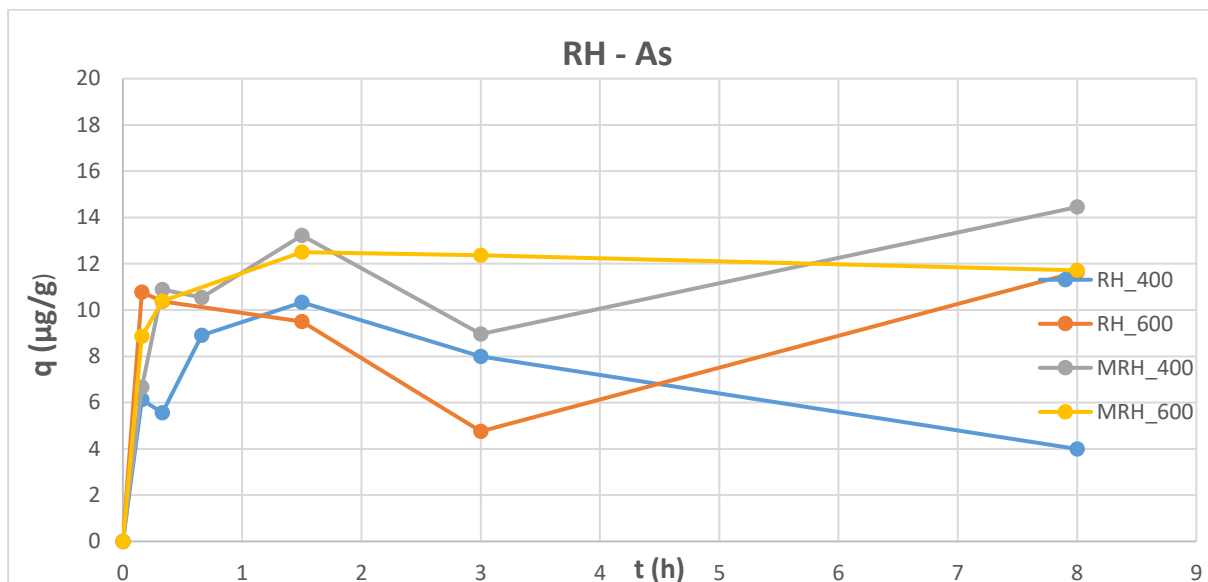
(αρχική συγκέντρωση (Co) As^{5+} : 200μg/L, δόση biochar: 0.125g/L)

Επίσης, σε αντίστοιχο Πίνακα στο Παράρτημα Β παρατηρούμε πως τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης δεν έχουν πετύχει μεγάλες απομακρύνσεις κατά συνέπεια να μην θεωρούνται αποδοτικά. Συγκεκριμένα, το SS_400 έχει τιμές απομάκρυνσης που κυμαίνονται από 20% - 28%, ενώ το αντίστοιχο βιοεξανθράκωμα σε θερμοκρασία πυρόλυσης 600°C παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερες τιμές απομάκρυνσης που κυμαίνονται από 29% - 35%. Περίπου στο ίδιο μοτίβο κινούνται και τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα και πιο συγκεκριμένα οι απομακρύνσεις που σημείωσε το SS_400 κυμαίνονται από 26% - 32%, ενώ το SS_600 από 27% - 33%. Τέλος παρατηρείται πως για το Σχήμα 6 η ισορροπία επέρχεται λίγο πριν την μισή ώρα και για τα τέσσερα βιοεξανθρακώματα καθώς από και έπειτα δεν παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις στις απομακρύνσεις. Σε άλλες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι τροποποιημένα με $KMnO_4$ βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης έχουν πετύχει απομακρύνσεις έως και 29% παρουσιάζοντας μια μικρή βελτίωση στη συμπεριφορά από τα μη τροποποιημένα της τάξης του 5% [Wang et al.,2015].

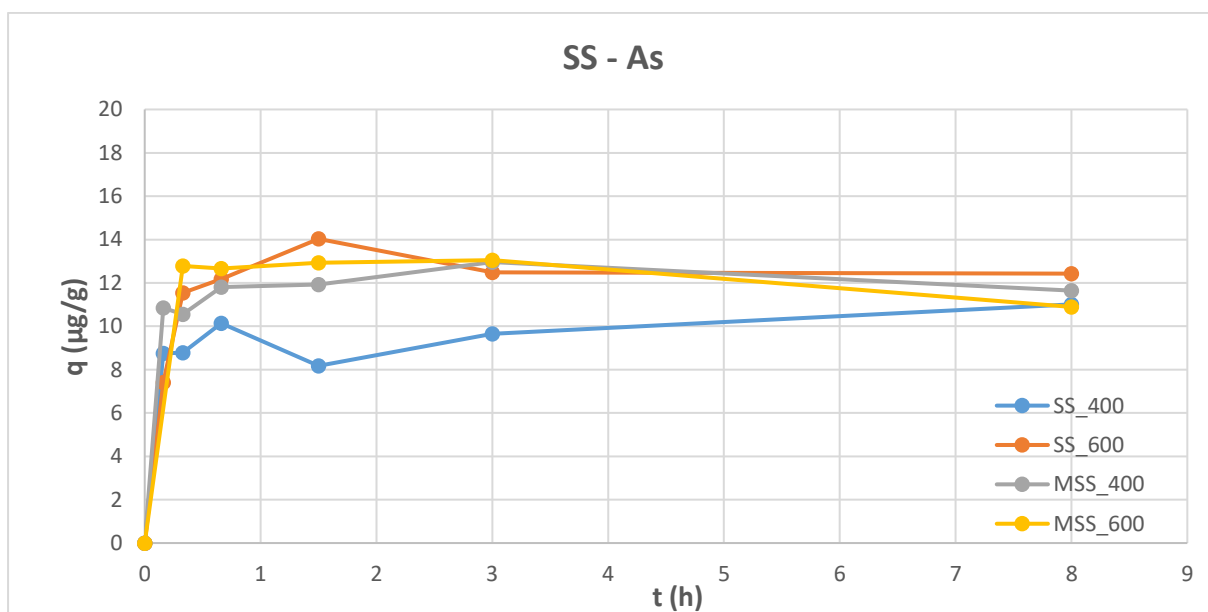
Στο Σχήμα 7 παρατηρείται η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού στις δυο θερμοκρασίες πυρόλυσης

Όπως φαίνεται λοιπόν παρακάτω από το Σχήμα 7, σε μικρό χρόνο η προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού αυξάνεται απότομα, ενώ ύστερα πολύ αργά. Η εικόνα αυτή δικαιολογείται από την ύπαρξη περισσότερων διαθέσιμων ενεργών θέσεων ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Μέγιστη προσροφητική ικανότητα φαίνεται να παρουσιάζει το MRH_400 και να ακολουθεί το MRH_600 ενώ μικρότερη τιμή έχει το RH_600.

Στο Σχήμα 8 παρατηρείται την επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων Λυματολάσπης στις δυο θερμοκρασίες πυρόλυσης.



Σχήμα 7: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars ρυζιού (RH) στο As^{5+} .



Σχήμα 8: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars λυματολάσπης (SS) στο As^{5+} .

Συγκεκριμένα από το Σχήμα 8 φαίνεται πως μέγιστη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζει το SS_600, ενώ λίγο χαμηλότερη το MSS_600 και το MSS_400. Μικρότερη τιμή προσροφητικής ικανότητας έχει το SS_400.

Ωστόσο και στα δύο Σχήματα 7 και 8 υπάρχουν κάποιες διακυμάνσεις στις τιμές, οι οποίες παραπέμπουν σε πειραματικά σφάλματα (πχ. RH_400 στις 8h, SS_400 στην 1,5h).

3.3. Κινητικά Μοντέλα

Πίνακας 9: Παράμετροι κινητικών μοντέλων για Ni^{2+} και As^{5+} .

Ψευδο-πρώτης τάξης				Ψευδο-δεύτερης τάξης			
Νικέλιο							
Προσροφητής	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	b
RH_400	0,988	34,17	12,568	0,997	35,27	0,900	0,032
MRH_400	0,983	32,88	7,161	0,998	34,61	0,381	0,076
RH_600	0,996	32,31	11,611	0,993	36,53	0,925	0,023
MRH_600	0,959	31,02	6,214	0,991	34,48	0,258	0,112
SS_400	0,994	31,12	12,530	0,995	31,85	1,189	0,026
MSS_400	0,996	31,27	12,364	0,998	32,57	0,939	0,033
SS_600	0,998	34,58	19,021	0,999	34,89	2,606	0,011
MSS_600	0,943	30,67	20,695	0,988	31,68	0,9125	0,035
Αρσενικό							
	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	b
RH_400	0,885	8,72	5,208	0,907	9,973	0,737	0,1361
MRH_400	0,865	12,00	5,514	0,979	14,36	0,433	0,161
RH_600	0,965	10,36	163713,9	0,975	10,633	94,049	0,001
MRH_600	0,991	12,08	7,546	0,993	12,444	1,2735	0,0631
SS_400	0,940	9,59	14,311	0,947	9,592	4,494	0,0232
MSS_400	0,977	11,84	14,291	0,988	12,64	2,168	0,0365
SS_600	0,985	12,84	6,684	0,983	13,053	2,011	0,0381
MSS_600	0,976	12,46	3874,238	0,999	13,018	8,932	0,0086

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι παράμετροι των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης για το Ni^{2+} και το As^{5+} . Όσον αφορά στο νικέλιο παρατηρούμε πως οι τιμές του R^2 για το RH_600, SS_400, MSS_400 και SS_600 συμπίπτουν και στα δύο μοντέλα, αλλά λόγω της εικόνας των γραφημάτων που παρατίθενται στο Παράρτημα Γ, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως προσομοιώθηκαν καλύτερα στο μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Όσον αφορά στο Αρσενικό, από τις τιμές του R^2 για το RH_400 και το MRH_400, αλλά και το MSS_400 και MSS_600 καταλήγουμε στο συμπέρασμα προσομοιώθηκαν καλύτερα στο μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα που οι τιμές του R^2 συμπίπτουν μεταξύ τους επιλέγουμε πάλι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης λόγω της εικόνας των γραφημάτων στο Παράρτημα Γ που παρουσιάζουν καλύτερη προσομοίωση στο μοντέλο αυτό.

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, οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις Ni^{2+} έχουν επιτευχθεί από τα βιοεξανθρακώματα RH_400 και RH_600 που φτάνουν το 98%. Η αρχική συγκεντρώση του Ni^{2+} ήταν 183μg/L και τελικά έφτασε στα 4μg/L. Όσον αφορά το βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης SS_600 η τελική συγκέντρωση Ni^{2+} ήταν 11μg/L συνεπώς σημείωσε ποσοστό απομάκρυνσης 96%. Ωστόσο, τα αντίστοιχα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης έχουν πετύχει περίπου 6% μικρότερη απομάκρυνση Ni^{2+} , ενώ τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού έως και 12% μικρότερη απομάκρυνση από τα μη. Μπορεί οι απομακρύνσεις των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων να κυμαίνονται σε καλά επίπεδα της τάξης του 75%-90%, αλλά σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα η τροποποίηση δεν επέφερε κάποια σημαντική αλλαγή στα βιοεξανθρακώματα. Στο ίδιο μοτίβο κινείται και η προσροφητική ικανότητα, με το RH_400 και RH_600 να σημειώνουν κατά 5% μεγαλύτερες τιμές από τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού, όπως αντίστοιχα και το SS_600.
- Όσον αφορά στην απομάκρυνση του As^{5+} , όλα τα βιοεξανθρακώματα, τροποποιημένα και μη, έχουν πετύχει μικρές απομακρύνσεις που κυμαίνονται σε ποσοστό 15%-35%, συνεπώς δεν μπορούν να θεωρηθούν ως αποδοτικά. Το MRH_400 είχε τελική συγκέντρωση As^{5+} 130μg/L, ενώ αρχική 200μg/L. Σημείωσε λοιπόν ποσοστό απομάκρυνσης 36%. Η προσροφητική ικανότητα του MRH_400 είναι αρκετά καλύτερη από τα αντίστοιχα μη τροποποιημένα κατά 15%-20%, όπως και του MSS_600, αφού δείχνουν μία άνοδο έως και 10% από τα αντίστοιχα μη τροποποιημένα. Παρόλα αυτά, αυτά τα αποτελέσματα δεν μπορούν να μας οδηγήσουν στο συμπέρασμα πως η τροποποίηση είχε βελτιωτική συμπεριφορά και επέφερε σημαντικές αλλαγές στην απομάκρυνση του As^{5+} .
- Με βάση την προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε πάνω σε δύο κινητικά μοντέλα της ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, παρατηρήθηκε πως η κινητική που ακολουθούσαν κάποια από τα υπό μελέτη δείγματα, δεν ήταν ιδιαίτερα ξεκάθαρη καθώς οι τιμές του R^2 ήταν σχεδόν ταυτόσιμες και στα δύο μοντέλα. Παρόλα αυτά, το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα την κινητική προσρόφησης του Ni^{2+} και του As^{5+} είναι το ψευδο-δεύτερης τάξης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αγραφιώτη Ε. (2014), «Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές». Διδακτορική Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Αγγελος Φ. (2009). «Διαχείριση ιλύων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ευρώπη με έμφαση στην Ελλάδα.» Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ε.Μ.Π.
- Βάμβουκα Δ. (2002), "Αντιρυπογόνο Χρήση Γαιανθράκων». Εκδόσεις Ίων. Αθήνα
- 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
- Διαμαντόπουλος Ε. (2004), «Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων». Πολυτεχνείο Κρήτης
- Δασενάκης Ε. (2015), «Χημική Ωκεανογραφία». Εκδόσεις Κάλλιπος.
- Ζήκου Ε. (2007), «Τροποποιημένοι Καταλύτες Νικελίου για την παραγωγή Αερίου σύνθεσης». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Μαγγόλης Α. (2014), «Εκρόφηση Φωσφόρου από Βιοεξανθράκωμα». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μουργελά Ρ. (2018), «Προσρόφηση Ni (II) σε βιοεξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Μπούρας Γ. (2012), «Πυρόλυση Λυματολάσπης και Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων». Διπλωματική Εργασία, 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

- 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, *Chemosphere*, 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.
- 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.
- 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.
- 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*. 164, 47-54.
- 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, 89-10
- 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*.
- 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.
- 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*.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 ecigarette 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.
- 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.

Διαδίκτυο

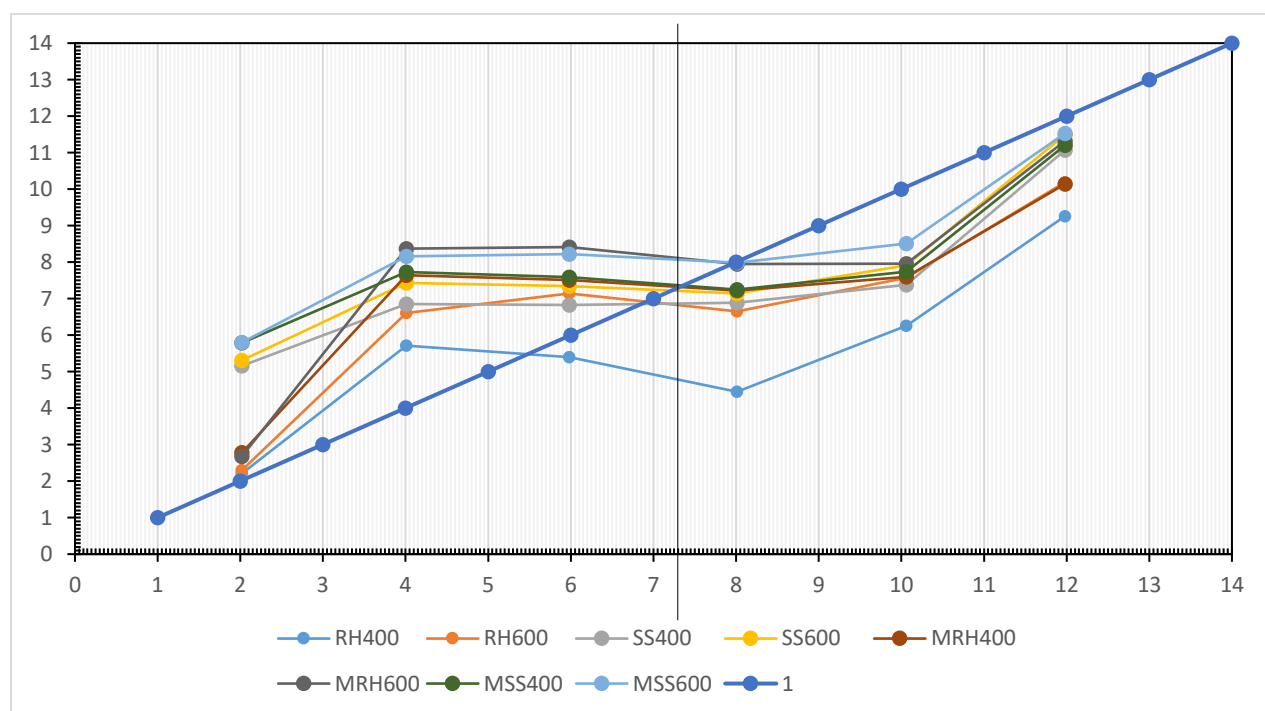
www.Nickelinstitute.org

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Π.1. : Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{zpc}

Sample	Nominal pH	Initial pH	Final pH	PZC
RH400	2	2,02	2,21	5,48
	4	4,01	5,71	
	6	5,98	5,40	
	8	8,01	4,45	
	10	10,06	6,26	
	12	11,98	9,26	
RH600	2	2,02	2,30	6,91
	4	4,01	6,61	
	6	5,98	7,14	
	8	8,01	6,65	
	10	10,06	7,57	
	12	11,98	10,19	
MRH400	2	2,02	2,78	7,32
	4	4,01	7,64	
	6	5,98	7,51	
	8	8,01	7,22	
	10	10,06	7,60	
	12	11,98	10,14	
MRH600	2	2,02	2,68	7,96
	4	4,01	8,37	
	6	5,98	8,41	
	8	8,01	7,95	
	10	10,06	7,96	
	12	11,98	11,32	
SS400	2	2,02	5,16	6,86
	4	4,01	6,85	
	6	5,98	6,83	
	8	8,01	6,89	
	10	10,06	7,38	
	12	11,98	11,07	
SS600	2	2,02	5,31	7,22
	4	4,01	7,43	
	6	5,98	7,34	
	8	8,01	7,14	
	10	10,06	7,91	
	12	11,98	11,49	
MSS400	2	2,02	5,79	7,59
	4	4,01	7,73	

	6	5,98	7,59	
	8	8,01	7,25	
	10	10,06	7,74	
	12	11,98	11,20	
MSS600	2	2,02	5,80	7,98
	4	4,01	8,16	
	6	5,98	8,22	
	8	8,01	7,98	
	10	10,06	8,51	
	12	11,98	11,53	



Σ.1 : ρΗζpc για όλα τα βιοεξανθρακώματα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Π.2: Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις και Προσροφητική ικανότητα (q) ανά biochar συναρτήσει χρόνου επαφής για το Ni²⁺.

RH_400			RH_600	
t (h)	removal(%)	q (μg/g)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0	0	0,00
0,16	83	30,27	81	29,50
0,33	84	30,88	97	35,61
0,66	91	33,51	76	27,87
1,5	94	34,43	98	35,75
3	96	35,13	92	33,64
8	98	35,71	97	35,46

MRH_400			MRH_600	
t (h)	removal(%)	q (μg/g)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0,00	0	0,00
0,16	66	24,07	54	19,77
0,33	75	27,43	75	27,45
0,66	84	30,73	75	27,62
1,5	90	33,05	89	32,56
3	93	33,92	77	28,06
8	94	34,50	90	34,77

SS_400			SS_600	
t (h)	removal(%)	q (μg/g)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0,0	0	0,0
0,16	74	27,0	90	32,9
0,33	83	30,4	96	35,1
0,66	82	30,1	92	33,6
1,5	86	31,6	95	34,8
3	83	30,2	96	35,1
8	89	32,7	94	34,3

MSS_400			MSS_600	
t (h)	removal(%)	q (μg/g)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0,0	0	0,0

0,16	74	27,2	91	29,9
0,33	82	29,9	90	25,2
0,66	82	30,2	93	34,2
1,5	87	32,0	90	32,9
3	83	30,5	84	30,8
8	90	33,1	82	29,9

Π.3: Ποσοστιαίες Απομακρύνσεις και Προσροφητική ικανότητα (q) ανά biochar συναρτήσει χρόνου επαφής για το As⁵⁺.

RH_400			RH_600		
t (h)	removal(%)	q (μg/g)	t (h)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0	0	0	0
0,16	15	6,1	0,16	27	10,8
0,33	14	5,6	0,33	26	10,4
0,66	22	8,9	1,5	24	9,5
1,5	26	10,3	3	12	4,8
3	20	8,0	8	29	11,6
8	10	4,0			

MRH_400			MRH_600		
t (h)	removal(%)	q (μg/g)	t (h)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0,0	0	0	0
0,16	18	6,7	0,16	22	8,9
0,33	27	10,9	0,33	26	10,4
0,66	26	10,5	1,5	31	12,5
1,5	33	13,2	3	31	12,4
3	22	9,0	8	29	11,7
8	36	14,5			

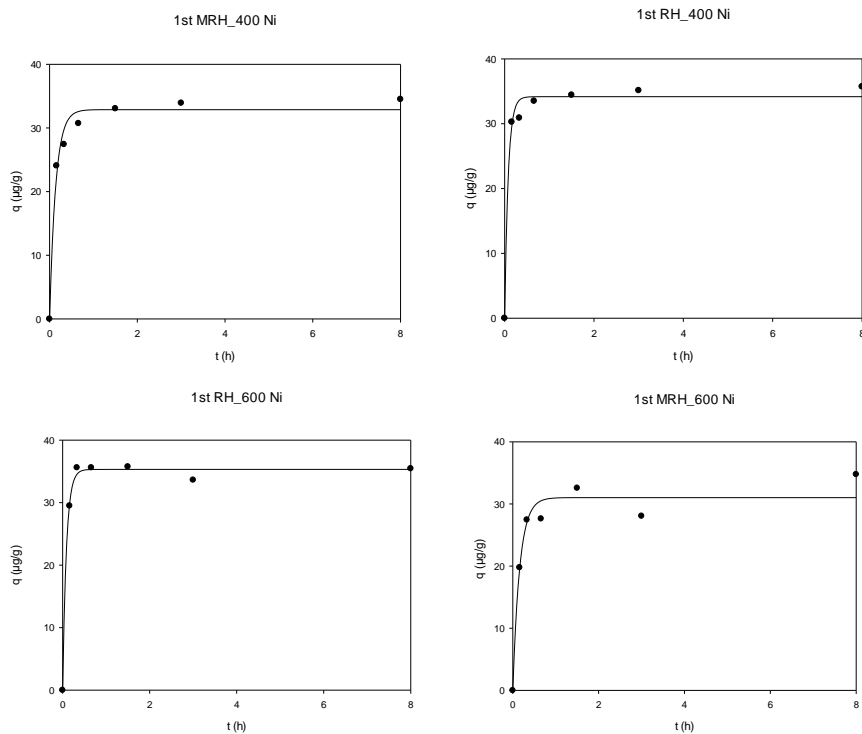
SS_400			SS_600		
t(h)	removal(%)	q (μg/g)	t(h)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0,0	0	0	0
0,16	22	8,8	0,33	29	11,5
0,33	22	8,8	0,66	30	12,2
0,66	25	10,1	1,5	35	14,0
1,5	20	8,2	3	31	12,5
3	24	9,7	8	31	12,4
8	28	11,0			

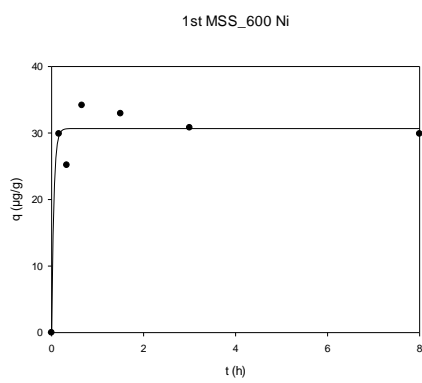
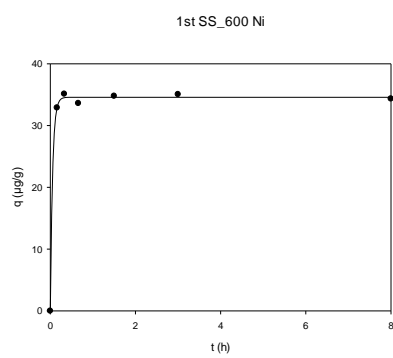
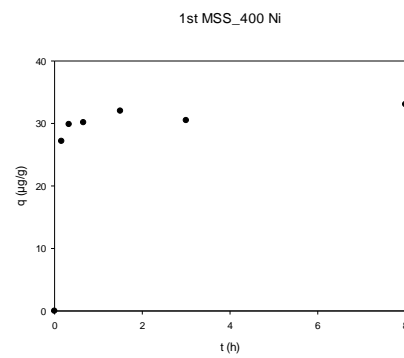
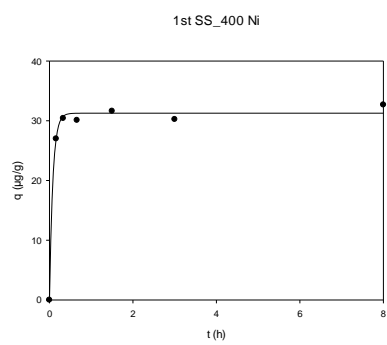
MSS_400			MSS_600		
t(h)	removal(%)	q (μg/g)	t(h)	removal(%)	q (μg/g)
0	0	0,0	0	0	0
0,16	27	10,9	0,33	29	12,78
0,33	26	10,6	0,66	30	12,66
0,66	30	11,8	1,5	35	12,93
1,5	30	11,9	3	31	13,05
3	32	13,0	8	31	10,89
8	29	11,6			

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

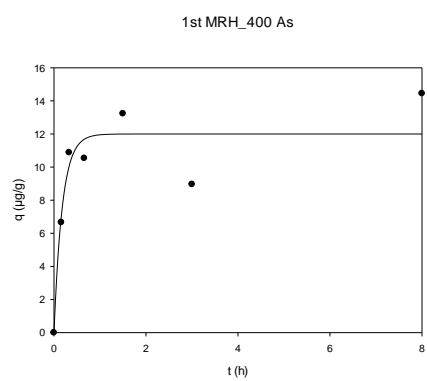
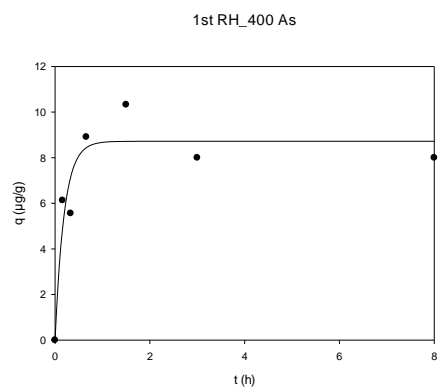
Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης για Ni^{2+} και As^{5+} .

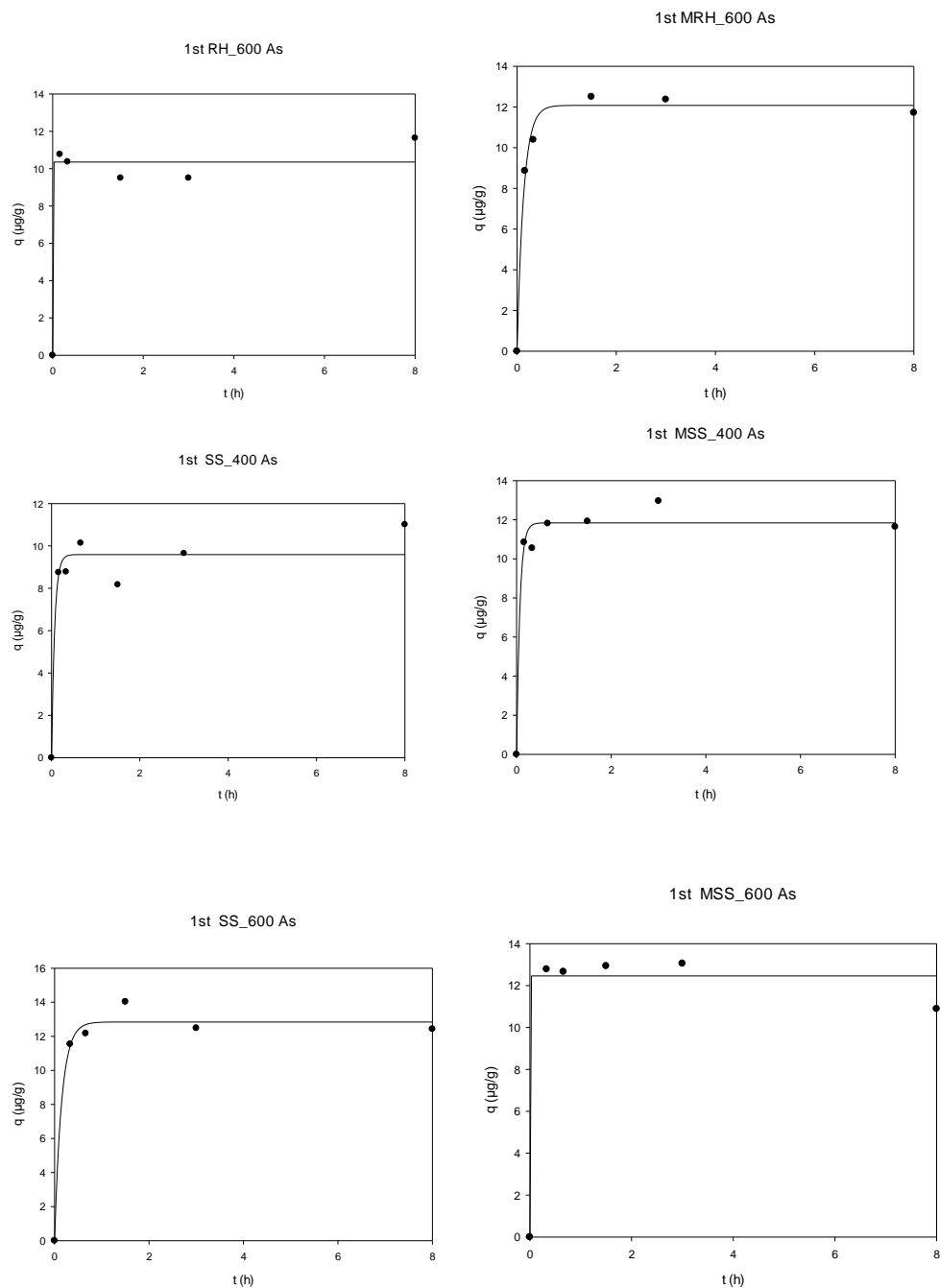
Νικέλιο





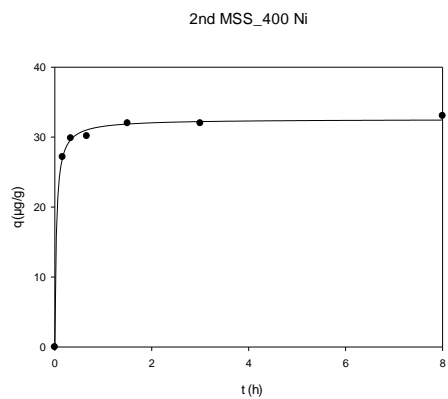
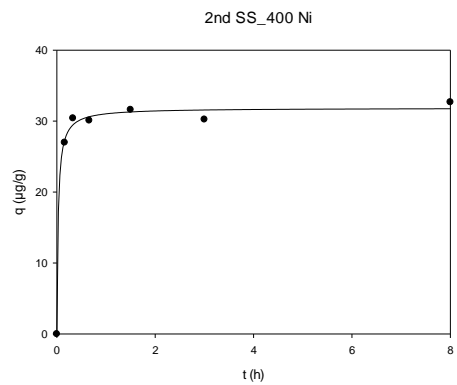
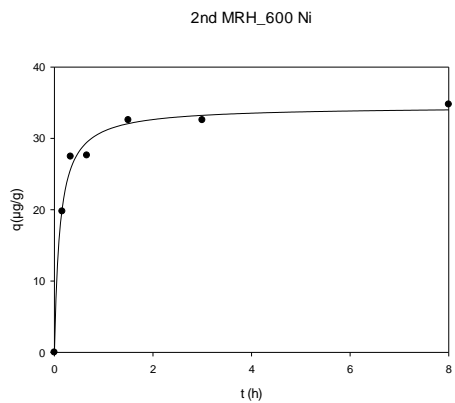
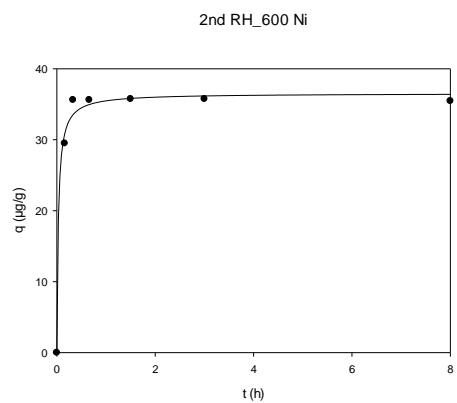
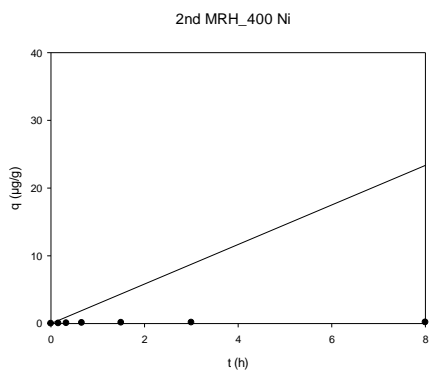
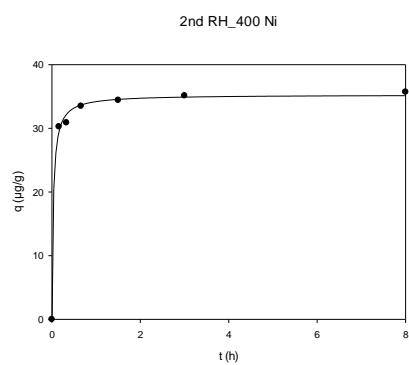
Αρσενικό

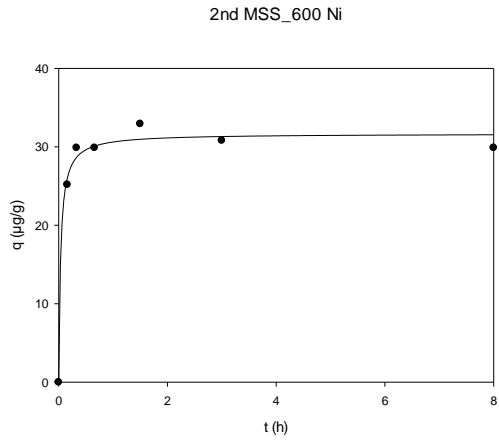
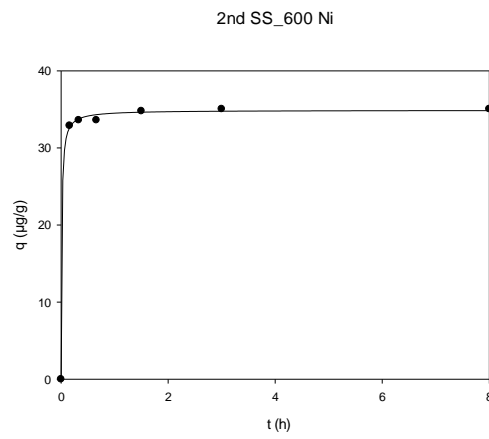




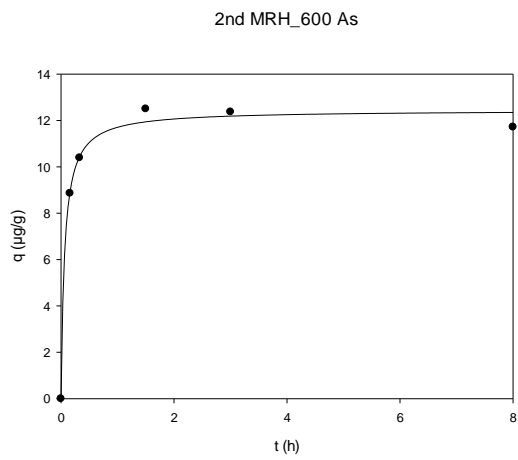
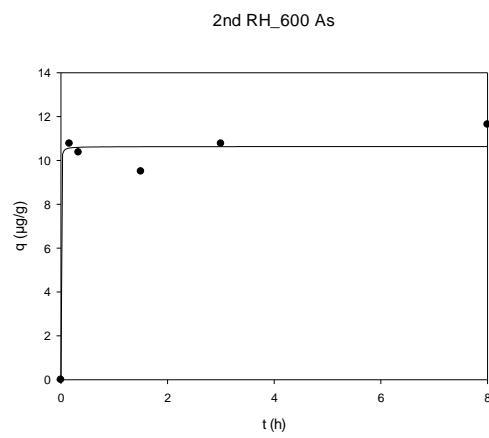
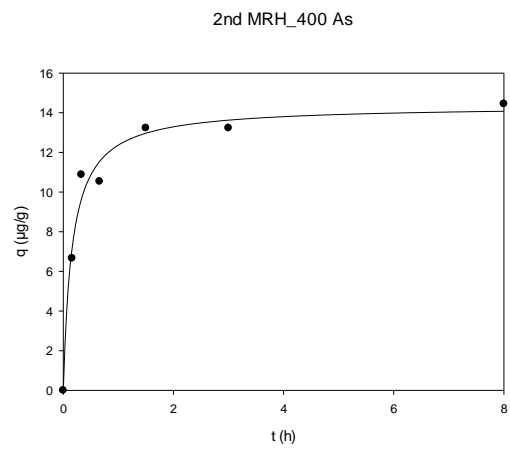
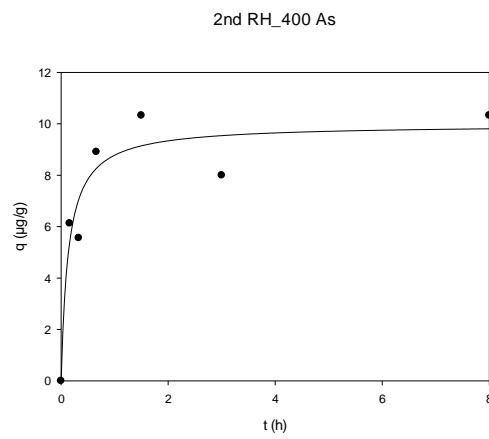
Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-δεύτερης τάξης για Ni^{2+} και As^{5+} .

Νικέλιο

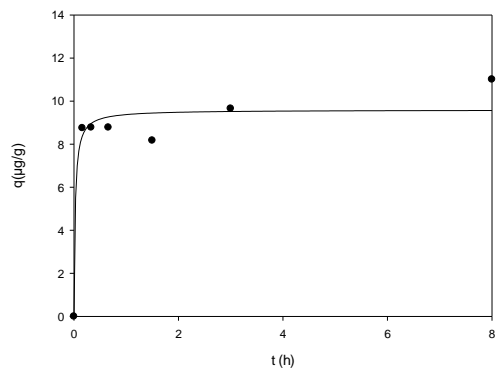




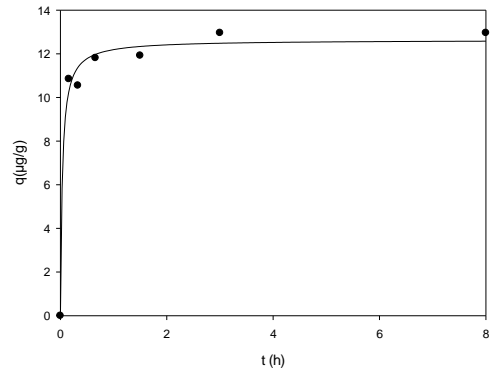
ΑΡΣΕΝΙΚΟ



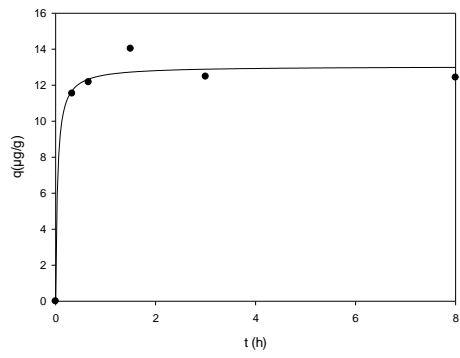
2nd SS_400 As



2nd MSS_400 As



2nd SS_600 As



2nd MSS_600 As

