



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ενεργοποιημένα Εξανθρακώματα Αγροτικών
Υπολειμμάτων ως Προσροφητικά Υλικά Στροντίου από
Υδατικά Διαλύματα. Κινητική και Ισόθερμες Ρόφησης

ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

κ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΕΔΙΠ

ΧΑΝΙΑ, 2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	11
2.1. Αγροτικά Υπολείμματα ως Βιομαζικά Υλικά.....	12
2.1.1. Είδη και διαθεσιμότητα	12
2.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες	15
2.1.3. Χρήσεις.....	21
2.2. Βιοεξανθρακώματα από Αγροτικά Υπολείμματα.....	23
2.2.1. Μέθοδοι παραγωγής και συνθήκες λειτουργίας	23
2.2.2. Ιδιότητες και χρήσεις	26
2.3. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Απορρύπανση Εδαφών και Υδάτων.....	28
2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα.....	29
2.3.2. Προσρόφηση στροντίου από υδατικά διαλύματα	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	36
3.1. Συλλογή και Επεξεργασία Δειγμάτων	37
3.1.1. Συλλογή, θραύση και άλεση	37
3.1.2. Χαρακτηρισμός.....	38
3.2. Παραγωγή Ενεργοποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων.....	43
3.2.1. Περιγραφή εξοπλισμού.....	43
3.2.2. Πειραματική διαδικασία	46
3.2.3. Χαρακτηρισμός.....	47
3.3. Πειράματα Προσρόφησης Sr	48
3.3.1. Κινητικά πειράματα	49
3.3.2. Πειράματα ισορροπίας.....	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	56
4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	57
4.1.1. Προσεγγιστική ανάλυση	57
4.1.2. Στοιχειακή ανάλυση.....	58
4.2. Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης / Φυσικής Ενεργοποίησης.....	59
4.2.1. Προϊόντα πυρόλυσης	59
4.2.2. Προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης.....	60
4.3. Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων	61
4.3.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	61
4.3.2. Χημική ανάλυση σε μέταλλα.....	63
4.3.3. Ειδική επιφάνεια και πορώδεις	65
4.4. Προσρόφηση Sr από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα	68
4.4.1. Ενεργοποίηση με H ₂ O _v	68
4.4.2. Ενεργοποίηση με CO ₂	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	91

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Δέσποινα Βάμβουκα - Καλούμενου για τη συμβολή της στην ανάθεση του θέματος της εργασίας, την καθοδήγησή της, όπως επίσης και για την υπομονή που κατέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της Διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Δέσποινα Πεντάρη και τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα για τη διάθεση του εξοπλισμού των εργαστηρίων τους καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, αφιερώνω την παρούσα εργασία στην οικογένεια μου για τη στήριξη και την συμπαράστασή που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια σε κάθε μου προσπάθεια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η προκειμένη Διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό την διερεύνηση της αξιοποίησης των στερεών προϊόντων πυρόλυσης αγροτικής βιομάζας με στόχο την απορρύπανση εδαφών και υδάτων. Συγκεκριμένα, φλοιοί αμυγδάλου, πυρήνες ροδάκινου και φλοιοί καρυδιού πυρολύθηκαν στους 700°C και στους 800°C και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε φυσική ενεργοποίηση με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα. Τα βιοεξανθρακώματα μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα συγκράτησης στροντίου από διάφορα διαλύματα. Οι συγκεντρώσεις του στροντίου στα διαλύματα ήταν 1, 5, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων της κινητικής της ρόφησης, και της προσρόφησης σε ισορροπία, ώστε να αξιολογηθεί η ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων ως μέσων απορρύπανσης. Η φυσική ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα αύξησε δραστικά την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων. Τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό στους 700°C εμφάνισαν την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας 654.7 m²/g στους φλοιούς αμυγδάλου. Για τα δείγματα τα οποία ενεργοποιήθηκαν με ατμό τα μέγιστα ποσοστά προσρόφησης παρατηρήθηκαν στα 10 ppm στροντίου, 99% για τους φλοιούς αμυγδάλου, 85.1% για τους φλοιούς καρυδιού και 85.4% για τους πυρήνες ροδάκινου. Τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα με διοξείδιο του άνθρακα εμφάνισαν μέγιστα ποσοστά ρόφησης 100% το αμύγδαλο στο 1 ppm στροντίου, 83% το καρύδι στα 5ppm στροντίου, και 87% το ροδάκινο στα 5ppm στροντίου. Για τα περισσότερα δείγματα το μοντέλο του Langmuir προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Εκτίμηση ετήσιας παραγωγής αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα.....	14
Σχήμα 2.2. Εκτίμηση ετήσιας παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα.....	14
Σχήμα 2.3. Σχηματική απεικόνιση συστατικών βιομάζας.....	19
Σχήμα 2.4. Σχεδιάγραμμα απεικόνισης επεξεργασίας βιομάζας.	21
Σχήμα 2.5. Διαγραμματική απεικόνιση εφαρμογών πυρόλυσης.....	25
Σχήμα 2.6. Απόδοση προϊόντων κατά την πυρόλυση.....	25
Σχήμα 2.7. Σχηματική απεικόνιση ιδιοτήτων στροντίου.....	31
Σχήμα 2.8. Σχηματική απεικόνιση των κελυφών ενυδάτωσης στο ιόν του στροντίου.....	34
Σχήμα 3.1. Διάταξη Σταθερής Κλίνης.....	44
Σχήμα 4.1. Ειδική επιφάνεια βιοεξανθρακωμάτων με N_2	61
Σχήμα 4.2. Ειδική επιφάνεια βιοεξανθρακωμάτων με N_2 , H_2O και CO_2	62
Σχήμα 4.3. Προσρόφηση Sr από βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου συναρτήσει χρόνου επαφής.....	65
Σχήμα 4.4. Προσρόφηση Sr από βιοεξανθρακώματα καρυδιού συναρτήσει χρόνου επαφής.....	65
Σχήμα 4.5. Προσρόφηση Sr από βιοεξανθρακώματα ροδάκινου συναρτήσει χρόνου επαφής.....	66
Σχήμα 4.6.: Ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich.....	67
Σχήμα 4.7. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του αμυγδάλου.	72
Σχήμα 4.8. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του καρυδιού.....	72
Σχήμα 4.9. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του ροδάκινου.	73
Σχήμα 4.10. Προσρόφηση Sr από βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου συναρτήσει χρόνου επαφής.....	77
Σχήμα 4.11. Προσρόφηση Sr από βιοεξανθρακώματα καρυδιού συναρτήσει χρόνου επαφής.....	77

Σχήμα 4.12. Προσρόφηση Sr από βιοεξανθρακώματα ροδάκινου συναρτήσει χρόνου επαφής.....	78
Σχήμα 4.13. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του αμυγδάλου.....	79
Σχήμα 4.14. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του καρυδιού.....	79
Σχήμα 4.15. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του ροδάκινου.....	80

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Δυναμικό αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα ανά έτος.....	13
Πίνακας 2.2. Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι επιδράσεις τους.....	16
Πίνακας 2.3. Προσεγγιστική ανάλυση ορισμένων τύπων βιομάζας.....	18
Πίνακας 2.4. Τιμές κατά βάρους σύστασης βιομάζας επί ξηρού.....	20
Πίνακας 2.5. Τιμές απόδοσης προϊόντων πυρόλυσης.....	25
Πίνακας 2.6. Ταξινόμηση συστατικών στο νερό ανάλογα με το επίπεδο συγκέντρωσης.....	30
Πίνακας 3.1. Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για τα κύρια στοιχεία.....	41
Πίνακας 3.2. Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για τα ιχνοστοιχεία.....	41
Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων.....	52
Πίνακας 4.2. Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων.....	53
Πίνακας 4.3. Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση των προϊόντων πυρόλυσης.....	54
Πίνακας 4.4. Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση των προϊόντων φυσικής ενεργοποίησης με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα.....	57
Πίνακας 4.5. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένων εξανθρακωμάτων.....	57
Πίνακας 4.6. Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία	58
Πίνακας 4.7. Οριακές τιμές συγκέντρωσης ξηράς ουσίας σε ιχνοστοιχεία για χρήσεις.....	59
Πίνακας 4.8. Επίδραση θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια και το πορώδες εξανθρακωμάτων	60

Πίνακας 4.9. Συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich.....	73
Πίνακας 4.10. Προσρόφιση Sr που σημειώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.....	73
Πίνακας 4.11. Διακύμανση τιμών pH στα διαλύματα Sr για τα βιοεξανθρακώματα πριν και μετά την προσρόφιση.....	74
Πίνακας 4.12. Συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich.....	75
Πίνακας 4.13. Προσρόφιση Sr που σημειώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.....	79
Πίνακας 4.14. Διακύμανση τιμών pH στα διαλύματα Sr για τα βιοεξανθρακώματα πριν και μετά την προσρόφιση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων.....	80

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1. Δείγματα αρχικών βιομαζών πριν την κατεργασία.....	36
Εικόνα 3.2. Κόσκινα τύπου Analysette 3 Pro, FRITSCH.....	37
Εικόνα 3.3. Μαχαιρόμυλος άλεσης τύπου PULVERISETTE 15.....	37
Εικόνα 3.4. Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής.....	40
Εικόνα 3.5. Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή.....	40
Εικόνα 3.6. Αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα και πυράντοχη σίτα.....	42
Εικόνα 3.7. Φούρνος Nabertherm.....	43
Εικόνα 3.8. Ρυθμιστής θερμοκρασίας.....	43
Εικόνα 3.9. Συσκευή παροχής ατμού.....	43
Εικόνα 4.1. Μηχανισμός προσρόφισης.....	64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα μεγαλύτερα σύγχρονα προβλήματα που αντιμετωπίζει η κοινωνία μας, είναι η ρύπανση του εδάφους και των υδάτων με βαρέα μέταλλα. Η μόλυνση των υδάτινων πόρων και του εδάφους προκύπτει από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως από τα ορυχεία εξόρυξης μεταλλευμάτων, από την αλόγιστη χρήση λιπασμάτων και αγροτικών υλικών, αλλά - και από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις με την προσθήκη βιομηχανικών λυμάτων που περιέχουν τοξικά μέταλλα. Οι ρύποι αυτοί πρέπει να απομονώνονται και να απομακρύνονται, καθώς είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για τους ζώντες οργανισμούς και προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Μια λύση στο πρόβλημα αυτό δύναται να δώσει η προσρόφηση, η οποία χαρακτηρίζεται ως μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες για τα ιζήματα και το έδαφος. Το ενδιαφέρον που συγκεντρώνει οφείλεται στο γεγονός πως ο μηχανισμός αυτός έχει την ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων καθώς και οργανικών και ανόργανων ρύπων από το έδαφος και το νερό, βοηθώντας έτσι στην απορρύπανση εδαφών και υδάτων. Ένα από τα οικονομικότερα και αποδοτικότερα προσροφητικά υλικά είναι το βιοεξανθράκωμα (biochar). Τα βιοεξανθράκωματα είναι αλκαλικά παράγωγα της πυρόλυσης της βιομάζας, που λόγω των ιδιοτήτων τους, μπορούν να αξιοποιηθούν για την αποκατάσταση μολυσμένων υδάτων. Η εφαρμογή τους σε ρυπασμένα ύδατα συντελεί στην ελάττωση της βιοδιαθεσιμότητας και της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων και κατ' επέκταση στην απορρύπανση τους.

Η προκειμένη Διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό την διερεύνηση της αξιοποίησης των στερεών προϊόντων πυρόλυσης με στόχο την απορρύπανση. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τρία δείγματα βιομάζας (φλοιοί αμυγδάλου από το Αγρίνιο, πυρήνες ροδάκινου από τα Γιαννιτσά και φλοιοί καρυδιού από την Ξάνθη) τα οποία πυρολύθηκαν στους 700°C και στους 800°C και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε φυσική ενεργοποίηση με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα. Τα βιοεξανθράκωματα που συλλέχθηκαν μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα συγκράτησης στροντίου από διάφορα διαλύματα. Οι συγκεντρώσεις του στροντίου στα διαλύματα ήταν 1, 5, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των τελικών αποτελεσμάτων της κινητικής της ρόφησης, και της προσρόφησης σε ισορροπία, ώστε να αξιολογηθεί η ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων ως απορρυπαντικά υδάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Αγροτικά Υπολείμματα ως Βιομαζικά Υλικά

2.1.1. Είδη και διαθεσιμότητα

Οι δραστηριότητες της κτηνοτροφίας, της αλιείας, της δασοπονίας και της υδατοκαλλιέργειας κατά την παραγωγή αφήνουν ένα υπόλειμμα μη εκμεταλλεύσιμο από τους ίδιους τους κλάδους, αλλά ενεργειακά αξιοποιήσιμο που ονομάζεται βιομάζα. Με άλλα λόγια, η βιομάζα είναι οποιοδήποτε προϊόν, υποπροϊόν ή υπόλειμμα από τους παραπάνω τομείς οικονομικής δραστηριότητας, που με τις κατάλληλες διαδικασίες χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας [5]. Για τα περισσότερα είδη, είναι ουσιαστικά η ηλιακή ενέργεια που αποθηκεύτηκε από τους φυτικούς οργανισμούς κατά τη φωτοσύνθεση και στην πορεία μετατράπηκε σε χημική ενέργεια.

Η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι η εξής:



Σύμφωνα με την παραπάνω Εξίσωση 2.1 παρατηρείται ότι τα φυτά παίρνουν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και νερό από το έδαφος και απελευθερώνουν οξυγόνο στην ατμόσφαιρα. Αυτή η λειτουργία των φυτών καλείται φωτοσύνθεση.

Τα αγροτικά υπολείμματα είναι παραπροϊόντα, τα οποία έχουν φυτική ή βιολογική προέλευση και περιλαμβάνουν όλα τα μη βρώσιμα τμήματα φυτών και ζώων. Αναφορικά με την οργανική τους προέλευση χαρακτηρίζονται ως α) υπολείμματα από γεωργικές δραστηριότητες μετά τη συγκομιδή (π.χ. ζαχαροκάλαμο, άχυρο, μίσχος, φλοιοί καρπών κλπ) β) υπολείμματα από δασικά περιβάλλοντα κυρίως μετά το κλάδεμα (π.χ. ροδάκινα, κλαδιά, φύλλωμα, ρίζες κλπ) και γ) ποώδη βιομάζα (τριφύλλι, μίσχανθος, γρασίδι σε διάφορες μορφές του κλπ).

Τα ζωικά υποπροϊόντα είναι απορρίμματα της κτηνοτροφίας (π.χ. κοπριά και προϊόντα, που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο) [1]. Η χρήση των παραπάνω ως βιομαζικά υλικά αποσκοπεί στην παραγωγή ενέργειας με χαμηλό κόστος και ταυτόχρονα την ελάχιστη δυνατή περιβαλλοντική επιβάρυνση.

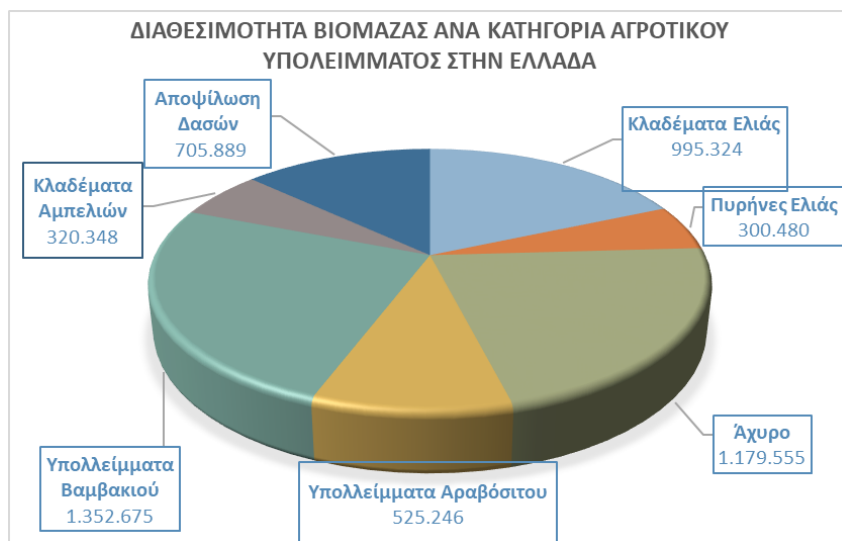
Το παγκόσμιο δυναμικό από όλες τις κύριες καλλιέργειες για ενέργεια εκτιμάται σε 4.3 δισεκατομμύρια τόνους έως 9.4 δισεκατομμύρια τόνους (ανώτατη εκτιμώμενη τιμή) ετησίως σε όλο τον κόσμο. Το εύρος για το θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό από τα υπολείμματα κυμαίνεται μεταξύ 17.8 EJ έως 82.3 EJ [50]. Η παραγωγή ενέργειας από αγροτικά κατάλοιπα θα μπορούσε να καλύψει περίπου το 3 έως το 14% της συνολικής παγκόσμιας ενεργειακής ανάγκης, καθώς σύμφωνα με μελέτες η παγκόσμια πρωτογενής προσφορά βιομάζας για ενέργεια για το έτος 2017 ήταν ίση με 5.6 EJ περίπου ενώ η παροχή ενέργειας συνολικά λαμβάνοντας υπόψη και τα ορυκτά καύσιμα ήταν περίπου 585 EJ [29]. Στην Ελλάδα, τα ζώα παράγουν μία σημαντική ποσότητα αποβλήτων, διότι η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη [1,2,3]. Άλλες έρευνες παρουσιάζουν τη διαθέσιμη συνολική βιομάζα στην Ελλάδα να είναι 7.500.000 τόνοι περίπου υπολειμμάτων αγροτικών καλλιεργειών.

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζεται η διαθεσιμότητα των αγροτικών και βιομηχανικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα.

Πίνακας 2.1. Εκτίμηση δυναμικού αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα ανά έτος [6].

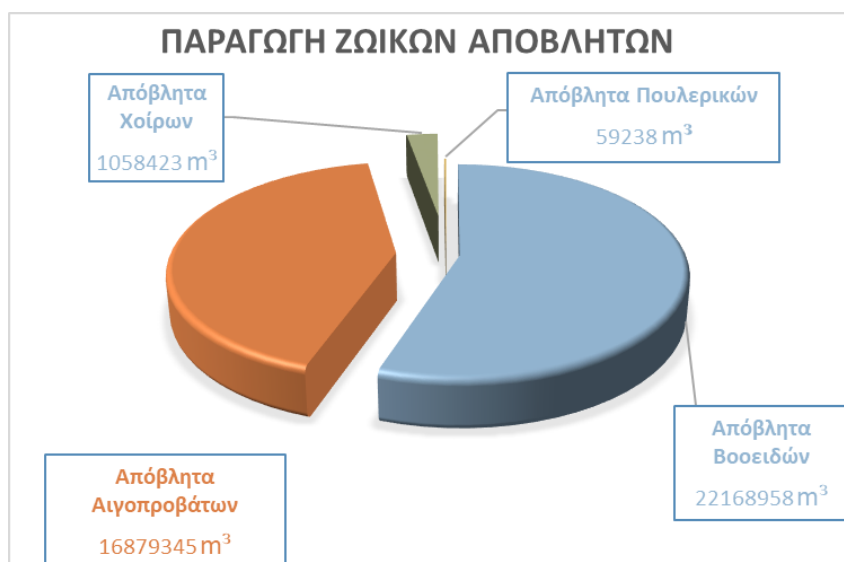
	Ποσότητα (t)	Εκτιμώμενη Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (GJ/t)	Ενέργεια (Mtoe)
Πυρηνόξυλο	423110	19	0.19
Υπολείμματα εκκοκιστηρίων βάμβακος	132079	17	0.05
Φλοιός Ρυζιού	30311	16	0.01
Πυρήνες ροδάκινου	6400	19	0.03
Κελύφη καρυδιών	1842	18	0.0008
Σύνολο			0.261

Στα Σχήματα 2.1 και 2.2 παρουσιάζονται σε διαγραμματική απεικόνιση τα ποσοστά αγροτικών και ζωικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, σύμφωνα με έρευνες για το έτος 2016.



Σχήμα 2.1. Εκτίμηση ετήσιας παραγωγής αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα (2016) [4].

Στο Σχήμα 2.1. παρουσιάζονται ορισμένα αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα κατά το έτος 2016, μετρούμενα σε ξηρούς τόνους. Παρατείνεται ότι οι ποσότητες που συλλέγονται από τα στελέχη βάμβακος, αχύρου και από τα κλαδέματα ελιάς εφτάναν το ένα εκατομμύριο ξηρούς τονους.



Σχήμα 2.2. Εκτίμηση ετήσιας παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα [3].

Στο Σχήμα 2.2. παρουσιάζονται ορισμένα ζωικά απόβλητα στην Ελλάδα και συγκεκριμένα από την ετήσια παραγωγή κοπριάς από βοοειδή, αιγοπρόβατα, χοίρους και πουλερικά.

Παρατηρείται ότι οι ποσότητες που συλλέγονται από τα βοοειδή και τα αιγοπρόβατα είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τους χοίρους και τα πουλερικά.

Μέχρι και σήμερα το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας παραμένει αναξιοποίητο. Σύμφωνα με δεδομένα, μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται με την χρήση της διαθέσιμης βιομάζας [7]. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως σε αντίθεση με το θεωρητικό δυναμικό είναι χαμηλότερη η πραγματική διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης σε βιομάζα. Ορισμένοι λόγοι που μπορεί να προκύπτει το παραπάνω πρόβλημα είναι γιατί τα υπολείμματα της αγροτικής καλλιέργειας είναι ογκώδη, κατά συνέπεια κρίνεται δύσκολη η μεταφορά τους στα σημεία αξιοποίησης. Σε συνδυασμό με το μικρό περιθώριο διατήρησης που διαθέτουν έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα της εκμεταλλεύσιμης βιομάζας.

2.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες αφορούν την εμφάνιση της ύλης, δηλαδή το μέρος της ύλης που παρατηρείται ή μετράται, χωρίς όμως να αλλοιωθεί η χημική της σύνθεση. (π.χ. το χρώμα, ο όγκος, το μοριακό βάρος), ενώ οι χημικές ιδιότητες αφορούν τον τρόπο με τον οποίο συμμετέχει η ύλη σε αντιδράσεις και ο μόνος τρόπος παρατήρησης είναι μέσω της χημικής αντίδρασης. (π.χ. η αντιδραστικότητα, η αναφλεξιμότητα, η οξείδωση)

Τα βιομαζικά υλικά που προέρχονται από αγροτικά υπολείμματα μπορούν να αξιοποιηθούν με διάφορες μεθόδους ώστε να παράξουν ενέργεια, καύσιμα (αέρια, υγρά, στερεά) και χημικά προϊόντα. Η ποιότητα καθώς και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου που παράγεται επηρεάζεται από τον ίδιο τον τύπο της βιομάζας. Αντίστοιχα, το παραγόμενο βιοκαύσιμο ανάλογα με τις χημικές και φυσικές του ιδιότητες διαμορφώνει την ανάλογη διεργασία χρήσης (παροχή, μετατροπές, στερεά απόβλητα, εκπομπές NOx). Στον παρακάτω Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των στερεών βιοκαυσίμων και οι κύριες επιδράσεις τους.

Τα καύσιμα της βιομάζας, ανάλογα με την σειρά των εργασιών που έχουν δεχθεί κατά την προ-επεξεργασία, είναι διαθέσιμα είτε χύδην (θραύσματα), είτε σε τεμάχια (συσσωματώματα), όπως πέλλετ και καυσόξυλα. Για καύσιμα χύδην οι διαστάσεις των σωματιδίων έχουν μεγάλο εύρος τιμών από μερικά χιλιοστόμετρα έως και εκατοστόμετρα ανάλογα με το είδος τους και η κατανομή του μεγέθους μπορεί να είναι ομοιόμορφη ή ανεπεξέργαστη. Ο συνδυασμός των παραπάνω προσδιορίζει τα κατάλληλο σύστημα τροφοδοσίας και την τεχνολογία καύσης.

Η πυκνότητα του υλικού χύδην κυμαίνεται από 150-200 kg/m³ για το άχυρο και το σιτάρι και για το ξηρό ξύλο μεταξύ 600-900 kg/m³ [8]. Η πυκνότητα της ακατέργαστης βιομάζας σε συνδυασμό με την καθαρή θερμογόνο δύναμη, αποτέλεσμα των οποίων είναι η ενεργειακή πυκνότητα, διαμορφώνει την μεταφορά και την αποθήκευση του καυσίμου και τον έλεγχο της διεργασίας του συστήματος τροφοδοσίας του κλιβάνου.

Η βιομάζα υπόκειται συχνά σε αλλοιώσεις κατά την ανάπτυξη της, καθώς μπορεί να μην καταναμεμηθούν τα οργανικά συστατικά ομοιόμορφα σε όλη την έκταση του φυτού, και κατά την συγκομιδή της. Οι παραπάνω παράγοντες χρήζεται απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη κατά την χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας. Γενικά, η κυτταρίνη (C₆H₁₀O₅) είναι το πρωτεύον δομικό συστατικό της βιομάζας, με ποσοστό περίπου 50% στην ξυλώδη βιομάζα, ενώ τα κλάσματα της ημι-κυτταρίνης και της λιγνίνης είναι σε μικρότερα ποσοστά, 25% περίπου αντίστοιχα [3].

Πίνακας 2.2. Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους [3].

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

Προσεγγιστική ανάλυση

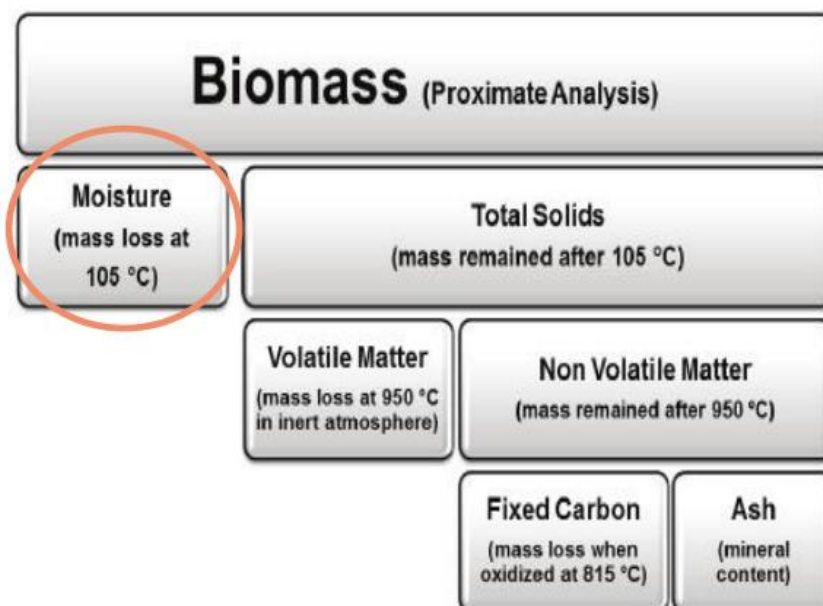
Η προσεγγιστική ανάλυση ορίζεται ως η μελέτη κατά την οποία ανιχνεύονται και αναγράφονται τα ποσοστά της κατά βάρος σύστασης της βιομάζας σε υγρασία (moisture), πτητικά (volatile matter), τέφρα (ash) και μόνιμο άνθρακα (fixed carbon).

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.3, η υγρασία αφαιρείται από το δείγμα σε θερμοκρασία 105°C περίπου. Το μέρος της βιομάζας που μένει μετά την απομόνωση της υγρασίας των πτητικών και της τέφρας είναι ο μόνιμος άνθρακας.

Γενικά, η βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και πτητική ύλη και χαμηλότερη σε τέφρα. Πιο συγκεκριμένα, η βιομάζα έχει το ένα τρίτο της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε τέφρα [5] (Πίνακας 2.3). Η υγρασία, εάν δεν αφαιρεθεί, προκαλεί μείωση της ωφέλιμης ενέργειας κατά τη χρήση του βιοκαυσίμου. Τα υψηλά ποσοστά σε πτητικά δημιουργούν ευκολότερη ανάφλεξη της βιομάζας σε σχέση με άλλα στερεά καύσιμα εάν η καύση είναι ταχεία.

Πίνακας 2.3. Προσεγγιστική ανάλυση ορισμένων τύπων βιομάζας [11].

Υλικό	Άνθρακας % κ.β.	Υδρογόνο % κ.β.	Οξυγόνο % κ.β.	Υγρασία % κ.β.	Πτητικά % κ.β.
Ξύλο	44	6	50		
Τύρφη	58	6	35	75	63
Λιγνίτης	71	5	23	45	50
Υποπισσούχος άνθρακας	75	5	16	24	46
Πισσούχος άνθρακας	81	6	10	10	43
Ημιπισσούχος άνθρακας	88	4	4	4	18
Ανθρακίτης	94	3	2	2	5
Γραφίτης	100	-	-		



Σχήμα 2.3. Σχηματική απεικόνιση συστατικών βιομάζας [12].

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση ορίζεται ως η μελέτη κατά την οποία ανιχνεύονται και αναγράφονται οι μέσες τιμές περιεκτικότητας των στοιχείων του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του οξυγόνου (O), του αζώτου (N), του θείου (S) και του χλωρίου (Cl), στα παράγωγα καύσιμα της βιομάζας.

Οι χαμηλότερες συγκριτικά τιμές του άνθρακα έχουν σαν αποτέλεσμα μειωμένη παραγόμενη θερμογόνο δύναμη στα καύσιμα της βιομάζας σε σχέση με άλλα στερεά καύσιμα, όπως ο γαιάνθρακας. Το υδρογόνο επί του συνολικού ποσοστού της βιομάζας κατέχει μικρό ποσοστό, εντούτοις αξιόλογης σημασίας, καθώς αυξάνει την αντιδραστικότητα. Συγχρόνως, το άζωτο που εμπεριέχεται στα καύσιμα της βιομάζας σε χαμηλά ποσοστά επιφέρει συγκριτικά μειωμένες εκπομπές οξειδίων αζώτου (NO_x) στις βιομηχανικές μονάδες αξιοποίησης της καίμενης βιομάζας. Τέλος, το εμπεριεχόμενο θείο και το χλώριο βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, γεγονός που μειώνει τις εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) και υδροχλωρίου (HCl) και συγχρόνως αποτρέπει προβλήματα διαβρώσεων [10]. Στον παρακάτω Πίνακα 2.4 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση επί της εκατό της βιομάζας αγροτικών αποθεμάτων. Όπως φαίνεται η ποσότητα του άνθρακα είναι αρκετά υψηλή και τον εντάσσει στα κυριότερα στοιχεία μαζί με το υδρογόνο και το οξυγόνο.

Πίνακας 2.4. Τιμές κατά βάρους σύστασης βιομάζας επί ξηρού [9].

Στοιχείο	Στοιχειακή ανάλυση (%) σε αγροτικά υπολείμματα
Άνθρακας (C)	45 - 47
Υδρογόνο (H)	6
Οξυγόνο (O)	43
Άζωτο (N)	0.9 - 1
Θείο (S)	< 0.05

Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη ορίζεται ως η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται κατά την πλήρη καύση 1kg καυσίμου (αέρια: 1 m³), στην προκειμένη περίπτωση ενός βιοκαυσίμου σε συγκεκριμένες συνθήκες και αποτελεί προφανώς μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τα καύσιμα [13]. Διακρίνεται στις εξής δύο κατηγορίες:

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΔΘ - HHV – Higher Heating Value), κατά την οποία το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση (liquid) και

Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (ΚΘΔ - LHV – Lower Heating Value), όπου το παραγόμενο νερό είναι σε μορφή αερίου (gas), και υπολογίζεται βάσει του τύπου:

$$NCV = GCV \left(1 - \frac{w}{100}\right) - 2.447 \frac{w}{100} - 2.447 \frac{h}{100} 9.01 \left(1 - \frac{w}{100}\right) \quad (2.2)$$

Όπου w: η περιεκτικότητα του καυσίμου κατά βάρος σε υγρασία

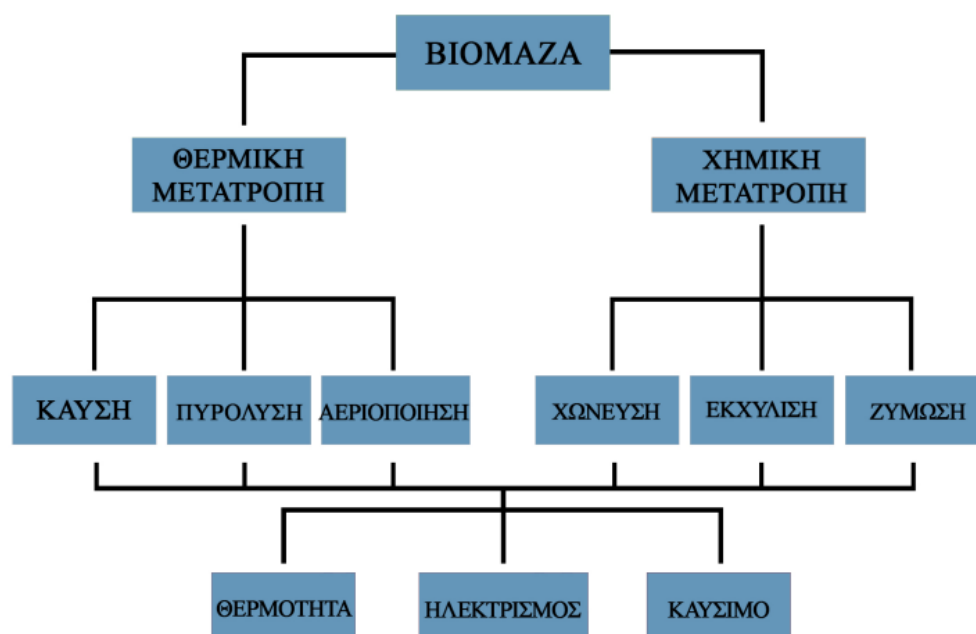
h: η περιεκτικότητα του καυσίμου κατά βάρος σε υδρογόνο

Η αριθμητική διαφορά μεταξύ ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου δύναμης ονομάζεται λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης των ατμών νερού.

2.1.3. Χρήσεις

Τα τελευταία χρόνια όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον εκδηλώνεται στην αναζήτηση μέσων αξιοποίησης της βιομάζας σε διαφορετικούς τομείς , κυρίως λόγω του χαμηλού της κόστους, αλλά και του περιβαλλοντικού της ενδιαφέροντος καθώς, όπως προαναφέρθηκε, είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον και θεωρείται μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα η μετατροπή της βιομάζας σε ενεργειακά αξιοποιήσιμο προϊόν μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους [15]. Οι δύο αποδοτικότεροι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, για χρήση σε ενεργειακούς σκοπούς, είναι η θερμική μετατροπή και η χημική μετατροπή [16].



Σχήμα 2.4. Σχεδιάγραμμα απεικόνισης επεξεργασίας βιομάζας.

Κατά τη θερμική επεξεργασία γίνεται κυρίως χρήση ξηρής βιομάζας και περιλαμβάνει τις διεργασίες της καύσης, της πυρόλυσης και της αεριοποίησης [17].

Στη χημική επεξεργασία, μέσω των μεθόδων της αναερόβιας χώνευσης, της εκχύλισης και της ζύμωσης, τα μόρια των ενώσεων της βιομάζας διασπώνται σε επιμέρους μικρότερα.

Συγκρινόμενες αυτές οι δύο μέθοδοι επεξεργασίας, η θερμική μέθοδος επεξεργασίας παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι της χημικής μεθόδου, καθώς είναι λιγότερο χρονοβόρα μέθοδος, εμφανίζει μεγαλύτερη παραγωγικότητα και είναι περισσότερο οικονομική, αφού δαπανά λιγότερη ενέργεια.

Συγκεκριμένα, οι τρόποι χρήσης της βιομάζας είναι οι εξής:

1) Η παραγωγή θερμότητας και ψύξης που διακρίνεται σε:

- Μικρή κλίμακα (π.χ. κατοικία) για οικιακή χρήση στο μαγείρεμα, τη θέρμανση χώρων και την παραγωγή ατμού
- Μεγαλύτερης κλίμακας εγκαταστάσεις (π.χ. συγκροτήματα κατοικιών, νοσοκομεία, ξενοδοχεία, σχολεία)
- Θέρμανση θερμοκηπίων, όταν τα θερμοκήπια είναι πλησίον μεγάλων μονάδων ελαιοπαραγωγής ή σε περιοχές που υπάρχουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας.
- Τηλεθέρμανση, δηλαδή η θέρμανση χώρων με ειδικό δίκτυο ειδικών αγωγών που περιέχουν θερμό νερό, το οποίο θερμαίνεται σε έναν κεντρικό σταθμό παραγωγής από ένα κύριο καυστήρα, σε ένα σύνολο κτιρίων, ένα χωριό, μια πόλη ή σε έναν οικισμό.
- Βιομηχανικές εγκαταστάσεις (καύση υπολειμμάτων που παράγονται από την ίδια την βιομηχανία)

2) Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής μεσαίου και μεγάλου μεγέθους, καθώς και σε εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής συνδυασμένου κύκλου (συμπαράγωγή – συνκαύση) και ως καύσιμο για άμεση καύση σε μηχανές και λέβητες

3) Η συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ισχύος (CHP), όπου γίνεται η αντικατάσταση από τροποποιημένους λέβητες γαιάνθρακα και θέρμανσης σε υπάρχουσες μονάδες. Τα CHP είναι αποδοτικότερα και οικονομικότερα συστήματα σε σχέση με τα προηγούμενα.

4) Η παραγωγή βιοκαυσίμων

- Το βιοκαύσιμο είναι κάθε ενεργειακός πόρος που βρίσκεται σε στερεή, υγρή ή αέρια μορφή προερχόμενος από οργανικές πρώτες ύλες, είτε κατευθείαν από φυτά, είτε έμμεσα από βιομηχανικά, εμπορικά, οικιακά και αγροτικά απόβλητα (π.χ. βιοαιθανόλη ή βιοντίζελ) [14]. Οι εφαρμογές των βιοκαυσίμων αφορούν ένα πολύ ευρύ φάσμα, από τα οικιακά τζάκια έως τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρισμού, ενώ η κύρια χρησιμοποιούμενη μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η ενζυματική υδρόλυση.
- Το βιοέλαιο είναι το προϊόν της ταχείας πυρόλυσης και χρησιμοποιείται ως πηγή χημικών και ενέργειας.
- Το βιοαέριο που παράγεται μέσω της αναερόβιας χώνεψης των ζωικών αποβλήτων (κατά κύριο λόγο μεθάνιο), χρησιμοποιείται ως αέριο καύσιμο είτε σε καυστήρες, είτε σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

5) Χρήση βιοεξανθρακωμάτων και τέφρας

Η χρήση των επεξεργασμένων αγροτικών υπολειμμάτων, κυρίως για εφαρμογή στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικά, είτε ανεπεξέργαστα, είτε έπειτα από επεξεργασία ως βιολιπάσματα, για απορρύπανση περιοχών ενδιαφέροντος, για τη ρύθμιση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους (μεγαλύτερη ανάλυση γίνεται στο Κεφ 2.2.2)

6) Η παραγωγή ζωοτροφών, καθώς είναι πλούσια σε πρωτεΐνες.

2.2. Βιοεξανθρακώματα από Αγροτικά Υπολείμματα

Ως βιοεξανθράκωμα (biochar) χαρακτηρίζεται το στερεό υλικό που είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά συστατικά, λεπτόκοκκο και πορώδες υλικό [31] που δημιουργείται σε συνθήκες πλήρης ή μερικής απώλειας οξυγόνου (πυρόλυση). Περιέχει τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό C ο οποίος σε υψηλές θερμοκρασίες περιέχεται σε αρωματικές ενώσεις.

Η τελική θερμοκρασία πυρόλυσης, καθώς και ο ρυθμός πυρόλυσης είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα την απόδοση του βιοεξανθρακώματος [35].

Το βιοεξανθράκωμα βρίσκει ευρείες εφαρμογές στην τροποποίηση εδάφους, ως παράγοντας δέσμευσης άνθρακα σε κυψέλες καυσίμου και υπερπυκνωτές [30, 37].

2.2.1. Μέθοδοι παραγωγής και συνθήκες λειτουργίας

Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, τα βιοεξανθρακώματα παράγονται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, η οποία διακρίνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία, τον ρυθμό και το χρόνο παραμονής σε συμβατική, ταχεία και ακαριαία πυρόλυση [21].

Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική διεργασία αποσύνθεσης της βιομάζας, που πραγματοποιείται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (300°C – 900°C) και σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η πυρόλυση χαρακτηρίζεται ως μια ενδόθερμη διεργασία. Κατά τη διεργασία αυτή η βιομάζα υφίσταται χημική διάσπαση των οργανικών υλικών της, δηλαδή αποσυντίθεται η οργανική μήτρα και παράγονται ένα στερεό υπόλειμμα, τα υγρά και διάφορα αέρια προϊόντα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5 και στο Σχήμα 2.6.

- Τα **αέρια προϊόντα** αποτελούνται από ελαφριά πτητικά συστατικά, υδρογονάνθρακες και υδρατμούς [3]. Τα αέρια μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας, ή στη χημική βιομηχανία.
- Τα **υγρά προϊόντα (bio-oil)** είναι σύνθετα μείγματα νερού και οργανικών ενώσεων, το λεγόμενο και ως βιοέλαιο και χρησιμοποιούνται για ενεργειακή εκμετάλλευση.
- Το **στερεό προϊόν (biochar)** είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα και απαρτίζεται από οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Τα βιοεξανθρακώματα χρησιμοποιούνται για τις αντιρρυπαντικές τους ιδιότητες, ως προσροφητικό μέσο και για παραγωγή ενέργειας [6].

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους (Πίνακα 2.5):

Αργή ή Συμβατική Πυρόλυση ή ανθρακοποίηση (Slow Pyrolysis)

Πρόκειται για την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών που εμπεριέχονται στην βιομάζα και συμβαίνει σε θερμοκρασίες περίπου 400°C με αργούς σταδιακούς ρυθμούς. Προτιμάται κυρίως για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, σύμφωνα με τον Πίνακα 2.5.

Ενδιάμεση ή Ταχεία Πυρόλυση (Intermediate Pyrolysis)

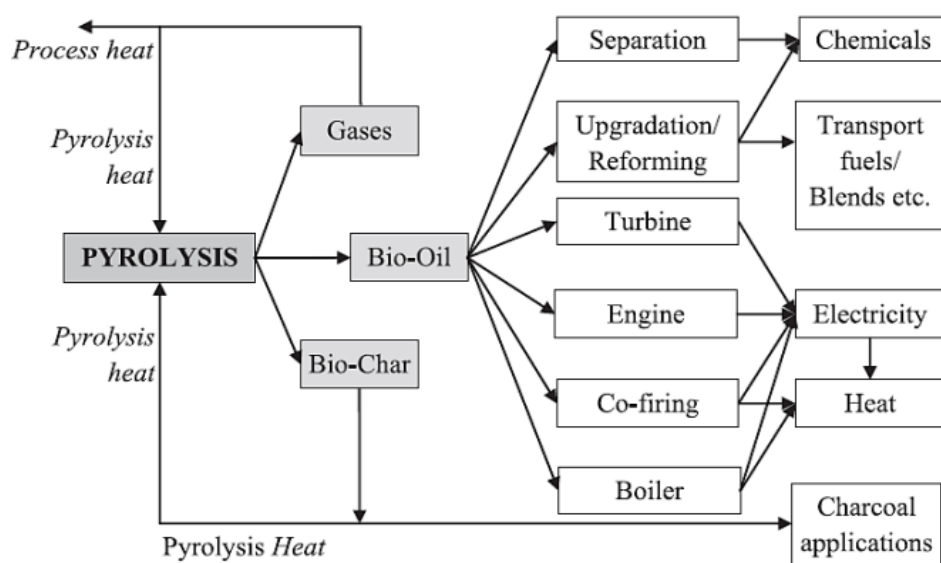
Πρόκειται για την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών που εμπεριέχονται στην βιομάζα και συμβαίνει ταχύτατα και με υψηλούς ρυθμούς με χρόνο παραμονής συνήθως 10-20s. Η οργανική ύλη υπόκειται θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες 450-500°C. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμών οργανικών ενώσεων και για τη μετατροπή της βιομάζας σε υγρό (πίσσα). Στη συγκεκριμένη μέθοδο πρέπει να γίνει ταχεία ψύξη των υγρών προϊόντων [19].

Γρήγορη ή Ακαριαία Πυρόλυση (Fast- Flash Pyrolysis).

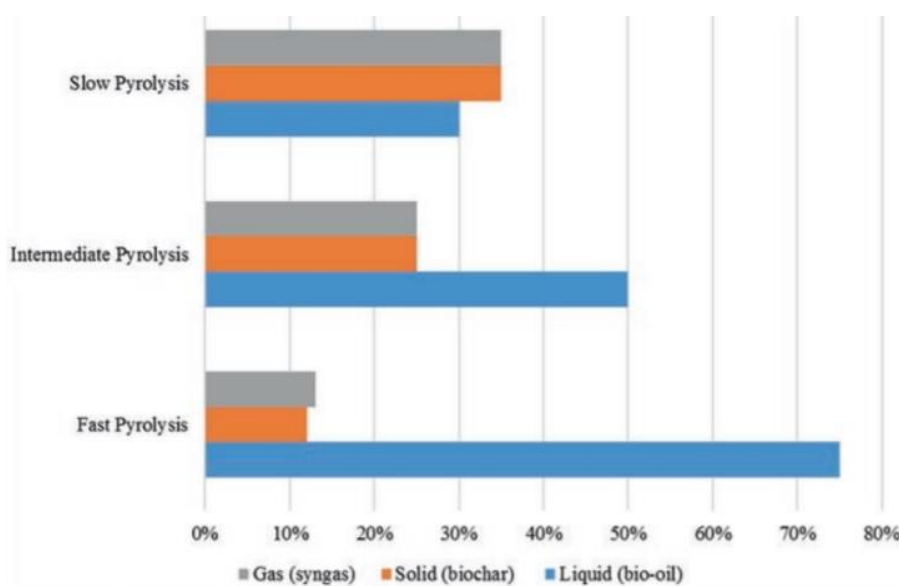
Πρόκειται για την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών που εμπεριέχονται στην βιομάζα σε λίγα δευτερόλεπτα, με ρυθμούς θέρμανσης μεγαλύτερους από 200°C/s [18]. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή βιοελαίου.

Πίνακας 2.5. Τιμές απόδοσης προϊόντων πυρόλυσης [22].

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό Βιοέλαιο	Στερεό (Εξανθράκωμα)	Αέριο
Γρήγορη πυρόλυση	~500°C	μικρός	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500°C	μέτριος	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	~400°C	Πολύ μεγάλος	30%	35%	35%



Σχήμα 2.5. Διαγραμματική απεικόνιση εφαρμογών πυρόλυσης [20].



Σχήμα 2.6. Απόδοση προϊόντων κατά την Συμβατική, την Ταχεία και την Ακαριαία πυρόλυση [32].

2.2.2. Ιδιότητες και χρήσεις

Το στερεό υπόλειμμα της διαδικασίας της πυρόλυσης, δηλαδή το βιοεξανθράκωμα, έχει αρκετά βελτιωμένη σύνθεση και φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με την μη επεξεργασμένη βιομάζα. Συγκεκριμένα οι ιδιότητες του παρουσιάζονται παρακάτω [23]:

- 1) Χαρακτηρίζεται πλούσιο σε οργανικό άνθρακα.
- 2) Εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, καθώς και αυξημένο πορώδες, προσδίδοντας του έτσι την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους, αυξάνοντας έτσι την γονιμότητά του.
- 3) Είναι ανθεκτικό στην αποσύνθεση, την οξείδωση και τη μικροβιολογική αποδόμηση.
- 4) Δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), λόγω της αντίστασής του στην αποσύνθεση.
- 5) Συνεισφέρει στη μείωση των εκπομπών NO_x και CH_4 , συμβάλλοντας έτσι στη μείωση της κλιματικής αλλαγής.
- 6) Απορροφά οργανικούς και ανόργανους ρύπους, όπως βαρέα μέταλλα ή ιόντα μετάλλων, από υγρά ή στερεά λόγω της ύπαρξης αρωματικών δακτυλίων και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, καθώς και λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αντίστοιχα.
- 7) Πρόκειται για αλκαλικό προϊόν, αυξάνοντας έτσι το pH του εδάφους στο οποίο εφαρμόζεται.

Τα τελευταία χρόνια, όσο αυξάνεται ο παγκόσμιος πληθυσμός, προωθείται η χρήση βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδαφών και υδάτων, για τη μείωση της διάβρωσης του εδάφους και τη διατήρηση της ποιότητας του νερού. Τα προϊόντα αυτά προκύπτουν από θερμική επεξεργασία μέσω της πυρόλυσης και είναι πλούσια σε οργανικό άνθρακα. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την χρήση εξανθρακωμάτων, τα οποία παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες είναι αρκετά. Οι κυριότερες εφαρμογές βιοεξανθρακώματος είναι η αύξηση της απόδοσης των αγροτικών προϊόντων [24], οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες του [5], η παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας [25] καθώς και η μείωση στις εκπομπές των αέριων του θερμοκηπίου [26].

Τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροποποιητικά εδάφους. Με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος αυξάνεται το pH, τροποποιώντας την βιοχημική συμπεριφορά του εδάφους, συγκρατώντας με αυτόν τον τρόπο νερό και θρεπτικά συστατικά (N,P,K). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη των φυτών, ευνοώντας ταυτόχρονα τη γονιμότητα του εδάφους. Η εφαρμογή αυτή ενδείκνυται για εδάφη με όξινο pH, λόγω της αλκαλικής φύσης που εμφανίζουν τα βιοεξανθρακώματα [27]. Τα εξανθρακώματα λοιπόν, μπορούν να αξιοποιηθούν και σαν λιπάσματα άνθρακα, καθώς έχει αποδειχθεί ότι είναι φυτοπροστατευτικά, αλλά και αντισταθμιστικά ιχνοστοιχείων. Συμβάλλουν δηλαδή στην ρόφηση βαρέων μετάλλων, στη μείωση εκπομπών NO_x, στη συγκράτηση θρεπτικών στοιχείων και στη αύξηση του pH.

Μια από τις σημαντικότερες χρήσεις του βιοεξανθρακώματος είναι η απορρόπηση εδαφών και υδάτων ως εδαφοβελτιωτικό. Αυτό προκύπτει λόγω των μεγάλων ειδικών επιφανειών που παρουσιάζουν, καθώς και στη δυνατότητα τους να ανταλλάσσουν κατιόντα. Κατά συνέπεια, τα βιοεξανθρακώματα έχουν την ικανότητα να ροφούν βαρέα μέταλλα, οργανικούς και ανόργανους ρύπους που μπορεί να βρίσκονται στο νερό ή στο έδαφος, καθώς και εμπλουτίζουν το έδαφος με άζωτο [28], με σκοπό την αντιμετώπιση προβλημάτων μολυσμένων περιοχών.

Η χρήση του βιοεξανθρακώματος για παραγωγή ενέργειας εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα. Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο του βιοεξανθρακώματος, καθώς και οι μειωμένες εκπομπές NO_x και SO₂, το καθιστούν κατάλληλο για τη χρήση του ως καύσιμο σε αντικατάσταση ορυκτών καυσίμων. Προτιμάται κυρίως η χρήση φυτικής βιομάζας, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς της σε ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη.

Συγχρόνως με τα παραπάνω, τα βιοεξανθρακώματα χρησιμεύουν και ως μέσο αποθήκευσης του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, ελαχιστοποιώντας τις εκπομπές CO₂. Η διαδικασία της πυρόλυσης είναι η αντίθετη διαδικασία της φωτοσύνθεσης των φυτών, όπου ένα μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα αερία [36]. Μέσω της δέσμευσης του άνθρακα έχουμε σταδιακή βελτίωση του εδάφους ως προς την γονιμότητα, έτσι και των φυτών τα οποία στη συνέχεια απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα. Εκτός όμως από τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO₂ και την παραγωγή βιοκαυσίμων προς αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, η χρήση βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος μειώνει και την εκπομπή NO_x και CH₄.

2.3. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Απορρύπανση Εδαφών και Υδάτων

Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχουν προσελκύσει, τα τελευταία χρόνια, οι μελέτες παραγωγής προϊόντων όπως τα βιοεξανθρακώματα, που φαίνεται να παρουσιάζουν όμοιες ιδιότητες με τον ενεργό άνθρακα, ως πρώτη ύλη απορρόφησης οργανικών και ανόργανων ρύπων, για την αποκατάσταση υδάτινων και χερσαίων περιοχών.

Τα βιοεξανθρακώματα, που έχουν υποστεί ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα ή ατμό, παρουσιάζουν ενισχυμένη ικανότητα ρόφησης ρύπων, λόγω του αυξημένου πορώδους τους στην επιφάνεια τους, μετά την βελτιστοποίηση τους.

Η χρήση της υπολειμματικής βιομάζας, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε στοιχειακό άνθρακα, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του πορώδους που έχει έπειτα από τις διεργασίες της πυρόλυσης και της ενεργοποίησης, αποτελεί έναν αρκετά διαδεδομένο τρόπο προσρόφησης και απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό και το έδαφος [3, 33].

Το βιοεξανθράκωμα, λόγω του αλκαλικού pH που διαθέτει, έχει την ικανότητα κατά την εφαρμογή του να αυξάνει το pH του εδάφους, επηρεάζοντας την κινητικότητα των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων. Για τιμές pH μεγαλύτερες του 7 η βιο-διαθεσιμότητα και η διαλυτοποίηση των μετάλλων από τα φυτά είναι πάρα πολύ μικρή, ενώ οι υψηλότερες τιμές pH επιτυγχάνουν τη μείωση της τοξικότητας, εμποδίζοντας την εκχύλιση των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων [34].

Η προσρόφηση των οργανικών ρύπων από το βιοεξανθράκωμα προκύπτει είτε με α) επιφανειακή προσρόφηση, είτε με β) διαχωρισμό του οργανικού μέρους που δεν έχει ανθρακοποιηθεί πλήρως.

Αντίθετα, η ρόφηση και η απομάκρυνση των ανόργανων ρύπων και των βαρέων μετάλλων γίνεται με μια σειρά μηχανισμών. Αρχικά μέσω της ιοντοανταλλαγής το βιοεξανθράκωμα και το μέταλλο μεταφέρουν ιόντα μεταξύ τους και στη συνέχεια το βιοεξανθράκωμα παίρνει τη θέση των μετάλλων, δημιουργώντας σύμπλοκα με οξείδια μετάλλων, του βιοεξανθρακώματος με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες. Τέλος, εμφανίζεται επιφανειακή κατακρήμνιση, όπου τα μέταλλα δεσμεύονται και αποβάλλονται. Η διαδικασία αυτή λειτουργεί σαν μια οικονομική λύση προσρόφησης για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό και τα ρυπασμένα εδάφη [5].

2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια μεγάλη κατηγορία μετάλλων και μεταλλοειδών στοιχείων που παρουσιάζουν έντονο βιολογικό ενδιαφέρον, καθώς συνδέονται με την ρύπανση και την τοξικότητα που παρουσιάζουν στους φυτικούς ιστούς και στο έδαφος, με απώτερο αποδέκτη τον άνθρωπο. Αφορά στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 και του 84, είτε στα μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, είτε με πυκνότητα μεγαλύτερη από 4g/cm^3 . Τα τελευταία χρόνια, με την ταυτόχρονη αύξηση της βιομηχανίας τα επίπεδα των τοξικών αυτών μετάλλων έχουν αυξηθεί [28], ενώ το πρόβλημα είναι ότι δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα.

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, τα ιζήματα, τα παραγόμενα προϊόντα, και σε ζωντανούς οργανισμούς. Συχνά, τα βαρέα μέταλλα είναι αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών, που οδηγεί σε απελευθέρωση τους στα υδάτινα οικοσυστήματα και στον αέρα. Μια ασυνήθιστα υπερβολική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε αυτά, μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προκαλούν επίσης απελευθέρωση βαρέων μετάλλων μέσω των φυτοφαρμάκων, των λιπασμάτων, των μεταλλουργιών, των ορυχείων, των βιομηχανιών, των κοπριών των ζώων κλπ.

Η ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα δυναμικά ανερχόμενο πρόβλημα του πλανήτη. Ο όρος ρύπανση υιοθετείται για να περιγράψει τη συγκέντρωση ρυπογόνων ουσιών στο περιβάλλον σε ποσότητες ικανές να προκαλέσουν αλλαγή της σύστασης του εδάφους, δημιουργώντας διαταραχές στο οικοσύστημα. Τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στο περιβάλλον και δεν αποδομούνται, με αποτέλεσμα να εισέρχονται σταδιακά μέσω των φυτικών και ζωικών οργανισμών στον άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα έχει συνήθως ως αφετηρία τη μόλυνση του νερού. Τοξικές χημικές ουσίες για τα υδάτινα οικοσυστήματα είναι βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), το μαγγάνιο (Mn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το αρσενικό (As), το στρόντιο (Sr) κ.ά.

Οι ανόργανοι ρύποι, και συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, καθώς δρουν ως δηλητήρια και συσσωρεύονται στο περιβάλλον, με συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσής τους στους οργανισμούς που εκτίθενται για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ένα μέρος αυτών καταλήγει στον άνθρωπο, στον οποίο και προκαλούν σοβαρά προβλήματα υγείας.

Μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο νερό ορίστηκαν για λόγους ασφαλείας, ώστε να μην θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών.

Πίνακας 2.6. Ταξινόμηση συστατικών στο νερό ανάλογα με το επίπεδο συγκέντρωσης [29].

Συγκεντρώσεις	Συστατικά
Υψηλές (>5 mg/L)	Ασβέστιο (Ca^{2+}) Δισανθρακικά (HCO_3^-) Θεϊκά (SO_4^{2-}) Μαγνήσιο (Mg^{2+}) Νάτριο (Na^+) Πυρίτιο (SiO_2) Χλωριόντα (Cl^-).
Χαμηλές (0,01-10 mg/L)	Κάλιο (K^+) Στρόντιο (Sr^{2+}) Σίδηρος (Fe^{2+}) Ανθρακικά (CO_3^{2-}) Φθοριόντα (F^-) Νιτρικά (NO_3^-)
Ιχνοσυγκεντρώσεις (<0,1 mg/L)	Αργίλιο Αντιμόνιο Αρσενικό Βάριο Βηρύλλιο Βρώμιο Θάλλιο Ιώδιο Κάδμιο Κοβάλτιο Λίθιο Μαγγάνιο Μολυβδαίνιο Μόλυβδος Ουράνιο Σελήνιο Υδράργυρος Φωσφόρος Χαλκός Χρώμιο Ψευδάργυρος
	Αμιάντος (μη ιοντική μορφή)

2.3.2. Προσρόφηση στροντίου από υδατικά διαλύματα

Το νερό είναι από τις πιο σημαντικές ουσίες στη Γη για την προφύλαξη της ζωής των έμβιων και άβιων οργανισμών. Έτσι λοιπόν, πρέπει να διασφαλίζεται η διατήρηση του και να βελτιώνεται η ποιότητά του. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια συνεχής και αυξανόμενη προσπάθεια για τη βελτίωση της ποιότητας του νερού, καθώς και τη διατήρηση του. Οι ανησυχίες αυτές προκύπτουν από την μόλυνση του υδάτινου πόρου κυρίως από βιομηχανικές εγκαταστάσεις με την προσθήκη βιομηχανικών λυμάτων, που περιέχουν τοξικά για την χλωρίδα και την πανίδα βαρέα μέταλλα. Οι ρύποι αυτοί πρέπει να απομονώνονται και να απομακρύνονται, καθώς είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για τους ζωντανούς οργανισμούς και προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η αομόνωση γίνεται μέσω προσρόφησης τους.

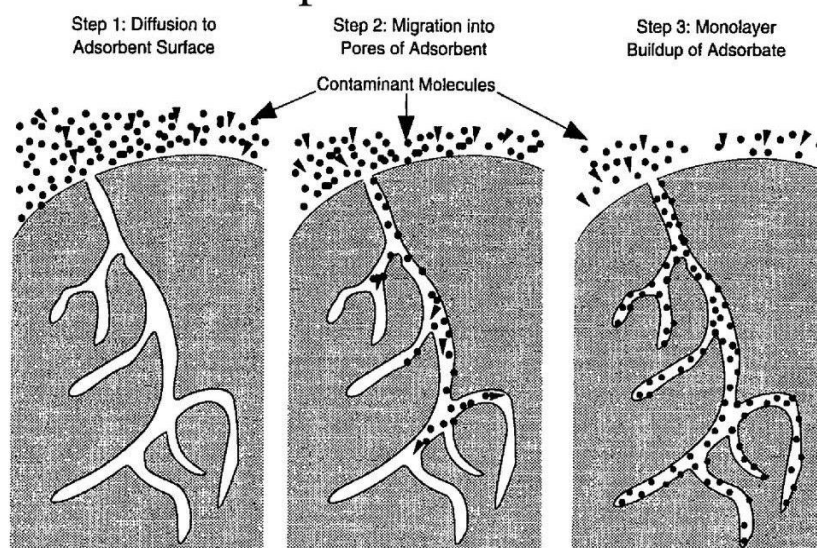
Οι μηχανισμοί μέσω απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων του νερού από το βιοεξανθράκωμα, θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής: []:

1. Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του στροντίου και των μετάλλων του βιοεξανθράκωματος, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.
2. Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του στροντίου και των μετάλλων του βιοεξανθράκωματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με την οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του.
3. Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες.
4. Επιφανειακή κατακρήμνιση

Για να προκύψει λοιπόν η προσρόφηση μιας ουσίας πρέπει να πραγματοποιηθούν τα εξής βήματα [58]:

- 1) Μεταφορά του υλικού προς προσρόφηση στο διάλυμα
- 2) Διάχυση του υλικού από τον κύριο όγκο στην επιφανειακή στοιβάδα του προσροφητή.
- 3) Δημιουργία μιας ένωσης μεταξύ της ροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου έχοντας σαν τελικό αποτέλεσμα την συγκράτηση και την προσρόφηση της ουσίας.

Adsorption Mechanism

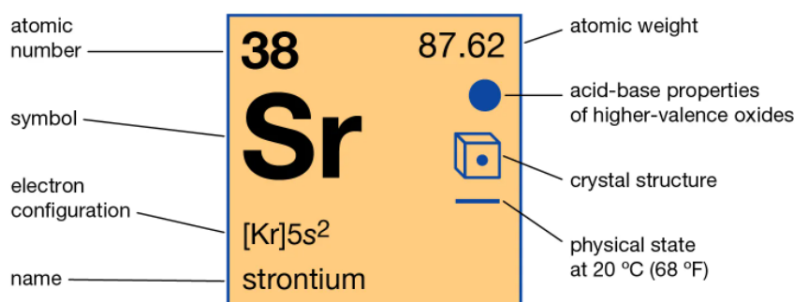


Εικόνα 4.1. Μηχανισμός προσρόφησης [58].

Η διαδικασία παραγωγής κινητικών μοντέλων προσρόφησης στρόντιου πραγματοποιήθηκε για την μελέτη του ρυθμού ρόφησης του μετάλλου, καθώς και για τη μεταβολή της ανάλογα με τη συγκέντρωση του μετάλλου στα διαλύματα. Κατά αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η αποτελεσματικότερη ανάλυση για τους μηχανισμούς προσρόφησης, για τα στάδια παραγωγής τελικών προϊόντων, αλλά και πολύπλευρων πληροφοριών για την χημική συμπεριφορά των ουσιών προς μελέτη που έλαβαν χώρα στην προκειμένη αντίδραση.

Στρόντιο

Strontium



 Alkaline-earth metals	 Solid
<div style="position: absolute; top: 50%; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%); width: 5px; height: 5px; background-color: white;"></div> Face-centred cubic	 Strongly basic

Σχήμα 2.7. Σχηματική απεικόνιση ιδιοτήτων στρόντιου [47].

Το στρόντιο (Sr) είναι χημικό μεταλλικό στοιχείο της ομάδας δύο του Περιοδικού Πίνακα (II_A), με ατομικό αριθμό 38 και ατομικό βάρος 87.62. Είναι μαλακό μέταλλο με ασημή λάμψη, αλλά οξειδώνεται γρήγορα αποκτώντας κιτρινωπό χρώμα. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 769°C και η θερμοκρασία βρασμού του 1384°C. Απαντάται σε βράχους, στο χώμα, στη σκόνη, στον άνθρακα και το πετρέλαιο. Το στρόντιο στο φυσικό περιβάλλον δεν είναι ραδιενεργό και βρίσκεται σε τέσσερα σταθερά ισότοπα τα ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr και ⁸⁸Sr. Τα πιο κοινά ραδιενεργά ισότοπα είναι το ⁹⁰Sr και το ⁸⁵Sr, με το πρώτο να παράγεται κατά την έκρηξη πυρηνικών όπλων σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, με χρόνο ημιζωής 28 έτη και 64.8 ημέρες αντίστοιχα [43].

Η έκθεση σε στρόντιο γίνεται από την κατάποση μολυσμένων τροφίμων, νερού και με την αναπνοή μολυσμένου αέρα. Το στρόντιο αφομοιώνεται από τα οστά και τα δόντια [44], όπου συνεχίζει να διοχετεύει ηλεκτρόνια, καταστρέφοντας λόγω της ακτινοβολίας τον μυελό των οστών, επηρεάζοντας τη διαδικασία σχηματισμού νέων αιμοσφαιρίων, προκαλώντας αναιμία αιμορραγίες, καθώς και καρκίνο των οστών [46].

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα, μελετώντας τα υδατικά διαλύματα στρόντιου σε συνδυασμό με τη χρήση ενεργοποιημένων και μη-ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων έχει παρουσιάσει πληθώρα θετικών ευρημάτων, σχετικά με την προσρόφηση του από τα βιοεξανθρακώματα.

Οι διαδικασίες λειτουργίας με σκοπό την κατακράτηση του στρόντιου, αλλά και γενικότερα επικίνδυνων για τη υγεία βαρέων μετάλλων, από ρυπασμένα ύδατα με εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων, έχουν μελετηθεί εκτενώς και ορισμένες από αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.

Σύμφωνα με του Abida Kausar, et. al. [43], οι οποίοι μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης στρόντιου από υδατικά διαλύματα με τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα φλοιού φιστικιού, αναφέρουν ότι η ποσότητα του υλικού ρόφησης, καθώς και το pH του μέσου, επηρεάζουν άμεσα τη διαδικασία δέσμευσης του Sr στον φλοιό του φιστικιού. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι η βέλτιστη τιμή pH για το βιοεξανθράκωμα ήταν ίση με 9 και για το τροποποιημένο φιστίκι με NaOH ήταν ίση με 7. Οι μέγιστες ποσότητες βιοαπορρόφησης στρόντιου, για το φυσικό και το τροποποιημένο φιστίκι με NaOH, ήταν 9.4 mg/g και 17.6 mg/g, αντίστοιχα.

Τα πειράματα των Vijoyeta Chakraborty, et. al. [44], που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση πριονιδιού σε τρεις μορφές: ακατέργαστο πριονίδι και δύο θερμικά τροποποιημένα πριονίδια έδειξαν ότι, με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται απότομη αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του προσροφητικού, με μέγιστη απομάκρυνση του στρόντιου 95% στους 326.15 K και pH ίσο με 7.41. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της επιφανειακής

δραστηριότητας, καθώς η υψηλή θερμοκρασία σε συνδυασμό με την υψηλή δόση προσροφητικού, αυξάνει τις ενεργές θέσεις του προσροφητικού, γεγονός που βοηθάει στην απομάκρυνση του Sr^{+2} .

Ταυτόχρονα, άλλες μελέτες, των A. Ahmadpour et. al. [45], έδειξαν πώς τα εξανθρακώματα προερχόμενα από τον φλοιό του αμυγδάλου εμφανίζουν αυξημένη αποδοτικότητα προσρόφησης του στροντίου, λόγω της ισχυρής συγγένειας τους με το στρόντιο σε ορισμένα διαλύματα. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης στην πράσινη γάστρα αμυγδάλου βρέθηκε ότι είναι 116.3 mg g^{-1} . Επίσης, αναφέρουν ότι οι καρβοξυλικές ομάδες της αγροτικής βιομάζας συμμετέχουν ενεργά στην διαδικασία δέσμευσης του στροντίου, λόγω των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

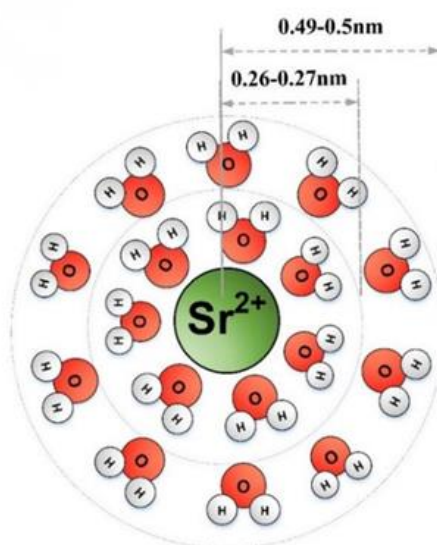
Συμπληρώνοντας τις παραπάνω έρευνες, οι Sherif A. Younis et al. [51], έκαναν χρήση βιοεξανθρακωμάτων από άχυρο ρυζιού, από την Αίγυπτο, σε υδατικά αλατούχα διαλύματα, με στόχο την προστασία από την εναπόθεση ορυκτών αλάτων σε κοιτάσματα πετρελαίου, μέσω της προσρόφησης Ba και Sr. Διαπίστωσαν πως, η προσρόφηση εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος και από τις μεταλλικές ιδιότητες των τοξικών ουσιών, με βέλτιστες συνθήκες αυτές της θερμοκρασίας $45 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 8 και χρόνο επαφής τις 15 ώρες. Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, λόγω της μεγαλύτερης συγγένειας ρόφησης του Sr με το εξανθράκωμα, προέκυψε και υψηλότερη ρόφηση σε σχέση με το Ba 10.1 mmol/g και 2.5 mmol/g , αντίστοιχα.

Οι Jaegwan Shin et al. [52], έχοντας ερευνήσει την προσρόφηση ραδιενεργού Sr^{2+} μέσω μαγνητικών και μη εξανθρακωμάτων, προερχομένων από κατακάθια καφέ, εξακρίβωσαν πως τα δείγματα που είχαν υποστεί προεπεξεργασία με FeCl_3 εμφάνιζαν αυξημένη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερο συνολικό όγκο πόρων, βοηθώντας έτσι στη μέγιστη ανάκτηση με το μαγνητικό διαχωρισμό (περίπου 90%). Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Sr^{2+} με βιοεξανθρακώματα (33.4–34.1%) δεν διέφερε πολύ με αυτή των μαγνητικών βιοεξανθρακωμάτων (33.1–33.9%). Εφαρμόζοντας τα μοντέλα των ισόθερμων, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η προσρόφηση του Sr^{2+} από τα μαγνητικά και τα μη επεξεργασμένα βιοεξανθρακώματα περιγράφεται καλύτερα από το κινητικό μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης ($R^2 = 1.000$) και το μοντέλο ισόθερμης Langmuir ($R^2 = 0.999$), σε σύγκριση με το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ($R^2 \leq 0.602$) και το μοντέλο ισόθερμης Freundlich.

Τέλος, οι Jisen Jang, et. al. [46], παρατήρησαν πραγματοποιώντας δοκιμές προσρόφησης στροντίου σε υδατικά διαλύματα, με βιοεξανθρακώματα άχυρου, πως διαφορετικά μεγέθη κόκκων, εμφανίζουν διαφορετικά ποσοστά ρόφησης. Όσο η διάμετρος των πόρων μειώνονταν, η ειδική επιφάνεια των σφαιριδίων με μικροπορώδη δομή γινόταν μεγαλύτερη. Τα σφαιρίδια με τη μικρότερη διάμετρο έδειξαν μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 175.95

mg/g, σε αρχική συγκέντρωση στροντίου 10 g/L, στους 35°C και σε pH ίσο με 7. Ταυτόχρονα, η ικανότητα προσρόφησης στροντίου παρουσία ανταγωνιστών ιόντων (Ca^+ , Na^+) μειώθηκε. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του στροντίου στο άχυρο παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων ελαττώθηκε σημαντικά, καθώς φαίνεται ότι οι ιοντικές ακτίνες των ιόντων του Ca^{2+} και του Na^+ είναι παρόμοιες με αυτή του Sr^{2+} , όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8, επομένως, ανταγωνίζονται το στρόντιο στη σύνδεση με το βιοεξανθρακώματα.

Οι εσωτερικοί και εξωτερικοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν το πρώτο και το δεύτερο κέλυφος ενυδάτωσης



Σχήμα 2.8. Σχηματική απεικόνιση των κελυφών ενυδάτωσης στο ιόν του στροντίου (Sr^{2+}) [49].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Συλλογή και Επεξεργασία Δειγμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη πειραματική διαδικασία ήταν τα εξής δείγματα αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας:

1. Φλοιός αμυγδάλου από ιδιώτη αγροτικό παραγωγό στο Αγρίνιο.
2. Πυρήνες ροδάκινου από την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Γιαννιτσών.
3. Φλοιός καρυδιού από ιδιώτη αγροτικό παραγωγό του νομού Ξάνθης.



Εικόνα 3.1. Δείγματα αρχικών βιομαζών πριν την κατεργασία.

3.1.1. Συλλογή, θραύση και άλεση

Για την περεταίρω χρήση και αξιοποίηση των παραπάνω δειγμάτων απαιτείται μια προεργασία. Αρχικά, όλα τα δείγματα αγροτικής βιομάζας (φλοιός αμυγδάλου, πυρήνες ροδάκινου και φλοιός καρυδιού) ξηράνθηκαν σε φούρνο, σε θερμοκρασία 105°C, για 24 ώρες προκειμένου να αποβληθεί όλη η υγρασία τους. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κονιοποίηση σε μαχαιρόμυλο «Pulverisette 15» της εταιρίας FRITSCH (Εικόνα 3.3). Και τέλος, την άλεση διαδέχτηκε η κοσκίνιση ώστε η κοκκομετρία των δειγμάτων να είναι ίση με $-1+0.5\text{ mm}$. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την κοσκίνιση των τελικών υλικών ήταν τα δονούμενα κοσκίνα «Analysette 3 Pro», από την εταιρία FRITSCH (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2. Κόσκινα τύπου Analysette 3 Pro, FRITSCH.



Εικόνα 3.3. Μαχαιρόμυλος άλεσης τύπου PULVERISETTE 15.

3.1.2. Χαρακτηρισμός

Για τον χαρακτηρισμό των παραπάνω δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε προσεγγιστική, στοιχειακή, ορυκτολογική και χημική ανάλυση στα Εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, ώστε να προσδιοριστούν οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Προσεγγιστική ανάλυση

Κατά τη προσεγγιστική ανάλυση υπολογίζονται και αναγράφονται τα ποσοστά από τα δείγματα της κατά βάρος σύστασης σε μόνιμο άνθρακα (fixed carbon) καθώς και σε υγρασία (moisture), πτητική ύλη (volatile matter), και τέφρα (ash).

Προσδιορισμός υγρασίας μέσω του προτύπου EN 14775 (moisture)

Ο προσδιορισμός της υγρασίας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Αρχικά, ζυγίστηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g, από κάθε δείγμα, στον αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια της τάξης 0.1 mg και στη συνέχεια, θερμάνθηκε σε φούρνο ξήρανσης για δύο ώρες σε θερμοκρασία 110°C. Το δείγμα ζυγίστηκε για δεύτερη φορά για τον προσδιορισμό του ποσοστού της υγρασίας, μισή ώρα μετά την ξήρανση, για να έχει αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Η ίδια διαδικασία εκτελέστηκε και στα υπόλοιπα δείγματα. Το ποσοστό της υγρασίας στο δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Ποσοστό υγρασίας } W \% = \frac{W_{\text{αρχ.}} - W_{\text{τελ.}}}{W_{\text{αρχ.}}} * 100\% \quad (3.1)$$

Όπου: $W_{\text{αρχ.}}$ είναι το βάρος του αρχικού δείγματος, πριν την ξήρανση (g) και $W_{\text{τελ.}}$ το τελικό βάρος του δείγματος, μετά την ξήρανσή του (g).

Προσδιορισμός τέφρας μέσω του προτύπου EN 14775 (ash)

Ο προσδιορισμός της τέφρας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Σύμφωνα με το παραπάνω πρότυπο, κάθε δείγμα απαλλαγμένο από την υγρασία υπόκειται σε καύση σε θερμοκρασία 550°C.

Μετά το πέρας της καύσης, το δείγμα ζυγίστηκε για δεύτερη φορά, μισή ώρα μετά την ξήρανση, που έχει αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Το ποσοστό της τέφρας στο δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Ποσοστό τέφρας } \% = \frac{W_{\text{τελ.}}}{W_{\text{ξηρό}}} * 100\% \quad (3.2)$$

Όπου: $W_{\text{τελ.}}$ είναι το βάρος μετά την καύση του αρχικού δείγματος (g) και $W_{\text{ξηρό}}$ είναι το τελικό βάρος του δείγματος, μετά την ξήρανσή του (g).

Προσδιορισμός πτητικής ύλης (volatile matter)

Τα πτητικά συστατικά είναι τα προϊόντα που παράγονται κατά την πυρόλυση και διακρίνονται στα βαρέα συμπυκνωμένα πτητικά συστατικά (πίσσες και υδατικό κλάσμα) και στα ελαφριά αέρια (αέριο).

Για τον προσδιορισμό των πτητικών στα δείγματα ακολουθήθηκε η διαδικασία της πυρόλυσης, όπου για κάθε δείγμα, τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer ποσότητα περίπου ίση με 25 mg . Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας παρέμεινε σταθερός μέχρι τους 110°C, όπου και διατηρήθηκε για δεκαπέντε λεπτά, ώστε το δείγμα να ξηρανθεί. Στη συνέχεια, το δείγμα πυρολύθηκε μέχρι τους 850°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min όπου παρέμεινε για 10 λεπτά ακόμα.

Μόνιμος άνθρακας (Fixed Carbon)

Το ποσοστό του περιεχόμενου μόνιμου άνθρακα του δείγματος επί ξηρού υπολογίζεται ως εξής:

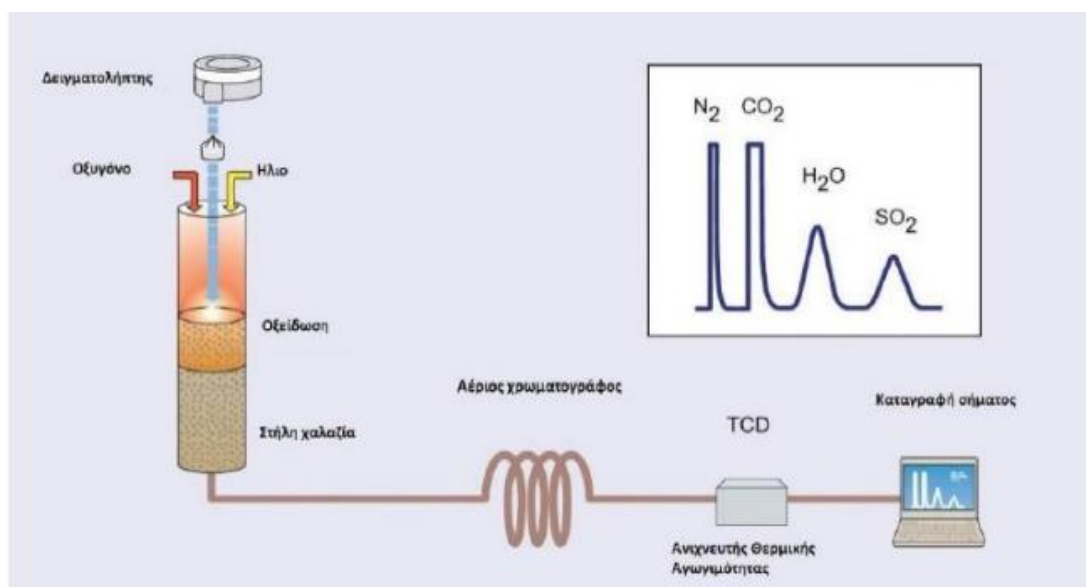
$$\text{Μόνιμος άνθρακας (επί \% ξηρού)} = 100 - [\text{Τέφρα (\%)} - \text{Πτητικά (\%)}] \quad (3.5)$$

Στοιχειακή ανάλυση

Κατά τη στοιχειακή ανάλυση ανιχνεύθηκαν οι μέσες τιμές της επί τοις εκατό περιεκτικότητας των στοιχείων του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του οξυγόνου (O), του αζώτου (N) και του θείου (S) στις βιομάζες και στα βιοεξανθρακώματα τους, σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289, με χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, από την εταιρία Thermo Fisher Scientific, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4, σύμφωνα με τη διάταξη της Εικόνας 3.5, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμειωτήρων, στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Εικόνα 3.4. Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific [6].



Εικόνα 3.5. Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή [6].

Μέσω του παραπάνω ανιχνευτή προσδιορίζονται τα ποσοστά του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου, που περιέχονταν στα δείγματα ενώ το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των ποσοστών του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου, του θείου και της τέφρας επί ξηρού, από το 100 σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

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

Χημική ανάλυση τέφρας

Για τη χημική ανάλυση της τέφρας σε ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία, των προς μελέτη δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), από την εταιρία Agilent Technologies (ICP – MS τύπου 7500 cx).

Αρχικά, προηγήθηκε η διαλυτοποίηση των τεφρών, καθώς η μέτρηση στο όργανο αυτό πραγματοποιείται σε υγρά δείγματα, σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a, και έπειτα υπολογίστηκαν οι μετρήσεις στα υγρά δείγματα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των αποτελεσμάτων σε mg/kg και ppm για τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία αντίστοιχα. Τα ιχνοστοιχεία και τα ανόργανα συστατικά που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: Fe, Mg, Na, Ca, Al, K, Cr, Ti, Mn, Cd, Hg, Pb, Ni, Cu, Zn, As και μαζί με τα όρια ανίχνευσης του οργάνου παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2.

Η διαδικασία της χημικής ανάλυσης της τέφρας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Πίνακας 3.1. Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για τα κύρια στοιχεία.

Κύριο Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (mg/L)
Na	9.9×10^{-2}
Mg	5.33×10^{-4}
Al	3.89×10^{-3}
K	1.46×10^{-2}
Ca	2.03×10^{-1}
Fe	1.4

Πίνακας 3.2 Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για τα ιχνοστοιχεία.

Ιχνοστοιχείο	Όριο ανίχνευσης (μg/L)
Mn	4.75×10^{-2}
Cu	2.95×10^{-1}
Zn	2.68×10^{-1}
As	3.49×10^{-1}
Pb	4.71×10^{-3}
Sr	2.9×10^{-3}
Cd	1.12×10^{-1}
Hg	3.65×10^{-3}

3.2. Παραγωγή Ενεργοποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων

3.2.1. Περιγραφή εξοπλισμού

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για την εκτέλεση της πυρόλυσης των αγροτικών υπολειμμάτων βιομάζας, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης (Σχήμα 3.1.), η οποία αποτελείται από τα εξής:

- έναν αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα με κυλινδρική διάταξη, ύψους 14 εκατοστών και διαμέτρου 7 εκατοστών, σφραγισμένο με καπάκι και πυράντοχη κεραμική φλάντζα, για την αποφυγή διαρροής αερίων, όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.8.
- μία φιάλη αζώτου.
- έναν σωλήνα παροχής αερίου (N_2 είτε H_2O είτε CO_2) που συνδέεται με τον αντιδραστήρα και το θερμοστοιχείο, ώστε να μετράται η εσωτερική θερμοκρασία της κλίνης. Το καπάκι του αντιδραστήρα φέρει μια οπή μέσω της οποίας διαφεύγουν τα πτητικά συστατικά.
- έναν φούρνο 'Nabertherm' υψηλών θερμοκρασιών, σύμφωνα με την Εικόνα 3.7.
- έναν ρυθμιστή της θερμοκρασίας φούρνου, όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.8.
- μια εμβολοφόρο αντλία παροχής νερού για την παραγωγή ατμού μέσα στο σπιράλ που περιβάλλει τον αντιδραστήρα (piston pump), όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.9.



Εικόνα 3.6. Αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα και πυράντοχη σίτα.



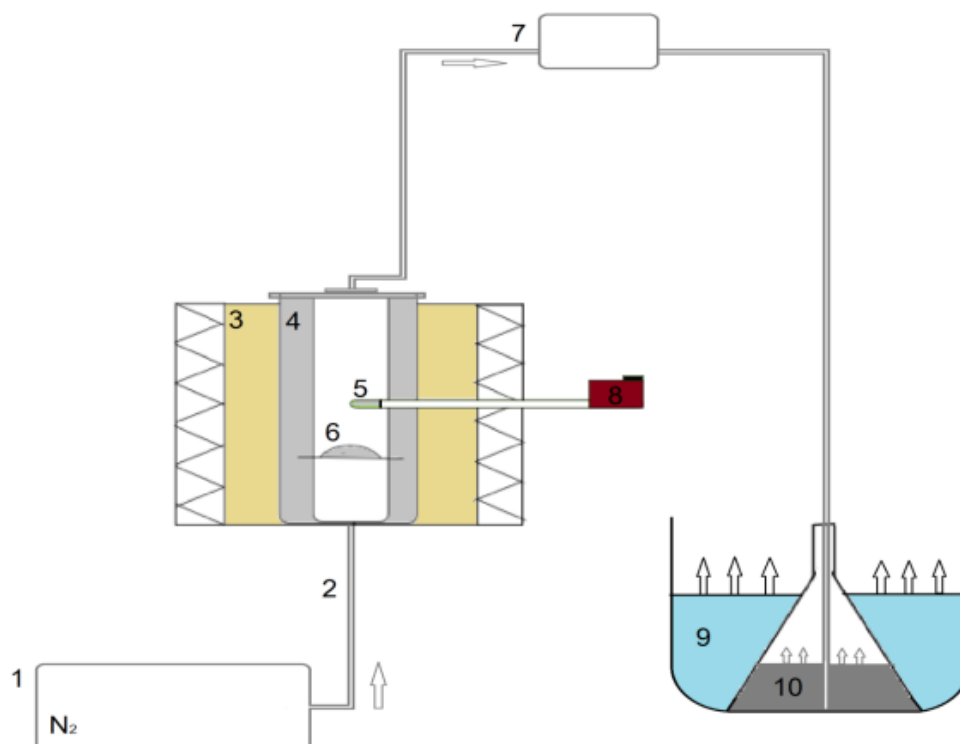
Εικόνα 3.7. Φούρνος Nabertherm.



Εικόνα 3.8. Ρυθμιστής θερμοκρασίας.



Εικόνα 3.9. Συσκευή παροχής ατμού με σωληνάκια σύνδεσης και σύριγγα με απιονισμένο νερό σε υγρή μορφή.



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

Σχήμα 3.1. Διάταξη Σταθερής Κλίνης [48].

3.2.2. Πειραματική διαδικασία

Για την πειραματική διαδικασία της πυρόλυσης και της φυσικής ενεργοποίησης , εκτελέστηκαν οι παρακάτω εργασίες:

- 1) Πριν την έναρξη της πυρόλυσης, καθαρίστηκαν οι σωλήνες και διοχετεύτηκε αέριο άζωτο στον αντιδραστήρα για 30 min, για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου.
- 2) Αρχικά, συλλέχθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα βιομάζας της τάξεως περίπου 15 g και τοποθετήθηκε σε ειδικά διαμορφωμένη πυράντοχη σίτα κατακράτησης εντός του χαλύβδινου αντιδραστήρα.
- 3) Στην συνέχεια, σφραγίστηκε ο αντιδραστήρας και τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του φούρνου. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση ήταν το άζωτο (N_2), με σταθερή ροή 200 mL/min.
- 4) Ο πλαστικός σωλήνας εξόδου βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, το οποίο ήταν βυθισμένο σε πάγο και ταυτόχρονα ξεκίνησε η πυρόλυση.
- 5) Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε σε 10 °C/min έως τους 700 °C ή 800 °C για κάθε πείραμα, στις οποίες παρέμεινε για 30 min μέχρι το σβήσιμο του φούρνου.
- 6) Τα αέρια της πυρόλυσης τα οποία εκλύονταν συλλέχθηκαν σε κωνική φιάλη, που περιείχε ισοπροπανόλη.
- 7) Μετά το πέρας της διεργασίας, συλλέχθηκαν τα βιοεξανθρακώματα και το βιοέλαιο από τον αντιδραστήρα και μετρήθηκε η μάζα τους.
- 8) Για την δημιουργία φυσικά ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος μέσω ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα, έγινε επανατοποθέτηση του βιοεξανθρακώματος στον αντιδραστήρα.
- 9) Έπειτα, ρυθμίστηκε η επιθυμητή θερμοκρασία, παρουσία αζώτου.
- 10) Στη συνέχεια, διεκόπη η παροχή αζώτου και ξεκίνησε η παροχή ατμού στον αντιδραστήρα μέσω εμβολοφόρου αντλίας με σταθερή παροχή απιονισμένου νερού, που μετατρεπόταν σε ατμό, για 60 min και μετά το πέρας των 60 min έγινε το αντίστροφο.
- 11) Η παροχή του ατμού ήταν σταθερή και ίση με 2500 mL/min.
- 12) Στην περίπτωση ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα, η ροή ήταν σταθερή και ίση με 200 mL/min.
- 13) Τέλος, προσδιορίστηκε η τελική μάζα του δείγματος.

Κατά την πυρόλυση της βιομάζας προκύπτουν τα πτητικά συστατικά όπου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) στα βαρέα συμπυκνωμένα συστατικά που συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας μια κωνική γυάλινη φιάλη βυθισμένη σε παγόλουτρο, με διαλύτη την ισοπροπανόλη και β) στα ελαφριά αέρια.

Το ποσοστό της μάζας των βαρέων πτητικών του δείγματος προσδιορίζεται ως εξής:

$$\text{Βιοέλαιο (\%)} = \frac{M}{W} * 100\% \quad (3.3)$$

Όπου: Μ είναι το βάρος που έχουν τα βαρέα πτητικά (g) και

W είναι το βάρος του αρχικού δείγματος επί ξηρού (g).

Το ποσοστό των ελαφριών πτητικών υπολογίζεται από την αφαίρεση του παραγόμενου εξανθρακώματος (περιλαμβανομένου της τέφρας και του μόνιμου άνθρακα) και του βιοελαίου από το 100:

$$\text{Αέριο (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Εξανθράκωμα (\%)} - \text{Βιοέλαιο (\%)}] \quad (3.4)$$

3.2.3. Χαρακτηρισμός

Προσεγγιστική, στοιχειακή και χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων

Η προσεγγιστική, στοιχειακή και χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα των βιοεξανθρακωμάτων ακολούθησε την μεθοδολογία που περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 3.1.2.

Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους

Με τον όρο ειδική επιφάνεια ενός κόκκου αποδίδεται η αναλογία της εξωτερικής του επιφάνειας προς τη μάζα του, η οποία σε σχέση με τη διάμετρο του κόκκου είναι αντιστρόφως ανάλογη. Έτσι λοιπόν, για ένα δείγμα που αποτελείται από ένα σύνολο ανισομεγεθών κόκκων η ειδική επιφάνεια ορίζεται σαν το κλάσμα της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος ως προς τη μάζα του και σαν μικρόποροι θεωρούνται οι κόκκοι που έχουν διάμετρο μικρότερη των 20Å. Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας ενός

δείγματος που έχει υποστεί λειοτριβήση, μετράται ο όγκος του αδρανούς αερίου που απορροφάται από την επιφάνεια των κόκκων του, ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας. Για τον σχηματισμό ενός στρώματος μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού χρειάζεται V_m όγκος απορροφημένου αερίου.

Παρατίθενται η εξίσωση B.E.T. (Brunauer, Emmett και Teller), η οποία συσχετίζει την πίεση με τον όγκο του απορροφημένου αερίου:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

Όπου: V είναι ο όγκος του αερίου που απορροφήθηκε σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0 και C σταθερό.

Προτού πραγματοποιηθεί η μέτρηση της προσρόφησης, τα δείγματα, απαερώνονται για 8 με 10 ώρες σε θερμοκρασία 150°C , σε συνθήκες κενού και πίεσης 10^{-6} torr και ο όγκος των μικροπόρων υπολογίζεται μέσω της t - μεθόδου με δεδομένα προσρόφησης N_2 .

Στην μέθοδο B.E.T. χρησιμοποιούνται τα στοιχεία προσρόφησης για το N_2 σε διάφορες σχετικές πιέσεις, εντός εύρους τιμών από 0.03-0.3, όπου καλύπτεται η εξωτερική επιφάνεια του εκάστοτε δείγματος από το μονομοριακό στρώμα N_2 .

Αρχικά, συλλέχθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα ξηρού βιοεξανθρακώματος από κάθε δείγμα περίπου ίσο με 0.5g και τοποθετήθηκε σε ειδικό φιαλίδιο. Χρησιμοποιώντας την αυτόματη ογκομετρική συσκευής, τύπου Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome, υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια μέσω της προσρόφησης N_2 στους 77K.

3.3. Πειράματα Προσρόφησης Sr

Τα βιοεξανθρακώματα, που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα απορρόπησης υδάτων από βαρέα μέταλλα, ήταν τα φυσικά ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα. Η επιλογή αυτή έγινε διότι τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα διαθέτουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και εμφανίζουν μεγαλύτερο πορώδες, καθιστώντας τα έτσι ιδανικά για προσρόφηση βαρέων μετάλλων, τοξικών ουσιών, καθώς και άλλων περιβαλλοντικών ρύπων.

Στο σύνολο, τα προσροφητικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν και μελετήθηκαν ήταν τρία ενεργοποιημένα δείγματα βιομάζας: του φλοιού του αμυγδάλου, του πυρήνα του ροδάκινου και φλοιού του καρυδιού. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα ήταν διαλείποντος έργου κινητικής και προσρόφησης.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν, αρχικά, πέντε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων: Διάλυμα 1 ppm Sr, διάλυμα 5 ppm Sr, διάλυμα 10 ppm Sr, διάλυμα 50 ppm Sr και διάλυμα 100 ppm Sr με διαλυτοποίηση και αραίωση του υδατοδιαλυτού νιτρικού στροντίου Sr (NO_3) με απιονισμένο νερό.

Παρακάτω ακολουθούν αναλυτικά τα κινητικά πειράματα και τα πειράματα της προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν.

3.3.1. Κινητικά πειράματα

Η πειραματική διαδικασία της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με στόχο τον προσδιορισμό του χρονικού ορίου που χρειάζεται, προκειμένου να επέλθει κορεσμός μεταξύ της στερεής ύλης και υγρής φάσης. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ισορροπίας που ακολούθησε. Για να επέλθει ισορροπία, προηγείται ο κορεσμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, όσο αυξάνεται το χρονικό διάστημα επαφής, προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο, ελάττωση του ρυθμού αύξησης της προσροφητικής ικανότητας.

Για την εκπόνηση των κινητικών πειραμάτων, η αρχική συγκέντρωση του στροντίου ήταν 100ppm Sr. Η επιλογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης έγινε, έτσι ώστε να είναι αρκετά υψηλότερη από τα όρια για το πόσιμο νερό.

Για τα κινητικά πειράματα των φυσικά ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, εκτελέστηκαν οι παρακάτω εργασίες:

- 1) Μετρήθηκε με αναλυτικό ζυγό ακριβείας αντιπροσωπευτική ποσότητα βιοεξανθρακώματος 0.25 g από κάθε δείγμα και με ογκομετρικό κύλινδρο ποσότητα 50 mL από το διάλυμα των 10 ppm.
- 2) Δημιουργία μιγμάτων αποτελούμενα από το βιοεξανθράκωμα και το διάλυμα στροντίου (προσροφητής/προσρόφημα) για κάθε ένα από τα δείγματα προς μελέτη (5g/L).

- 3) Καταγραφή pH.
- 4) Ανάδευση των μιγμάτων σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- 5) Λήψη ποσότητας 3mL με τη χρήση αριθμημένου σιφωνίου και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (0', 15', 30', 60', 120', 180', 300' για τα δείγματα φλοιών αμυγδάλου και πυρήνων ροδάκινου ενεργοποιημένα με ατμό στους 700°C και με διοξείδιο του άνθρακα στους 800°C και 0', 15', 30', 60', 120' για τα δείγματα φλοιών καρυδιού ενεργοποιημένα με ατμό στους 700°C και με διοξείδιο του άνθρακα στους 800°C).
- 6) Διήθηση του δείγματος με φίλτρα Whatman (No 1001-090) και μεταφορά σε μικρότερα φιαλίδια.
- 7) Καταγραφή νέου pH για κάθε χρονικό διάστημα και αποθήκευση στο ψυγείο.
- 8) Μέτρηση ποσότητας στροντίου που προσροφήθηκε από τα εξανθρακώματα, αφαιρώντας την τελική συγκέντρωση του στροντίου που μετρήθηκε στην υγρή φάση από την αρχική συγκέντρωση στην υγρή φάση.

3.3.2. Πειράματα ισορροπίας

Γενικά, κατά την δημιουργία διαλυμάτων στερεού με ρευστό, τα μόρια του ρευστού προσκρούουν πάνω στην επιφάνεια του στερεού και ορισμένα προσροφούνται. Με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα αυξάνεται, μέχρι να προκληθεί κορεσμός, όπου το σύστημα φτάνει σε ισορροπία που καλείται προσροφητική ισορροπία. Έχει αποδειχθεί πως η προσρόφηση σε συνθήκες ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία περιγράφεται από τις ισόθερμες προσρόφησης. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης είναι μαθηματικές εξισώσεις, απαραίτητες για την διεξαγωγή των πειραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την καλύτερη κατανόηση του τρόπου που κατανέμεται η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και την ικανότητα προσρόφησης του υλικού σε διαφορετικές συνθήκες. Πρόκειται δηλαδή για εξισώσεις, όπου η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στο προσροφητικό υλικό διερμηνεύεται συναρτήσει της συγκέντρωσης. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίνονται με τις μαθηματικές εκφράσεις με σκοπό την καλύτερη ερμηνεία του μηχανισμού προσρόφησης. Ποικίλα μοντέλα έχουν προταθεί, με στόχο τον προσδιορισμό του μηχανισμού ρόφησης. Στην συγκεκριμένη μελέτη εξετάζονται οι πιο γνωστές από αυτές, που περιγράφουν καλύτερα το φαινόμενο της

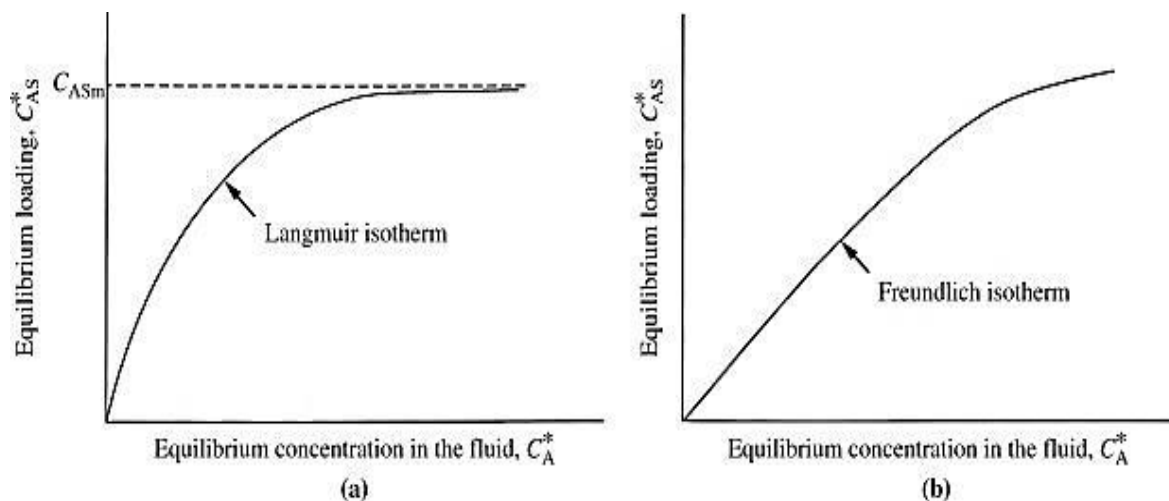
προσρόφησης ρύπων από τα στερεά των υδατικών διαλυμάτων. Η εξίσωση ισόθερμης Langmuir καθώς και η εξίσωση ισόθερμης Freundlich, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν, απεικονίζονται στο Σχήμα 4.6.

Τα πειράματα ισορροπίας εκτελέστηκαν με σκοπό την εφαρμογή των αποτελεσμάτων στις εξισώσεις των ισόθερμων προσρόφησης, για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του εκάστοτε συστήματος, αλλά και τη βελτιστοποίηση του προσροφητή. Οι συνθήκες της διεργασίας αυτής ήταν σταθερές και οι αλλαγές αφορούσαν τη συγκέντρωση του βαρέου μετάλλου (στρόντιο).

Για τα πειράματα ισορροπίας των φυσικά ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, εκτελέστηκαν οι παρακάτω εργασίες:

- 1) Μετρήθηκε με αναλυτικό ζυγό ακριβείας αντιπροσωπευτική ποσότητα βιοεξανθρακώματος 0.1g από κάθε δείγμα και με ογκομετρικό κύλινδρο ποσότητα 20 mL από καθένα υδατικό διάλυμα διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης στρόντιου (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm και 100 ppm Sr).
- 2) Ανάμειξη και δημιουργία μιγμάτων αποτελούμενα από το προσροφητικό υλικό και το διάλυμα στρόντιου (προσροφητής/προσρόφημα) για κάθε ένα από τα δείγματα προς μελέτη (5g/L).
- 3) Καταγραφή pH.
- 4) Ανάδευση των μιγμάτων σε τράπεζα ανάδευσης στις 200 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- 5) Λήψη ποσότητας για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα που είχαν ήδη καθοριστεί από τα πειράματα της κινητικής, έτσι ώστε να έχει επέλθει ισορροπία.
- 6) Διήθηση του δείγματος με φίλτρα Whatman (No 1001-090) και μεταφορά σε μικρότερα φιαλίδια.
- 7) Καταγραφή νέου pH για πιθανή απότομη μεταβολή του και αποθήκευση στο ψυγείο.
- 8) Μέτρηση ποσότητας στρόντιου που προσροφήθηκε από τα βιοεξανθρακώματα, αφαιρώντας την τελική συγκέντρωση του στρόντιου που υπολογίστηκε στην υγρή φάση από την αρχική συγκέντρωση στην υγρή φάση.

Οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σχέσης μεταξύ πειραματικών δεδομένων και προβλεπόμενων αποτελεσμάτων από τα μοντέλα. Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης που πλησιάζουν την τιμή 1 εμφανίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα προσαρμογής στο εκάστοτε μοντέλο προσρόφησης.



Σχήμα 4.6.: Γραφική απεικόνιση των ισόθερμων προσρόφησης του Langmuir (a) και του Freundlich (b) [55].

Οι εξισώσεις ισόθερμων που μελετήθηκαν για την περιγραφή των κινητικών μοντέλων είναι οι ακόλουθες:

Εξίσωση ισόθερμης Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir (1918) είναι από τα πιο γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα ισόθερμων. Αναπτύχθηκε για να περιγράψει αρχικά την προσρόφηση αερίων από στερεές επιφάνειες και έχει την εξής μορφή:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.6)$$

Όπου q_e : είναι η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg/g)

C_e : είναι η συγκέντρωση της ουσίας που προσροφήθηκε κατά την ισορροπία στο διάλυμα ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)

Q : είναι η μέγιστη ποσότητα ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί ανά γραμμάριο προσροφητή (mg/g)

b : είναι η σταθερά ισορροπίας της ισόθερμης Langmuir ($\frac{\text{L}}{\text{mg}}$)

Μετά τη γραμμικοποίηση προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q} + \frac{1}{Q} * C_e \quad (3.7)$$

Για τον προσδιορισμό των σταθερών τιμών Q και b , καθώς και του συντελεστή συσχέτισης (R^2), δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα $\frac{C_e}{q_e}$ προς C_e , όπου η κλίση της ευθείας που προκύπτει είναι η τιμή $\frac{1}{Q}$ και η τεταγμένη της ευθείας είναι ίση με $\frac{1}{b * Q}$.

Για την παραγωγή της παραπάνω ισόθερμης εξίσωσης είναι απαραίτητο να ισχύουν ορισμένες προϋποθέσεις:

- Η προσρόφηση εμφανίζει ομοιογένεια, δηλαδή η θερμότητα προσρόφησης διατηρείται σταθερή σε όλα τα σημεία.
- Οι θέσεις ρόφησης στο προσροφητικό υλικό είναι σταθερές και συγκεκριμένες, ανεξάρτητες από την ποσότητα της ουσίας προς ρόφηση.
- Σε κάθε θέση ρόφησης συγκρατείται ένα μόνο μόριο ουσίας.
- Η προσρόφηση πραγματοποιείται σε επίπεδες επιφάνειες.
- Πρόκειται για αντιστρέψιμη διεργασία.
- Όταν επέλθει κορεσμός η συγκέντρωση της ουσίας παύει να αυξάνεται.
- Τα μόρια που προσροφούνται δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, καθώς οι δεσμοί είναι εξαιρετικά ισχυροί.
- Κατά την ισορροπία, πραγματοποιείται χημειορόφηση.
- Όλες οι θέσεις και τα σημεία ρόφησης έχουν ισάξια ικανότητα ρόφησης.

Επιπλέον, προσδιορίζεται ο αδιάστατος συντελεστής διαχωρισμού R_L , όπου ανάλογα με την τιμή του ερμηνεύεται κατά πόσο το σύστημα είναι ευνοϊκό ή μη.

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_o} \quad (3.8)$$

Όπου C_o : είναι η μέγιστη συγκέντρωση του βαρέου μετάλλου ($\frac{mg}{L}$).

Ανάλογα με την τιμή του συντελεστή διαχωρισμού R_L προσδιορίζεται η ισόθερμη ως εξής:

Εάν $R_L > 1$, η προσρόφηση δεν είναι ευνοϊκή,

$0 < R_L < 1$, η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir.

Γενικά, δεν υπακούουν όλα τα είδη προσρόφησης στην ισόθερμη του Langmuir, καθώς η προϋπόθεση της ενεργειακής ισοδυναμίας όλων των κέντρων δεν συμβαίνει πάντα στην πράξη.

Εξίσωση ισόθερμης Freundlich

Η ισόθερμος εξίσωση Freundlich έχει εφαρμογές σε μονοστρωματικές (χημειορρόφηση) και πολυστρωματικές ροφήσεις (φυσιορρόφηση). Αποτελεί ένα βελτιωμένο μοντέλο της ισόθερμης του Langmuir (1926-1976). Η εξίσωση αυτή διέπεται από τις εξής υποθέσεις: α) η προσρόφηση που πραγματοποιείται στην επιφάνεια αποτελείται από πολλές στοιβάδες (πολυστρωματική προσρόφηση), β) η επιφάνεια προσρόφησης είναι ετερογενής και γ) η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας αυξάνεται κατά την αύξηση της ουσίας στα διάλυμα.

Η εκθετική εξίσωση Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = K * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.9)$$

Όπου q_e : είναι η χωρητικότητα προσρόφησης ($\frac{mg}{g}$)

K : είναι η σταθερά της ισόθερμης Freundlich, που σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα

προσρόφησης ($(\frac{mg}{g}) (\frac{L}{mg})^{\frac{1}{n}}$)

C_e : είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, σε ισορροπία ($\frac{mg}{L}$)

$\frac{1}{n}$: είναι η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης εξίσωσης Freundlich ενδεικτική της έντασης προσρόφησης

Η παραπάνω εξίσωση (4.5.) αποτελεί εμπειρική μορφή και χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα πειραματικά αποτελέσματα με μεγάλη ακρίβεια.

Μετά τη γραμμικοποίηση προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.10)$$

Για τον προσδιορισμό των τιμών K και $\frac{1}{n}$ δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα του $\log q_e$ προς το $\log C_e$. Από την τεταγμένη και την κλίση της ευθείας που δημιουργείται από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ο όρος $\log K$ και ο όρος $\frac{1}{n}$.

Ανάλογα με την τιμή του όρου $\frac{1}{n}$ διακρίνονται οι εξής κατηγορίες προσρόφησης:

Εάν $\frac{1}{n} = 1$, τότε η παράμετρος K ισούται με τη σταθερά K_d και η ισόθερμη είναι γραμμική

$\frac{1}{n} < 1$, τότε η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Freundlich

$\frac{1}{n} > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

4.1.1. Προσεγγιστική ανάλυση

Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των αρχικών δειγμάτων σε υγρασία, πτητική ύλη, μόνιμο άνθρακα και τέφρα.

Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού).

Δείγμα	Υγρασία ¹	Πτητική ύλη ²	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα ²
Φλοιός αμυγδάλου (AMY)	9.6	72.9	26.8	0.3
Φλοιός καρυδιού (KAP)	9.7	76.7	20.6	2.7
Πυρήνες ροδάκινου (ΡΟΔ)	11.0	76.2	23.3	0.5

¹Αεροξηραθέν.

²Επί ξηρού.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1, το υψηλότερο ποσοστό υγρασίας παρουσιάζουν τα δείγματα από τους πυρήνες ροδάκινου (11%), ενώ το χαμηλότερο ποσοστό υγρασίας διακρίνεται στα δείγματα φλοιών αμυγδάλου (9.7%).

Η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά κυμαίνεται σε υψηλά ποσοστά (72.9-76.7%), με τις μεγαλύτερες τιμές να αποδίδονται στα δείγματα από τους πυρήνες ροδάκινου και τους φλοιούς του καρυδιού.

Η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα παρουσιάζεται να είναι υψηλότερη στον φλοιό αμυγδάλου (26.8%) και χαμηλότερη στον φλοιό καρυδιού.

Τέλος, παρατηρείται πως τα ποσοστά περιεκτικότητας σε τέφρα που επιδεικνύουν και τα τρία δείγματα είναι πολύ χαμηλά (0.3-2.7%). Γενικά, από τα δείγματα απαιτούνται χαμηλά ποσοστά τέφρας, διότι η υψηλή περιεκτικότητα δημιουργεί, κατά την θερμική επεξεργασία, εν γένει επικαθίσεις στον εξοπλισμό, καθώς και προβλήματα στο περιβάλλον.

4.1.2. Στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.2. παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση, καθώς και η θερμογόνος δύναμη που εμφανίζουν τα δείγματα.

Πίνακας 4.2. Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού).

Δείγμα	C	H	N	O	S	Τέφρα ¹	ΑΘΔ ² (MJ/kg)
ΑΜΥ	53.6	6.1	0.3	39.7	-	0.3	21.3
ΚΑΡ	47.1	5.9	1.0	43.3	-	2.7	19.0
ΡΟΔ	49.4	5.9	1.1	43.1	-	0.5	19.7

¹Επί ξηρού.

²Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη.

Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, τα δείγματα διακρίνονται από υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, γεγονός που τους προσδίδει υψηλές τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης. Την υψηλότερη τιμή σε άνθρακα (53.6%), και κατά αντιστοιχία, σε ανώτερη θερμογόνο δύναμη εμφανίζει το αμύγδαλο.

Ταυτόχρονα, παρατηρείται πως η περιεκτικότητα σε άζωτο βρίσκεται σε χαμηλά ποσοστά και στα τρία δείγματα, με μικρότερο ποσοστό στο δείγμα φλοιού αμυγδάλου (0.3%). Τα υψηλά ποσοστά αζώτου ενός δείγματος είναι ανεπιθύμητα, καθώς κατά τη θερμική επεξεργασία εκλύονται επικίνδυνα αέρια οξειδίων του αζώτου.

Την υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο έχουν οι φλοιοί καρδιού (43.3%) και ακολουθούν σε φθίνουσα σειρά οι πυρήνες ροδάκινου και οι φλοιοί αμυγδάλου.

Σε όλα τα δείγματα η περιεκτικότητα σε θείο είναι μη μετρήσιμη, άρα κατά την καύση θα εμφανίζουν αμελητέες εκπομπές SO₂.

4.2. Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης / Φυσικής Ενεργοποίησης

4.2.1. Προϊόντα πυρόλυσης

Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζεται η απόδοση που εμφανίζουν τα προϊόντα από τη διεργασία της πυρόλυσης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Γενικά, η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η πυρόλυση, σύμφωνα με πειραματικές μελέτες, επηρεάζει την απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι, λόγω της θερμοκρασίας, μπορεί να προκληθεί αύξηση της ταχύτητας που θα γίνει η αντίδραση, να προκύψουν δευτερογενείς αντιδράσεις στο στερεό, είτε να εμφανιστεί υψηλότερη πρωτογενής αντίδραση της βιομάζας. Για τους παραπάνω λόγους, κρίνεται απαραίτητο η θερμοκρασία πυρόλυσης να είναι η βέλτιστη πιθανή, ώστε να προκύπτουν εξανθρακώματα με την βέλτιστη απόδοση.

Πίνακας 4.3. Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση των προϊόντων πυρόλυσης (% επί ξηρού).

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Εξανθράκωμα	Βιοέλαιο	Αέριο
AMY	700	29.2	36.2	34.6
	800	13.2	41.9	44.9
KAP	700	24.9	44.9	30.2
	800	24.5	42.8	32.7
ΡΟΔ	700	29.3	44.0	26.7
	800	27.5	33.1	39.1

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα από όλα τα δείγματα μειώθηκε. Αναλυτικότερα η μείωση εμφανίστηκε ίση με: 54.8% για τους φλοιούς αμυγδάλου, 1.6% για τους φλοιούς καρυδιού και 6.1% για τους πυρήνες ροδάκινου. Διαπιστώνεται λοιπόν, πως καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζουν τα δείγματα στους 700°C γιατί η απόδοση τους σε εξανθράκωμα είναι υψηλότερη.

Όσον αναφορά την απόδοση του βιοελαίου οι φλοιοί καρυδιού και οι πυρήνες ροδάκινου κατά την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσίασαν μια μείωση κατά 4.6% και 24.7% αντίστοιχα, ενώ τα δείγματα από τους φλοιούς αμυγδάλου εμφάνισαν αύξηση ίση με 15.7%.

Όλα τα δείγματα κρίνονται κατάλληλα για παραγωγή βιοελαίου με τη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης, καθώς η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε βιοέλαιο είναι αρκετά υψηλή σε όλα τα δείγματα.

Η απόδοση του αερίου αυξήθηκε κατά την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα κατά 29.7%, 8.3 % και 46.4% για το αμύγδαλο, το καρύδι και το ροδάκινο, αντίστοιχα.

4.2.2. Προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης

Στον Πίνακα 4.4. παρουσιάζεται η απόδοση των προϊόντων που έχουν υποστεί ενεργοποίηση με ατμό και με διοξείδιο του άνθρακα.

Πίνακας 4.4. Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση των προϊόντων φυσικής ενεργοποίησης με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα (% επί ξηρού).

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Μέσο ενεργοποίησης	Εξανθράκωμα	Βιοέλαιο	Αέριο
AMY	700	H ₂ O _v	21.0	36.1	42.9
	800	CO ₂	19.8	45.2	35.0
KAP	700	H ₂ O _v	16.0	44.9	39.1
	800	CO ₂	18.6	42.8	38.6
POΔ	700	H ₂ O _v	21.3	44.3	34.4
	800	CO ₂	24.1	33.4	42.5

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα, συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους φυσικής ενεργοποίησης με CO₂ και H₂O_v, παρατηρείται πως η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα των φλοιών του αμυγδάλου είναι μεγαλύτερη απόδοση παρουσία H₂O_v από ότι με CO₂. Αντίθετα, τα δείγματα των φλοιών του καρυδιού και των πυρήνων του ροδάκινου παρουσίασαν καλύτερες τιμές παρουσία CO₂.

Αναλυτικότερα, στη φυσική ενεργοποίηση με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα την υψηλότερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα παρουσίασαν τα δείγματα από τους πυρήνες ροδάκινου με 24.1% παρουσία CO₂ και ακολούθως οι φλοιοί αμυγδάλου και καρυδιού.

Για το βιοέλαιο, η απόδοση στους 700°C, παρουσία H₂O_v, παρουσίασε μικρή αύξηση, σε σχέση με αυτή παρουσίας CO₂ στους 800°C σε όλα τα δείγματα, εκτός από τους φλοιούς ροδάκινου, όπου παρουσίασε μείωση.

Η απόδοση του αερίου στους 800°C και παρουσία CO₂ σημείωσε μια μείωση σε σχέση με αυτή παρουσίας H₂O_v στα δείγματα των φλοιών αμυγδάλου και καρυδιού, της τάξεως 7.9% και 0.5% αντίστοιχα.

4.3. Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων

4.3.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.5. παρουσιάζεται η προσεγγιστική και η στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων.

Το σύνολο των δειγμάτων εμφανίζει χαμηλά ποσοστά σε τέφρα (1.3% - 11.3%) ανάλογα των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν για ξυλώδη υπολειμματική βιομάζα (0.3% - 13.7%) [56, 57]. Τα χαμηλά ποσοστά που εμφανίζουν τα δείγματα σε τέφρα τα καθιστούν κατάλληλα για αξιοποίηση στην παραγωγή ενέργειας ή για χρήση τους ως προσροφητικά υλικά.

Το αμύγδαλο έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας δεν προκύπτουν μεγάλες αλλαγές στην περιεκτικότητα της οργανικής ύλης.

Σχετικά με τη στοιχειακή ανάλυση, παρατηρείται ότι στους 700°C, ο στοιχειακός άνθρακας έχει υψηλότερο ποσοστό στο δείγμα από τους φλοιούς αμυγδάλων και καρυδιών και χαμηλότερο στους πυρήνες ροδάκινου. Επίσης, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης τα βιοεξανθρακώματα εμπλουτίζονται σε άνθρακα, προκαλώντας κατά αυτόν τον τρόπο αύξηση της Ανωτέρου Θερμογόνου Δύναμης [53, 54].

Το υδρογόνο και το άζωτο, λόγω αντιδράσεων αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης κατά την πυρόλυση, βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα, ενώ το θείο είναι μη ανιχνεύσιμο. Τέλος, το ποσοστό του οξυγόνου είναι χαμηλό στα δείγματα των φλοιών καρυδιού, ενώ στους πυρήνες του ροδάκινου είναι αρκετά υψηλό.

Πίνακας 4.5. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένων εξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
AMY	700	98.7	1.3	83.8	1.4	1.0	12.5	-	28.4
	800	98.6	1.4	84.5	1.2	1.0	11.9	-	28.5
KAP	700	90	10.0	83.5	1.4	0.6	4.5	-	32.7
	800	88.7	11.3	84.6	1.3	0.6	2.2	-	33.8
ΡΟΔ	700	98	2.0	70	2.1	1.0	24.9	-	22.9
	800	97.8	2.2	78.1	0.7	0.7	18.3	-	24.8

4.3.2. Χημική ανάλυση σε μέταλλα

Στον Πίνακα 4.6. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα βιοεξανθρακωμάτων σε κύρια στοιχεία ($\frac{g}{kg}$) και σε ιχνοστοιχεία ($\frac{mg}{kg}$).

Πίνακας 4.6. Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία.

Κύρια στοιχεία ($\frac{g}{kg}$)							
Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	P
AMY	0.41	0.13	0.03	0.42	0.50	0.01	0.7
KAP	1.09	2.0	0.34	2.78	38.45	0.54	0.26
ΡΟΔ	0.38	1.39	0.06	0.77	1.67	0.10	-

Ιχνοστοιχεία ($\frac{mg}{kg}$)									
Δείγμα	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
AMY	0.29	3.9	0.008	0.05	2.4	0.65	0.009	25.4	0.28
KAP	34.20	106.6	0.10	5.0	85.9	39.1	0.26	208.7	4.1
ΡΟΔ	1.0	17.0	0.01	1.1	17.8	8.0	0.006	23.5	0.28

Από τον Πίνακα 4.6., παρατηρείται ότι το κύριο ανόργανο στοιχείο του καρυδιού είναι το ασβέστιο (Ca) με $38.45 \frac{mg}{kg}$, σε αντίθεση με το αμύγδαλο και το ροδάκινο, όπου το ασβέστιο είναι σε αρκετά μικρότερη ποσότητα. Οι συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν για τα υπόλοιπα κύρια μέταλλα στα δείγματα όπως του νατρίου (Na), του μαγνησίου (Mg), του αλουμινίου (Al), του καλίου (K), του σιδήρου (Fe) και του φωσφόρου (P), ήταν αρκετά χαμηλές.

Από τη χημική ανάλυση των εξανθρακωμάτων του καρυδιού σε ιχνοστοιχεία προκύπτουν σχετικά υψηλές τιμές συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων του μαγγανίου (Mn) και του στροντίου (Sr) και σε μικρότερο βαθμό του χαλκού (Cu). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στο αμύγδαλο και το ροδάκινο ήταν πολύ χαμηλές.

Στον παρακάτω Πίνακα 4.7. παρουσιάζονται τα επιτρεπτά όρια για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων της ίλυος, με βάση την Ευρωπαϊκή διάταξη 86/278/EE, για τη διάθεση τους στη γεωργία.

Πίνακας 4.7. Οριακές τιμές συγκέντρωσης ξηράς ουσίας σε ιχνοστοιχεία για περιβαλλοντικές, ενεργειακές και γεωργικές χρήσεις σύμφωνα με την Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (86/278/EE).

Μέταλλα	Οριακές τιμές ξηράς ουσίας ($\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$)
Cr	Cr(III) 500/ Cr(VI) 10
Cu	1000 - 1750
Ni	300 - 400
Pb	750 - 1200
Zn	2500 - 4000

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των βιοεξανθρακωμάτων με τις επιτρεπτές τιμές των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, σε ιλύ για περιβαλλοντικές, ενεργειακές και γεωργικές χρήσεις, της βιβλιογραφίας σύμφωνα με την κοινοτική Οδηγία 86/278/EE της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, (Πίνακας 4.7.), διαπιστώνεται ότι οι τιμές των δειγμάτων βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων.

Τα παραπάνω όρια έχουν ενσωματωθεί και στην ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 80568/4225/91).

4.3.3. Ειδική επιφάνεια και πορώδες

Στον Πίνακα 4.8. παρατίθενται οι αναλύσεις των προϊόντων πυρόλυσης και φυσικής ενεργοποίησης με άζωτο, ατμό και διοξείδιο του άνθρακα.

Πίνακας 4.8. Επίδραση θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια και το πορώδες πυρολυμένων ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Μέσο ενεργοποίησης	Ειδική επιφάνεια ($\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$)	Όγκος μικροπόρων $\times 10^2$ ($\frac{\text{m}^3}{\text{g}}$)	Μέσο μέγεθος πόρων (Å)
AMY	700	N ₂	172.6	11.4	26.9
		H ₂ O _v	654.7	33.4	24.5
	800	N ₂	202.5	24.4	30.9
		CO ₂	607.8	29.8	23.5
KAP	700	N ₂	280.6	16.1	22.9
		H ₂ O _v	647.5	40.5	30.0
	800	N ₂	285.7	18.0	23.9
		CO ₂	636.9	31.7	23.9
ΡΟΔ	700	N ₂	348.9	21.1	24.1
		H ₂ O _v	475.4	22	22.1
	800	N ₂	305.1	18.9	22.9
		CO ₂	530.9	24.6	22.2

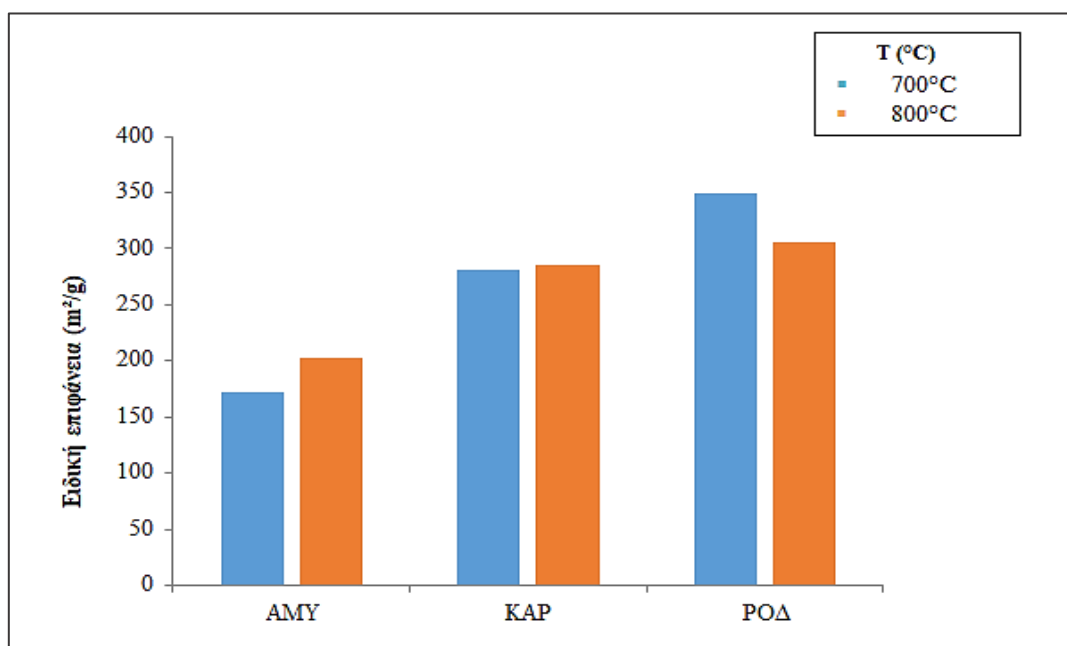
Αρχικά, οι τιμές ειδικής επιφάνειας παρουσιάζονται αρκετά υψηλές σε όλα τα προς μελέτη δείγματα, καθιστώντας τα πιθανώς κατάλληλα για χρήση ως προσροφητικά υλικά για απορρύπανση εδαφών και υδάτων.

Γενικώς, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας από τα πυρολυμένα υλικά με άζωτο ήταν χαμηλότερες σε σχέση με αυτές των ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας παρουσιάζουν τα βιοεξανθρακώματα που προέκυψαν παρουσία ατμού σε σχέση με αυτές των βιοεξανθρακωμάτων παρουσία διοξείδιο του άνθρακα, με εξαίρεση τα δείγματα ροδάκινου.

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στα δείγματα παρουσία αζώτου, παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση στην ειδική επιφάνεια και στον όγκο μικροπόρων σχεδόν όλων των δειγμάτων, με εξαίρεση να αποτελούν οι πυρήνες ροδάκινου.

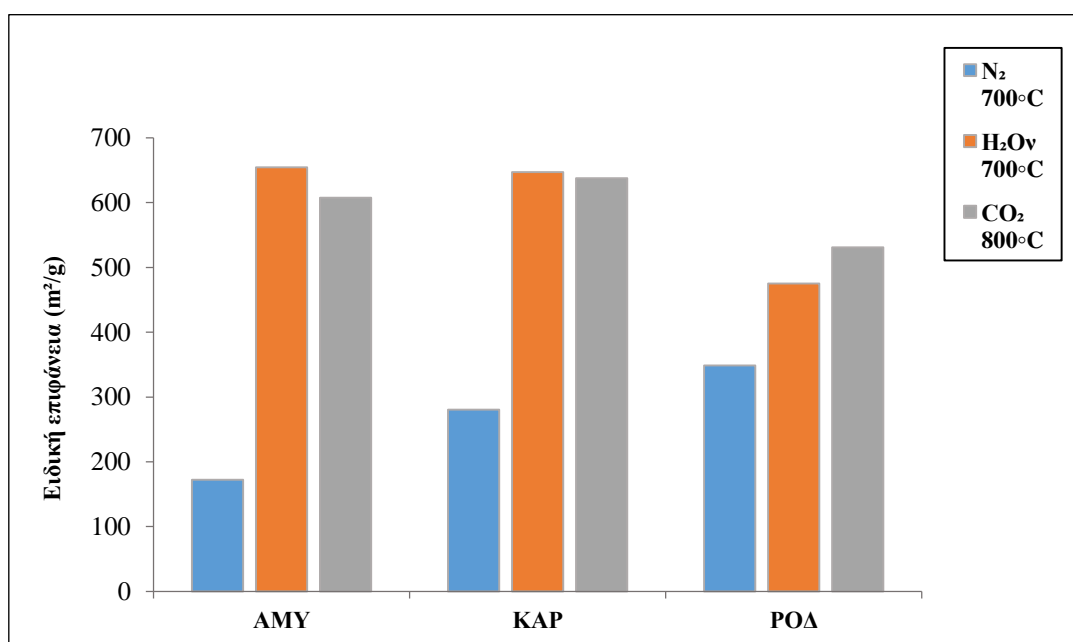
Το δείγμα που εμφάνισε την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας είναι το αμύγδαλο στους 700°C παρουσία ατμού.

Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, παρουσία αζώτου, παρατηρείται αύξηση στον όγκο των πόρων, εξαιτίας της απομάκρυνσης της πτητικής ύλης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων. Από την μελέτη των δειγμάτων διακρίνεται αύξηση στο μέσο μέγεθος πόρων κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 700°C στους 800°C παρουσία αζώτου, με εξαίρεση το ροδάκινο που παρουσιάζει μικρή μείωση.



Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση της ειδικής επιφάνειας ($\frac{m^2}{g}$) βιοεξανθρακωμάτων κατόπιν πυρόλυσης παρουσία N_2 στους 700°C και 800°C.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.1., τα βιοεξανθρακώματα πυρήνων ροδάκινου στους 700°C εμφανίζουν την μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας, ενώ τα βιοεξανθρακώματα φλοιών αμυγδάλου στους 700°C εμφανίζουν την μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας. Συγκρίνοντας την επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ειδική επιφάνεια των δειγμάτων παρουσία αζώτου (N_2), στα δείγματα του αμυγδάλου και του καρυδιού, παρατηρείται υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας στην υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης σε αντίθεση με το ροδάκινου, όπου εμφάνισε μείωση.



Σχήμα 4.2. Σχηματική απεικόνιση της ειδικής επιφάνειας ($\frac{m^2}{g}$) βιοεξανθρακωμάτων κατόπιν φυσικής ενεργοποίησης με αέριο N_2 , H_2O_v και CO_2 στους 700°C και 800°C.

Από το Σχήμα 4.2. είναι εμφανές ότι η ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα αύξησε δραματικά την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων, έως 3.8 και 3 φορές, αντίστοιχα.

Τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό (H_2O_v) στους 700°C εμφανίζουν την μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας στους φλοιούς αμυγδάλου. Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά οι φλοιοί καρυδιού και οι πυρήνες ροδάκινου.

Στους 800°C παρουσία διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), τα δείγματα που επιδεικνύουν την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας είναι οι φλοιοί του καρυδιού. Διαπιστώνεται ότι παρουσία διοξειδίου του άνθρακα όλα τα δείγματα εμφάνισαν αρκετά υψηλές τιμές.

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε πως η φυσική ενεργοποίηση με άζωτο στους 700°C απέδωσε αρκετά χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας στα δείγματα σε σχέση με την φυσική ενεργοποίηση με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα στους 800°C, όπου τα δείγματα είχαν παρεμφερή αποτελέσματα μεταξύ τους. Συγκρίνοντας λοιπόν τα τρία δείγματα μεταξύ τους, καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζουν τα δείγματα αμυγδάλου παρουσία ατμού.

4.4. Προσρόφηση Sr από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα

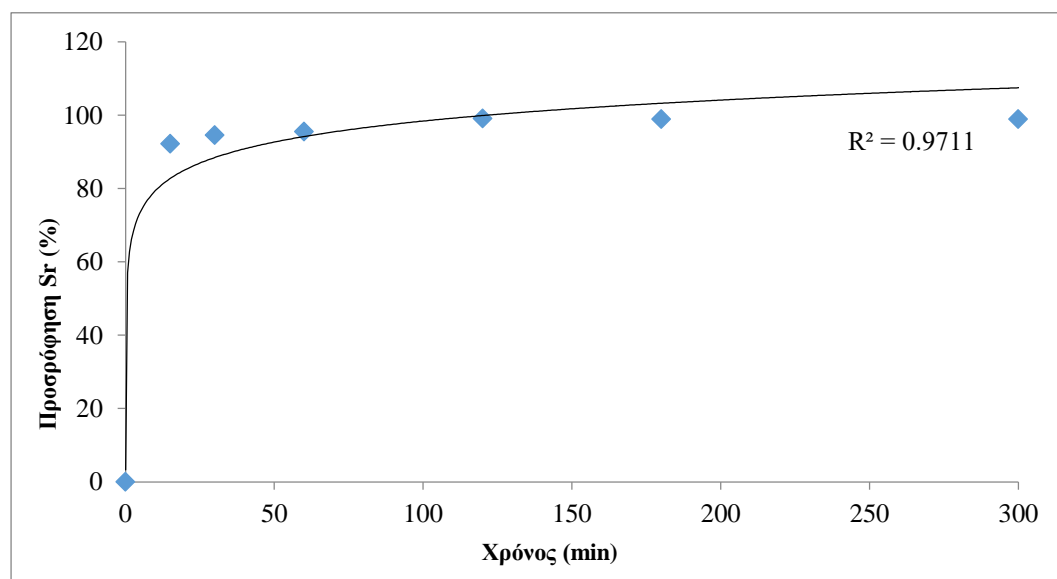
4.4.1. Ενεργοποίηση με H₂O,

Πλήθος ερευνητών έχει δείξει ενδιαφέρον τελευταία για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από βιοεξανθρακώματα για απορρύπανση υδάτων. Τα βιοεξανθρακώματα αποτελούν μια οικονομική και οικολογική λύση στο πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

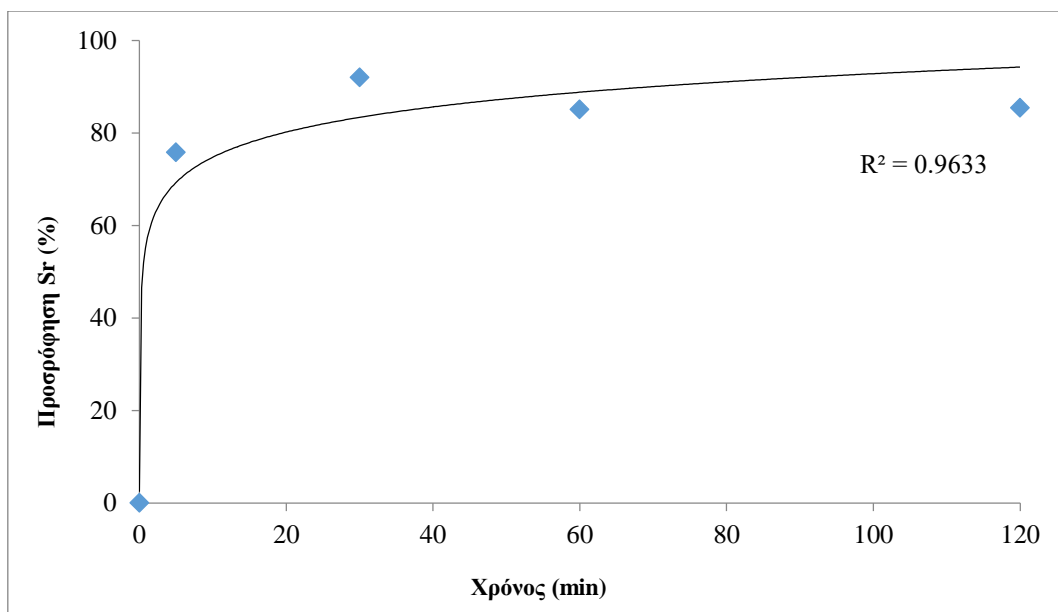
Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκαν διαλύματα στροντίου με νερό σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και μελετήθηκε η προσρόφηση του από τρία είδη ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων. Η φυσική ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε για τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας.

Κινητική της προσρόφησης

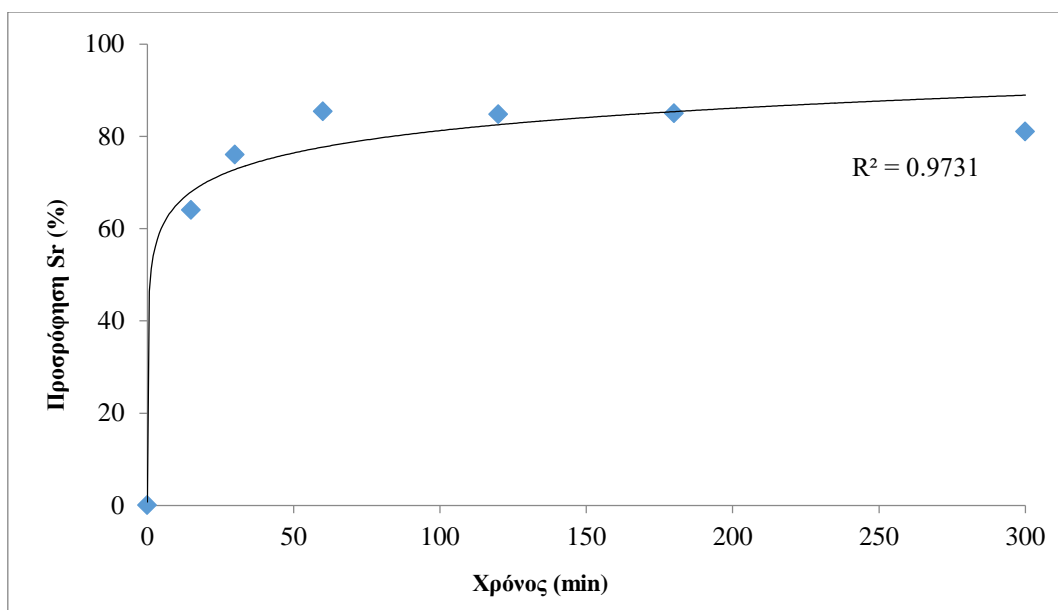
Στα Σχήματα 4.3, 4.4 και 4.5 παρουσιάζεται το ποσοστό ρόφησης στροντίου συναρτήσει του χρόνου από υδατικά διαλύματα 10ppm Sr από ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό.



Σχήμα 4.3. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sr (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου.



Σχήμα 4.4. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sr (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα καρυδιού.



Σχήμα 4.5. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sr (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα ροδάκινου.

Για να προκύψουν τα παραπάνω διαγράμματα πάρθηκαν δείγματα από τα διαλύματα εξανθρακώματος και στροντίου συγκέντρωσης 10 ppm μετά από 15, 30, 60, 120, 180 και 300 min και μετρήθηκε για τον κάθε χρόνο η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα. Οι καμπύλες ρόφησης για όλα τα δείγματα φτάνουν σε ισορροπία έπειτα από διαφορετικό χρόνο μεταξύ τους. Στα δείγματα των φλοιών αμυγδάλου επήλθε ισορροπία έπειτα από 3 ώρες, στα δείγματα των πυρήνων ροδάκινου επήλθε ισορροπία έπειτα από 2 ώρες, ενώ στα δείγματα των φλοιών καρυδιού η ισορροπία επήλθε νωρίτερα, ύστερα από περίπου 1 ώρα.

Όπως διαπιστώνεται σχηματικά, η ικανότητα προσρόφησης του στροντίου από τα εξανθρακώματα είναι ταχύτερη κατά τα πρώιμα στάδια, ενώ επιβραδύνεται κατά το πέρας του χρόνου, λόγω εξάντλησης των αντιδράσεων. Την μεγαλύτερη και ταχύτερη προσρόφηση εμφανίζει το δείγμα του φυσικώς ενεργοποιημένου αμυγδάλου με ατμό με ποσοστό προσρόφησης 99.1% στα 120 min. Το καρύδι στα 30 min παρουσίασε ποσοστό ρόφησης 94% και το ροδάκινο στα 180 min προσρόφησε 85% του στροντίου.

Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Επεξεργασία και ανάλυση αποτελεσμάτων:

Για να προκύψουν τα παρακάτω διαγράμματα μετρήθηκε η ποσότητα του στροντίου που παρέμεινε στο δείγμα μετά το πέρας των τριών ωρών, χρόνος όπου υπολογίστηκε ότι χρειάζεται για να προκληθεί κορεσμός στο δείγμα και υπολογίστηκε η χωρητικότητα προσρόφησης ως εξής:

$$q_e = \frac{(\text{αρχική συγκέντρωση} - \text{τελική συγκέντρωση}) * \text{όγκος}}{\text{μάζα δείγματος}} \quad (4.1)$$

Έπειτα παρασκευάστηκαν τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο παράρτημα και απεικονίζουν την κατάσταση ισορροπίας των πειραματικών και υπολογίστηκαν οι σταθερές του Πίνακα 4.9, σύμφωνα με τη διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω.

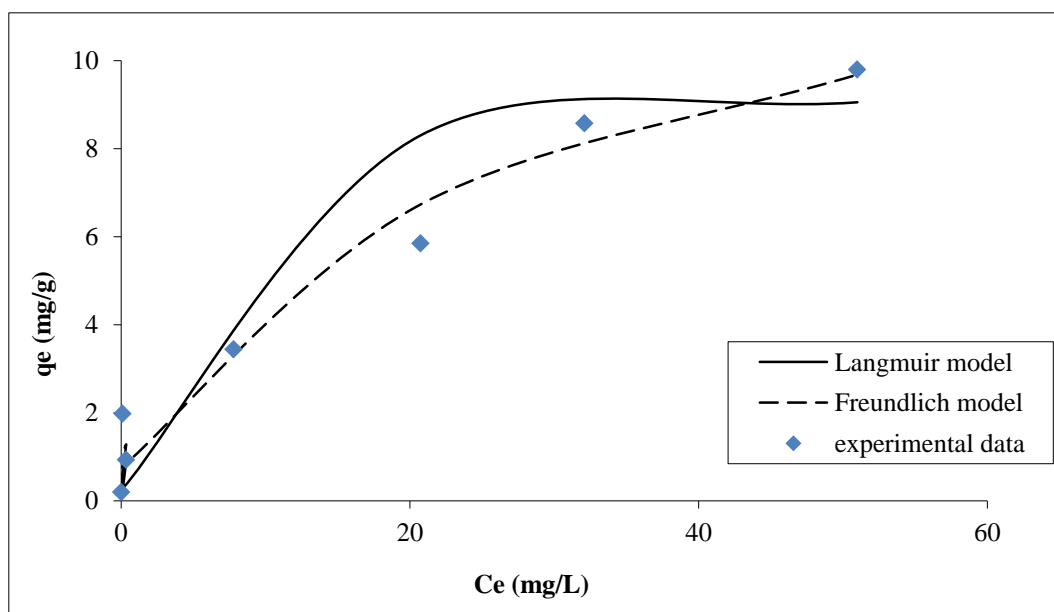
Στη συνέχεια, για να πραγματοποιηθεί η μελέτη ισορροπίας παρασκευάστηκαν τα διαγράμματα, στα οποία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα μαζί με τα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης του Langmuir και του Freundlich και διαπιστώθηκε ο βαθμός επαλήθευσης.

Ο βαθμός επαλήθευσης προκύπτει από τον συντελεστή συσχέτισης (R^2), μέσω του ελαχίστου τετραγώνου, και υποδεικνύει το μοντέλο της ισόθερμης που περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση που αναλύεται, αλλά και την σχέση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων.

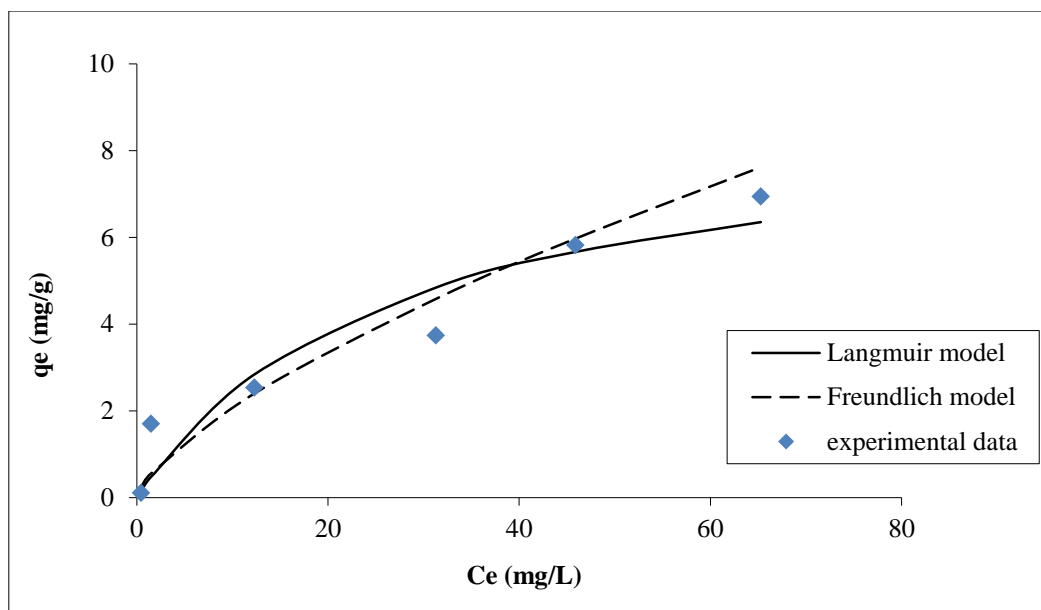
Αξίζει να σημειωθεί πως τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich που αναπτύχθηκαν για την περιγραφή του μηχανισμού προσρόφησης είναι εμπειρικά μοντέλα, δηλαδή περιέχουν παραμέτρους προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος, έπειτα από την εφαρμογή των ισόθερμων προέκυψαν οι τιμές των παραμέτρων για την κάθε ισόθερμη (Πίνακας 4.9).

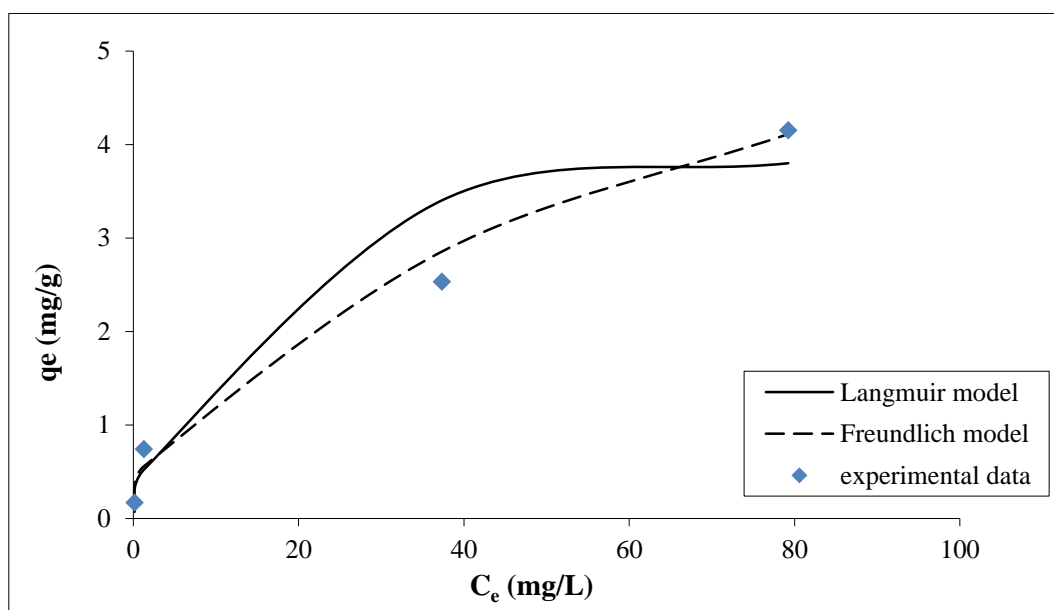
Στα Σχήματα 4.7, 4.8 και 4.9 που παρατίθενται παρουσιάζονται οι ισόθερμες της προσρόφησης του στροντίου για τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα με ατμό.



Σχήμα 4.7. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τα δείγματα των φλοιών του αμυγδάλου ενεργοποιημένα με H₂O.



Σχήμα 4.8. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τα δείγματα των φλοιών του καρυδιού ενεργοποιημένα με H₂O.



Σχήμα 4.9. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τα δείγματα των φλοιών του ροδάκινου ενεργοποιημένα με H₂O.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα και σε συνδυασμό με τις Εξισώσεις 3.7 και 3.10 για τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich προκύπτει ο Πίνακας 4.9.

Πίνακας 4.9. Σταθερές συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich.

	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
Προσροφητής	Q	b	R ²	K	1/n	R ²
AMY	9.4517	0.2587	0.9451	2.0109	0.4036	0.8932
KAP	8.2305	0.0468	0.8121	0.4653	0.6797	0.8079
ΡΟΔ	4.2408	0.10876	0.9226	0.4936	0.4848	0.9797

Αρχικά, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.9, ο συντελεστής συσχέτισης παρουσίασε τιμές πλησίον του 1 και μεγαλύτερες του 0 στα δείγματα, αποκαλύπτοντας έτσι καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα προβλεπόμενα αποτελέσματα από τα μοντέλα (με εξαίρεση το καρύδι που είχε μέτρια προσαρμογή). Τις υψηλότερες τιμές παρουσίασαν το δείγμα του αμύγδαλου στο μοντέλο του Langmuir με $R^2 = 0.9451$ και το δείγμα του ροδάκινου στο μοντέλο του Freundlich με $R^2 = 0.9797$. Ως προς το μοντέλο του Freundlich σύμφωνα με την αδιάστατη παράμετρο ($\frac{1}{n}$) η προσρόφηση είναι ευνοϊκή και ακολουθεί την ισόθερμη, διότι όλες οι τιμές είναι μικρότερες από το 1. Στα δείγματα του αμυγδάλου και του καρδιού το μοντέλο του Langmuir προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα, ενώ στο δείγμα του ροδάκινου το μοντέλο που προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο του Freundlich.

Πίνακας 4.10. Προσρόφηση Sr που σημειώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Προσρόφηση Sr (%)		
	AMY	KAP	ΡΟΔ
1	99	54.3	84.4
5	93.2	70.2	74.2
10	99.1	85.1	85.4
25	68.8	47.2	-
50	58.5	37.4	25.3
75	57.2	38	-
100	49	34.7	20.8

Στον παραπάνω Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα ποσοστά προσρόφησης του βαρέως μετάλλου που σημειώθηκαν από τα βιοεξανθρακώματα του αμυγδάλου, του καρυδιού και του ροδάκινου για τις συγκεντρώσεις 1,5,10,25,50,75 και 100 ppm στροντίου στα πειράματα ισορροπίας.

Παρατηρώντας τα ποσοστά προσρόφησης του στροντίου από τα φυσικά ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό προκύπτουν δύο παρατηρήσεις. Κατά τις αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου στα δείγματα από 1 ppm έως 10 ppm παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης στροντίου, αντίθετα από 25 ppm έως 100 ppm στροντίου η απομάκρυνση μειώθηκε αισθητά στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν 100 ppm η μείωση της συγκράτησης του στροντίου ήταν σχεδόν στο 50% της αρχικής συγκέντρωσης, για το δείγμα του αμυγδάλου.

Το δείγμα του αμυγδάλου κρίνεται αποδοτικότερο, καθώς απομάκρυνε ποσοστό της τάξης του 99% της αρχικής συγκέντρωσης του στροντίου στα 10 ppm και εμφάνισε αρκετά αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις, συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα δείγματα της πειραματικής διεργασίας.

Η χαμηλότερη τιμή απομάκρυνσης του στροντίου διαπιστώθηκε στην υψηλότερη εξεταζόμενη συγκέντρωση μέταλλου (100 ppm) για το δείγμα του ροδάκινου με ποσοστό 20.8%.

Γενικώς, η αυξημένη απομάκρυνση σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να αξιοποιηθεί και να εφαρμοστεί σε πειράματα προσρόφησης μεγαλύτερης κλίμακας.

Πίνακας 4.11. Τιμές pH στα διαλύματα βιοεξανθρακωμάτων πριν την προσθήκη του μετάλλου.

pH δειγμάτων πριν την προσθήκη στροντίου		
AMY	ΚΑΡ	ΡΟΔ
10.2	10.4	9.1

Πίνακας 4.12. Διακύμανση τιμών pH στα διαλύματα Sr για τα βιοεξανθρακώματα μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	pH μετά την προσρόφηση		
	AMY	KAP	POΔ
1	9.81	9.9	6.86
5	9.65	9.85	5.73
10	9.54	9.81	5.76
50	9.09	9.57	5.1
100	8.64	9.04	5.2

Στους παραπάνω πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές pH των δειγμάτων πριν και μετά την διεξαγωγή των πειραματικών διεργασιών.

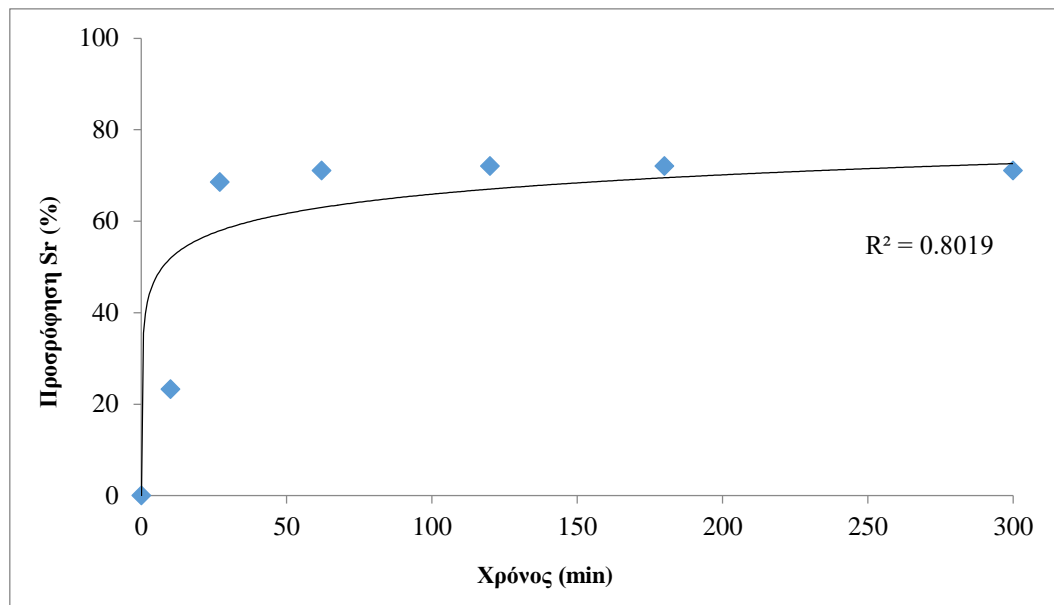
Στον Πίνακα 4.11 παρατηρείται, ότι πριν την προσθήκη του μετάλλου το pH για όλα τα δείγματα εντοπίζεται βασικό με pH 10.2 έως 9.1. Μετά την ρόφηση του στροντίου ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), και κατά την ομογενοποίηση των δειγμάτων, παρατηρείται μια πτωτική τάση του pH, η οποία πιθανόν οφείλεται στα περιεχόμενα νιτρικά ιόντα στο μέταλλο, καθώς και στην συγκράτηση των αλκαλικών ενώσεων που περιέχονται στα βιοεξανθρακώματα όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.12. Διαπιστώνεται λοιπόν, πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου στα διαλύματα, οι τιμές pH μειώνονται δηλαδή, γίνονται πιο όξινα τα διαλύματα..

Γενικά, όσο πιο αλκαλικό είναι το διάλυμα, τόσο ευνοϊκότερη είναι και η ρόφηση όπως διαπιστώνεται από τους προηγούμενους πίνακες. Το διάλυμα του δείγματος των πυρήνων ροδάκινου έπειτα από την ρόφηση του στροντίου φαίνεται να είναι αρκετά πιο όξινο σε σχέση με τα δείγματα των φλοιών αμυγδάλου και καρυδιού μετά την ρόφηση, γεγονός που πιθανόν να καταστέλλει τη ρόφηση. Σύμφωνα με τους Abida Kausar, et. al. [43] οι οποίοι χρησιμοποίησαν δείγματα από φιστίκι σε συνδυασμό με NaOH με μέγιστα ποσοστά βιοαπορρόφησης στροντίου 17.6 mg/g, τους Vijoyeta Chakraborty, et. al. [44] που μελέτησαν δείγματα από πριονίδι με μέγιστη απομάκρυνση 95% και τους Jisen Jang, et. al. [46] που επεξεργάστηκαν άχυρο για τα πειράματα ρόφησης στροντίου με μέγιστη τιμή 175.95 mg/g, καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισαν τα δείγματα για pH μεταξύ των τιμών 7.5 και 9.5, ενώ οι πολύ υψηλές τιμές pH παρεμπόδισαν τις διεργασίες ρόφησης των μετάλλων.

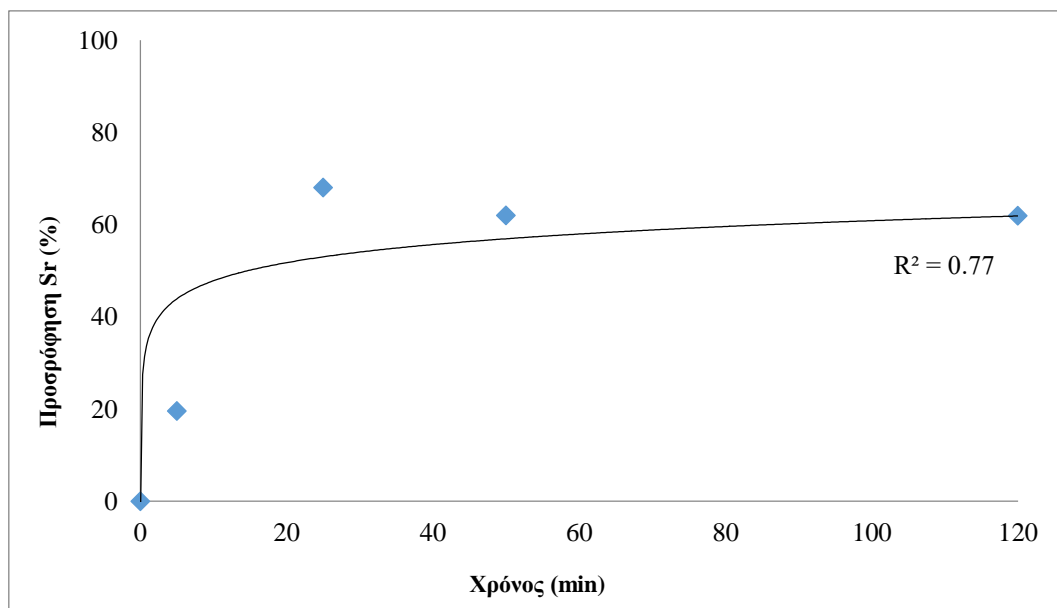
4.4.2. Ενεργοποίηση με CO₂

Κινητική της προσρόφησης

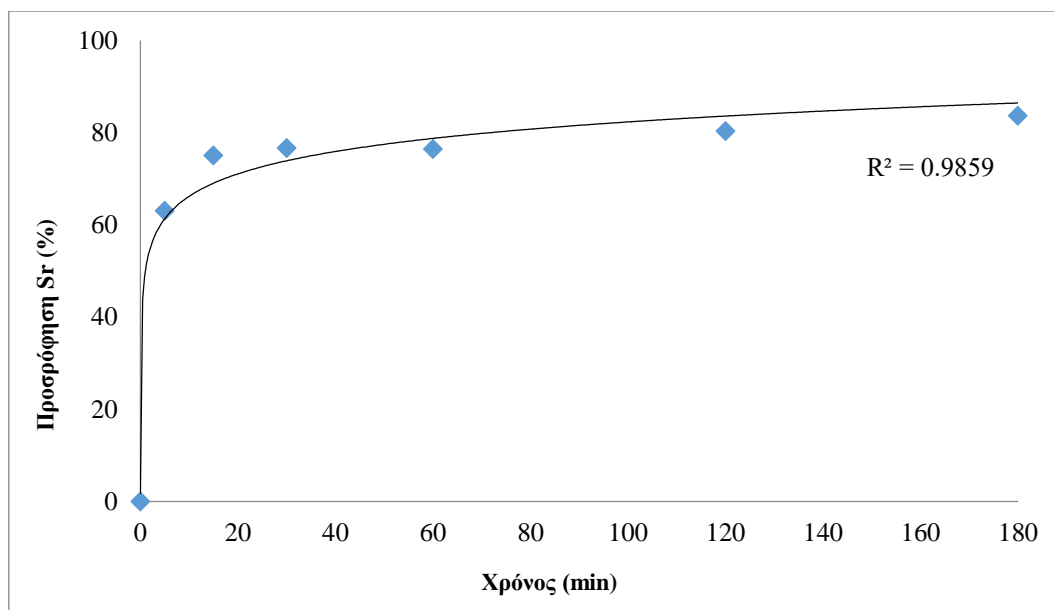
Στα Σχήματα 4.10., 4.11. και 4.12. παρουσιάζεται το ποσοστό ρόφησης του στροντίου (Sr) συναρτήσει με του χρόνου από υδατικά διαλύματα 10 ppm Sr με φυσικώς ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 4.10. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sr (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου.



Σχήμα 4.11. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sr (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα καρυδιού.



Σχήμα 4.12. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sr (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα ροδάκινου.

Όπως και στην Ενότητα 4.4.1. για να προκύψουν τα παραπάνω διαγράμματα πάρθηκαν δείγματα από τα διαλύματα εξανθρακώματος και στροντίου μετά από 15, 30, 60, 120, 180 και 300 min και μετρήθηκε για τον κάθε χρόνο η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα. Οι καμπύλες ρόφησης για όλα τα δείγματα φτάνουν σε ισορροπία έπειτα από διαφορετικό χρόνο μεταξύ τους. Στα δείγματα των φλοιών αμυγδαλού επήλθε ισορροπία έπειτα από 3 ώρες, στα δείγματα των πυρήνων ροδάκινου επήλθε ισορροπία έπειτα από 5 ώρες, ενώ στα δείγματα των φλοιών καρυδιού η ισορροπία επήλθε νωρίτερα, ύστερα από περίπου 1 ώρα.

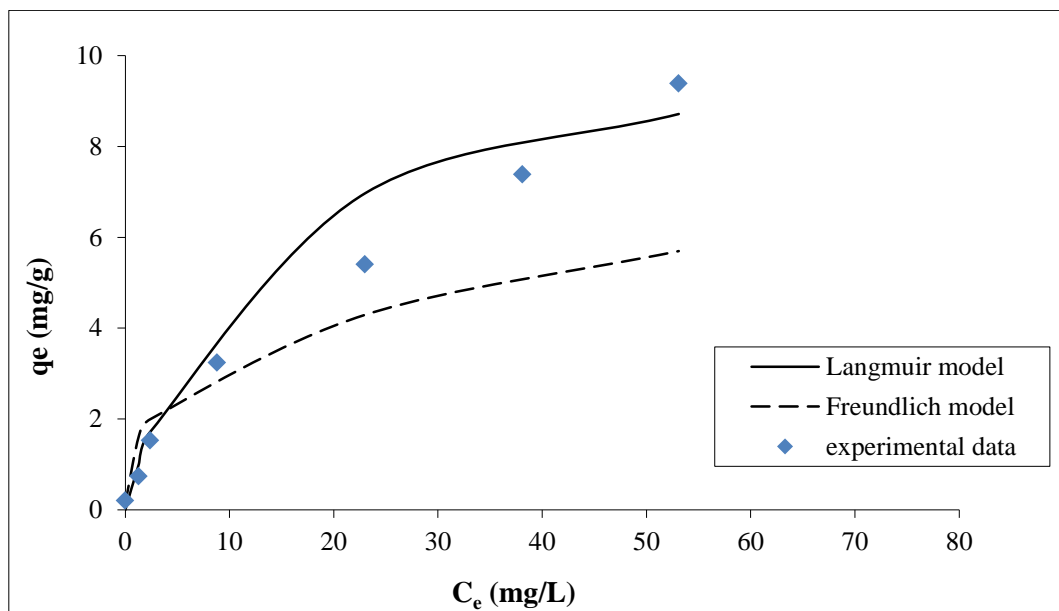
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ταχύτετη προσρόφηση του στροντίου από τα εξανθρακώματα κατά τα αρχικά στάδια η οποία μειώνεται κατά τα τελικά στάδια.

Την υψηλότερη τιμή προσρόφησης εμφανίζει το ροδάκινο με διοξείδιο του άνθρακα με ποσοστό προσρόφησης 83.6% στα 180 min.. Το καρύδι στα 30 min παρουσίασε ποσοστό ρόφησης 68% και το αμύγδαλο στα 120 min προσρόφησε 72% του στροντίου.

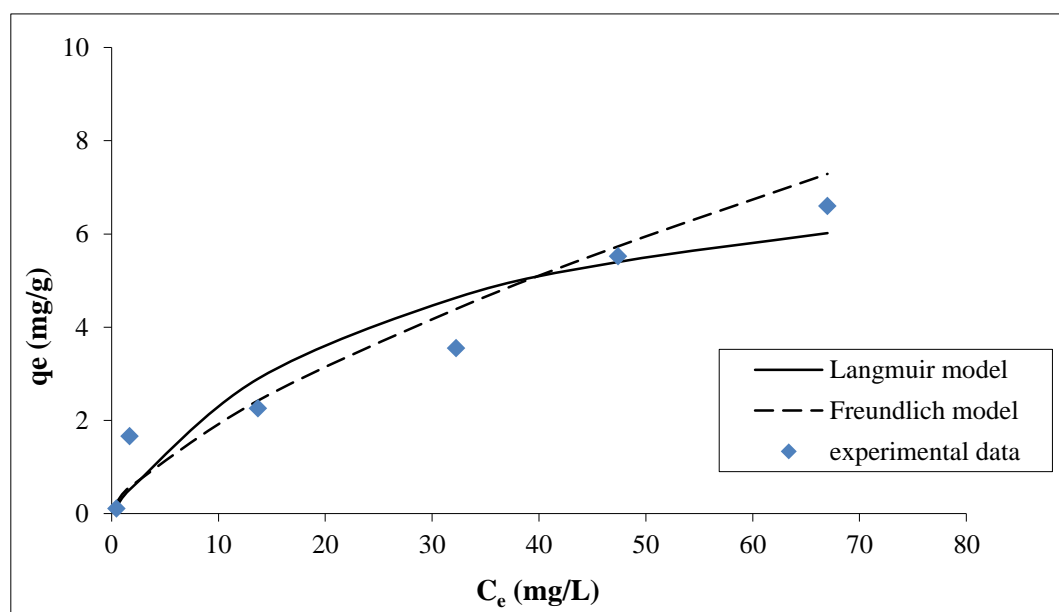
Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους φυσικής ενεργοποίησης, παρατηρείται πως υψηλότερα ποσοστά ρόφησης παρουσίασαν τα ενεργοποιημένα εξανθρακώματα με ατμό, έναντι του διοξειδίου του άνθρακα.

Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

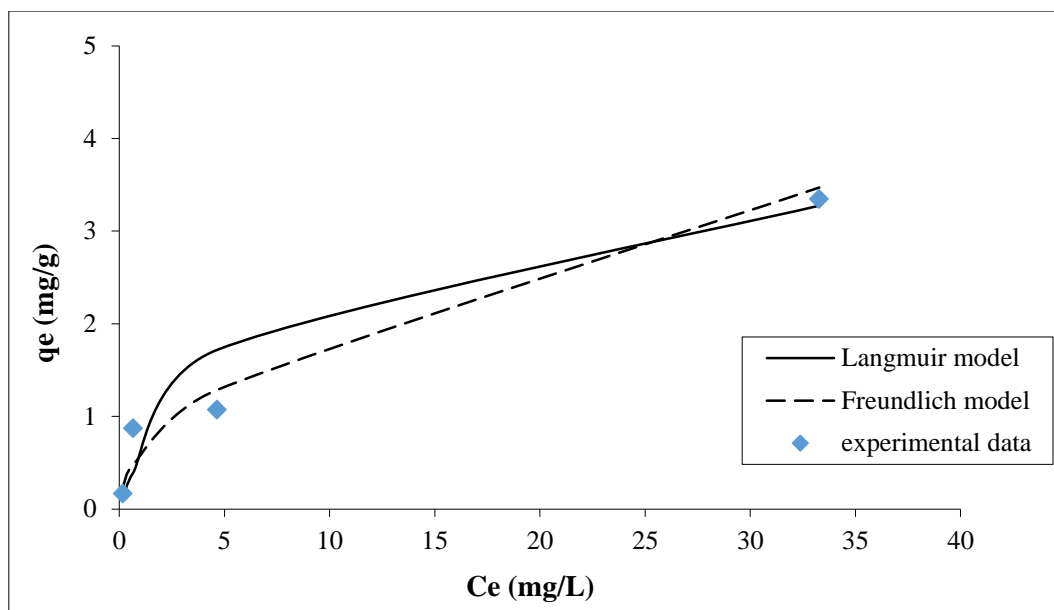
Στα Σχήματα 4.13, 4.14 και 4.15 που παρατίθενται παρουσιάζονται οι ισόθερμες της προσρόφησης του στροντίου για τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα με διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 4.13. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του αμυγδάλου.



Σχήμα 4.14. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του καρυδιού.



Σχήμα 4.15. Ισόθερμες προσρόφησης του Sr για τον φλοιό του ροδάκινου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα και σε συνδυασμό με τις Εξισώσεις (3.7) και (3.10) για τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich προκύπτει ο Πίνακας 4.12.

Πίνακας 4.13. Σταθερές συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich.

	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
Προσροφητής	Q	b	R ²	K	1/n	R ²
AMY	10.5708	0.07484	0.8866	2.2443	0.3511	0.8966
KAP	7.6452	0.0489	0.8246	0.4399	0.6791	0.8145
ΡΟΔ	3.8402	0.1742	0.9303	0.5927	0.5042	0.8825

Όπως και στα ενεργοποιημένα δείγματα με ατμό ο συντελεστής συσχέτισης παρουσίασε τιμές πλησίον του 1 και μεγαλύτερες του 0, αποκαλύπτοντας και πάλι καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα προβλεπόμενα αποτελέσματα από τα μοντέλα. Τις υψηλότερες τιμές παρουσίασαν τα δείγματα του ροδάκινου στο μοντέλο του Langmuir με $R^2=0.9303$ και του αμύγδαλου στο μοντέλο του Freundlich με $R^2=0.8966$. Ως προς το μοντέλο του Freundlich σύμφωνα με την αδιάστατη παράμετρο ($\frac{1}{n}$) η προσρόφηση είναι ευνοϊκή και ακολουθεί την ισόθερμη διότι όλες οι τιμές είναι μικρότερες από το 1.

Στο δείγμα του αμυγδάλου, το μοντέλο του Freundlich προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα, ενώ στα δείγματα του καρυδιού και του ροδάκινου το μοντέλο που προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο του Langmuir.

Στον Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται τα ποσοστά προσρόφσεως του στροντίου από τα εξανθρακώματα αμυγδάλου, καρυδιού και ροδάκινου για τις συγκεντρώσεις 1,5,10,25,50,75 και 100 mg/L στα πειράματα ισορροπίας.

Πίνακας 4.14. Προσρόφηση Sr που σημειώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Προσρόφηση Sr (%)		
	AMY	KAP	POΔ
1	100	54	83
5	74	68	87
10	76.2	83	53.5
25	64.8	45.2	-
50	54	35.5	33.4
75	49.2	-	-
100	46.9	33	-

Κατά τις αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου στα δείγματα από 1 ppm έως 10 ppm παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης στροντίου για το δείγμα των φλοιών καρυδιού αντίθετα από 25 ppm έως 100 ppm στροντίου η απομάκρυνση μειώθηκε. Στα δείγματα των φλοιών αμυγδάλου η υψηλότερη τιμή ρόφησης στροντίου παρατηρήθηκε στο 1 ppm στροντίου και στους πυρήνες ροδάκινου στα 5 ppm. Συγκεκριμένα, όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν 100 ppm, η μείωση της συγκράτησης του στροντίου ήταν σχεδόν στο 50% της αρχικής συγκέντρωσης στο δείγμα του αμυγδάλου. Το δείγμα του αμυγδάλου παρουσιάζει την αποδοτικότερη προσρόφηση καθώς απομάκρυνε ποσοστό της τάξης του 100% για αρχική συγκέντρωση στροντίου 1 ppm και εμφάνισε αρκετά αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις, συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα δείγματα της πειραματικής διεργασίας. Η χαμηλότερη τιμή απομάκρυνσης του στροντίου διαπιστώθηκε στην υψηλότερη εξεταζόμενη συγκέντρωση μετάλλου (100 ppm) για το δείγμα του καρυδιού, με ποσοστό 33%.

Πίνακας 4.15. Τιμές pH στα διαλύματα βιοεξανθρακωμάτων πριν την προσθήκη του μετάλλου.

pH δειγμάτων πριν την προσθήκη στροντίου		
AMY	KAP	ΡΟΔ
10.2	10.4	9.1

Πίνακας 4.16. Διακύμανση τιμών pH στα διαλύματα Sr για τα βιοεξανθρακώματα, πριν και μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	pH μετά την προσρόφηση		
	AMY	KAP	ΡΟΔ
1	8.92	9	9.06
5	7.15	7.41	9.05
10	6.64	6.9	8.88
50	6.51	6.83	7.76
100	6.12	6.52	7.75

Στους παραπάνω Πίνακες 4.15 και 4.16 απεικονίζονται οι τιμές pH των δειγμάτων πριν και κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διεργασιών.

Στον Πίνακα 4.15 παρατηρείται, ότι πριν την προσθήκη του μετάλλου το pH είναι για όλα τα δείγματα βασικό. Μετά την προσρόφηση του στροντίου ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), και κατά την ομογενοποίηση των δειγμάτων, παρατηρείται μια πτωτική τάση του pH, η οποία πιθανόν οφείλεται στα περιεχόμενα νιτρικά ιόντα στο μέταλλο, καθώς και στην συγκράτηση των αλκαλικών ενώσεων που περιέχονται στα βιοεξανθρακώματα (Πίνακες 4.16). Με βάση αντίστοιχες μελέτες, ως προς τα πειράματα προσρόφησης στροντίου, το ιδανικό pH κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 7.0 και 10.0, ενώ, οι πολύ υψηλές τιμές pH παρεμποδίζουν τις διεργασίες ρόφησης των μετάλλων [43],[44],[46].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Τα αρχικά δείγματα αγροτικής βιομάζας από τους φλοιούς αμυγδάλου, τους φλοιούς καρυδιού και τους πυρήνες ροδάκινου είχαν υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (72.9-76.7%) και χαμηλά ποσοστά υγρασίας και τέφρας. Και τα τρία δείγματα είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη κυμάνθηκε από 19.0-21.3 MJ/kg. Η περιεκτικότητα σε θείο ήταν μη μετρήσιμη.
2. Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης τα βιοεξανθρακώματα εμπλουτίστηκαν σε οργανική ύλη και άνθρακα. Επίσης, τα δείγματα εμφάνισαν χαμηλές συγκεντρώσεις σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία, με εξαίρεση τους φλοιούς του καρυδιού, όπου το κύριο ανόργανο στοιχείο ήταν το ασβέστιο.
3. Έπειτα από την φυσική ενεργοποίηση των δειγμάτων με διοξείδιο του άνθρακα και ατμό, παρατηρήθηκε πως τα δείγματα των φλοιών του αμυγδάλου εμφάνισαν υψηλότερη απόδοση προϊόντων εξανθρακώματος παρουσία ατμού, σε αντίθεση με τα δείγματα των φλοιών του καρυδιού και των πυρήνων του ροδάκινου που παρουσίασαν υψηλότερη απόδοση εξανθρακώματος παρουσία διοξειδίου του άνθρακα.
4. Η φυσική ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα αύξησε δραστικά την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων έως 3.8 και 3 φορές, αντίστοιχα. Τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό στους 700°C εμφάνισαν την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας 654.7 m²/g στους φλοιούς αμυγδάλου.
5. Η ικανότητα προσρόφησης του στροντίου, σύμφωνα με τα κινητικά μοντέλα, από τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα ήταν ταχύτερη κατά τα πρώιμα στάδια και επιβραδυνόταν με το πέρασμα του χρόνου. Στα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα των φλοιών αμυγδάλου, των φλοιών καρυδιού και των πυρήνων ροδάκινου με ατμό επήλθε ισορροπία έπειτα από 120 min, 30 min και 180 min αντίστοιχα. Στα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα των πυρήνων ροδάκινου, των φλοιών αμυγδάλου και των φλοιών καρυδιού με διοξείδιο του άνθρακα διαπιστώθηκε κορεσμός μετά από 180 min, 120 min και 30 min, αντίστοιχα.

6. Κατά τις αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου στα δείγματα από 1 ppm έως 10 ppm παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης στροντίου, αντίθετα από 25 ppm έως 100 ppm η προσρόφηση στροντίου από τα βιοεξανθρακώματα μειώθηκε. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα τα οποία ενεργοποιήθηκαν με ατμό τα μέγιστα ποσοστά προσρόφησης ήταν 99% στους φλοιούς αμύγδαλου και 85% στους φλοιούς καρυδιού και στους πυρήνες ροδάκινου, για συγκέντρωση 10 ppm στροντίου. Τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα με διοξείδιο του άνθρακα εμφάνισαν μέγιστα ποσοστά ρόφησης 100% το αμύγδαλο στο 1 ppm στροντίου, 83% το καρύδι στα 5ppm στροντίου, και 87% το ροδάκινο στα 5ppm στροντίου.
7. Στα τροποποιημένα δείγματα των φλοιών καρυδιού με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα το μοντέλου του Langmuir προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Στους φλοιούς αμυγδάλου ενεργοποιημένους με ατμό καλύτερη προσαρμογή είχε το μοντέλο του Langmuir, ενώ με διοξείδιο του άνθρακα καλύτερη προσαρμογή είχε το μοντέλο του Freundlich. Και τέλος στους πυρήνες ροδάκινου ενεργοποιημένους με ατμό το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα δεδομένα της πειραματικής διεργασίας, σε αντίθεση με τους πυρήνες ροδάκινου που ενεργοποιήθηκαν με διοξείδιο του άνθρακα, όπου καλύτερη προσαρμογή είχε το μοντέλο του Langmuir.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ελληνική και Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

[1] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε.), (2021)., http://www.cres.gr/cres/pages/ape/ape_biomass_3.html,

[2] Word Energy Council, 2015., www.wordenergy.org.

[3] Βάμβουκα Δ., 2009, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα Θεσσαλονίκη.

[4] Γερασίμου Α., 2016, Η ανάπτυξη της βιομάζας ως βασικός άξονας ενεργειακής πολιτικής, 21 Συνέδριο IENE 'Ενέργεια & Ανάπτυξη 2016', IENE, HellaBiom

[5] Δερμιτζάκης, Σ., 2017, Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων Από Αγροτικά Υπολείμματα Της Κρήτης Και Μελέτη Προσρόφησης Μολύβδου (Pb²⁺), Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[6] Σφακιωτάκης Σ., 2016, Διδακτορική Διατριβή με τίτλο "Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις". Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης.

[7] McGauran, T., Smyth, B. M., Hakawati, R., McCullough, G., Dunne, N., Rooney, D., & Cunningham, E., 2016, What is the most effective use of wastes from the poultry industry, as a bioenergy resource or filler for polymer production?, Paper presented at International Congress on Water, Waste and Energy Management, Rome, Italy, Queen's University Belfast, 18, 0-375.

[8] Quaak, P., Knoef, H., & Stassen, H. E., 1999, Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies. World Bank technical paper ; no. WTP 422. Energy series Washington, World Bank Group.

[9] Αναστασίου Εμμανουήλ, 2013, Χημικές και φυσικές ιδιότητες πελλετών βιομάζας ως αποδοτικά βιοκαύσιμα, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

[10] Παππά, Ε., & Χρυσανθακόπουλος, Σ. Α. 2012, Θεωρητική και αριθμητική διερεύνηση αντικατάστασης λέβητα πετρελαίου με φυσικό αέριο και βιομάζα, Πτυχιακή εργασία, Τ.Ε.Ι Πειραιά, Αθήνα.

- [11] **Καραβασίλη-Λάμπρου, Κ. Α., 2020**, Αξιολόγηση της μεθόδου προσδιορισμού γλυκεριδίων και γλυκερίνης σε βιοντήζελ από διαφορετικές πρώτες ύλες, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών
- [12] **Κυριακόπουλος Γ. 2012**, Τεχνολογία καυσίμων. Στερεά και Αέρια Καύσιμα Έκδοση 3η Ε.Μ.Πολυτεχνείου, Αθήνα.
- [13] **Καθ. Μ. Φούντη, Δ. Γιαννόπουλος , 2014**, Μηχ. Μηχ. MSc, «Θεωρία καύσης & Συστήματα καύσης», ΕΜΠ (Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών) http://courseware.mech.ntua.gr/ml22058/pdfs/M15a-Biomass_Introduction.pdf
- [14] **Αμανατίδης Ε., 2022**, Ήπιες Μορφές Ενέργειας, Παρουσίαση μαθήματος με τίτλο ‘Ανανεώσιμες μορφές ενέργειας’, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- [15] **Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B., 2009**, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. Renewable and sustainable energy reviews, 13(1), 167-178.
- [16] **Γραμμέλης Π., 2003**, Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.
- [17] **Goyal, H. B., Seal, D., & Saxena, R. C., 2008**, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. Renewable and sustainable energy reviews, 12(2), 504-517
- [18] **Πελλέρα Φ. 2010.**, «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων», Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [19] **Mašek, O., Brownsort, P., Cross, A., & Sohi, S., 2013**, Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. Fuel, 103, 151-155.
- [20] **Dhyani, V., Kumar, J., & Bhaskar, T., 2017**, Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis. Bioresource technology, 245, 1122-1129.
- [21] **Bolan, N. S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K. C., Wang, H., & Naidu, R. 2013**, Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. Bioresource technology, 135, 578-587.
- [22] **Έσσερ, Κ., 2019**, Εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

- [23] Μουργελά P., 2021, Επίδραση βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στην καλλιέργεια τομάτας (*Solanum lycopersicum* L.) σε ρυπασμένο με μέταλλα έδαφος, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [24] Steiner, C., Glaser, B., Geraldtes Teixeira, W., Lehmann, J., Blum, W. E., & 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(6), 893-899., vol 171, issue 6.
- [25] Τεφτίκη Α., 2020, Πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από συστήματα καύσης για αεριοποίηση αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων με βιομηχανικά απόβλητα-Κινητική μελέτη, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [26] Guo, X. X., Liu, H. T., & Zhang, J., 2020, The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. *Waste Management*, 102, 884-899.
- [27] Palansooriya, K. N., Ok, Y. S., Awad, Y. M., Lee, S. S., Sung, J. K., Koutsospyros, A., & Moon, D. H., 2019, Impacts of biochar application on upland agriculture: A review. *Journal of environmental management*, 234, 52-64.
- [28] Vamvuka, D., & Esser, K., 2020, Experimental Study on the Effectiveness of an Untreated Animal Sludge Biochar to Release/Retain Nutrients and Heavy Metals from Soil Amended with Compost, *Materials International*, Volume 2, Issue 2, Pages 0242-0249 2020
- [29] Ιερόθεος Ζ., 2012, Σημειώσεις μαθήματος ‘Καθαρισμός Νερού’, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [30] Rangabhashiyam, S., & Balasubramanian, P., 2019, The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: performance, mechanism and wastewater application-a review. *Industrial Crops and Products*, 128, 405-423
- [31] Xu, R. K., Xiao, S. C., Yuan, J. H., & Zhao, A. Z., 2011, Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource technology*, 102(22), 10293-10298.
- [32] Yoro, K. O., & Daramola, M. O., 2020, CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In *Advances in carbon capture* (pp. 3-28). Woodhead Publishing.
- [33] Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I., 2018, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73.

- [34] Antal, M. J., & Grønli, M., 2003, The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(8), 1619-1640.
- [35] Gholizadeh, M., & Hu, X., 2021, Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105830.
- [36] Monga, D., Shetti, N. P., Basu, S., Reddy, K. R., Badawi, M., Bonilla-Petriciolet, A., & Aminabhavi, T. M., 2021, Engineered biochar: A way forward to environmental remediation. *Fuel*, 122510.
- [37] Madanayake, B. N., Gan, S., Eastwick, C., & Ng, H. K., 2017, Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. *Fuel Processing Technology*, 159, 287-305.
- [38] Gholizadeh, M., & Hu, X., 2021, Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105830.
- [39] Rangabhashiyam, S., & Balasubramanian, P., 2019, The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: performance, mechanism and wastewater application-a review. *Industrial Crops and Products*, 128, 405-423.
- [40] Qiu, B., Tao, X., Wang, H., Li, W., Ding, X., & Chu, H., 2021, Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105081.
- [41] Kumar, P. S., Gayathri, R., & Rathi, B. S., 2021, A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. *Chemosphere*, 285, 131438.
- [42] Godwin, P. M., Pan, Y., Xiao, H., & Afzal, M. T., 2019, Progress in preparation and application of modified biochar for improving heavy metal ion removal from wastewater. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(1), 31-42.
- [43] Kausar, A., MacKinnon, G., Alharthi, A., Hargreaves, J., Bhatti, H. N., & Iqbal, M., 2018, A green approach for the removal of Sr (II) from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 257, 164-172.

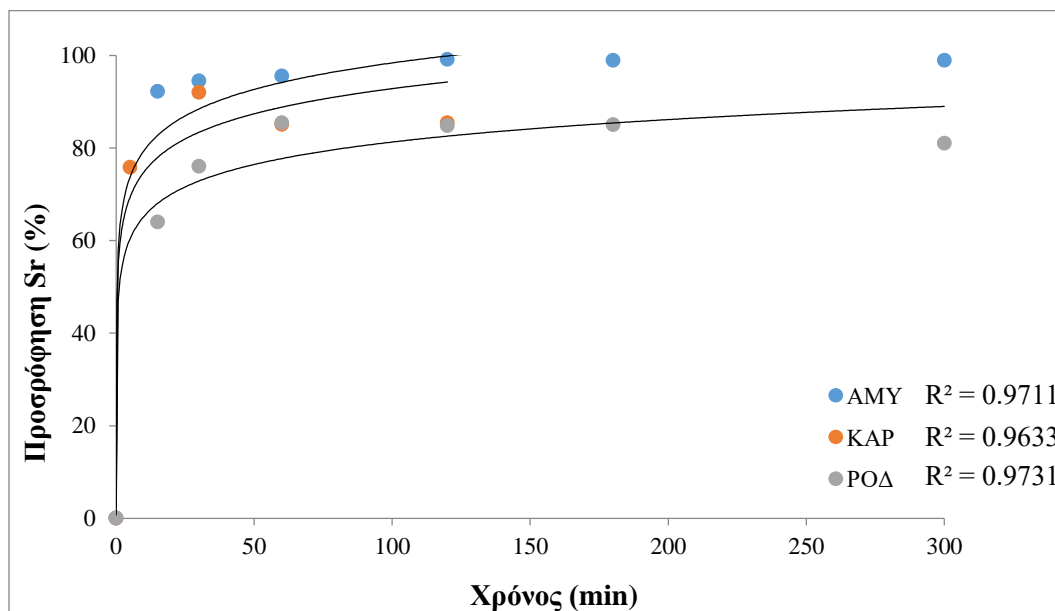
- [44] Chakraborty, V., Das, P., & Roy, P. K., 2019, Carbonaceous materials synthesized from thermally treated waste materials and its application for the treatment of Strontium metal solution: Batch and optimization using Response Surface Methodology. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100394.
- [45] Ahmadpour, A., Zabihi, M., Tahmasbi, M., & Bastami, T. R., 2010 Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 552-556.
- [46] Jang, J., Miran, W., Divine, S. D., Nawaz, M., Shahzad, A., Woo, S. H., & Lee, D. S., 2018, Rice straw-based biochar beads for the removal of radioactive strontium from aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 615, 698-707.
- [48] Χατζηφωτιάδης Η., 2021, Απόδοση και Ενεργειακό Περιεχόμενο Προϊόντων από Αεριοποίηση Εξανθρακωμάτων με Ατμό σε Σταθερή Κλίνη, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [49] Cai, Y. H., Yang, X. J., & Schäfer, A. I., 2020, Removal of naturally occurring strontium by nanofiltration/reverse osmosis from groundwater. *Membranes*, 10(11), 321.
- [50] WBA World Bioenergy Association, 2021, <https://www.worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics/>
- [51] Younis, S. A., El-Salamony, R. A., Tsang, Y. F., & Kim, K. H., 2020, Use of rice straw-based biochar for batch sorption of barium/strontium from saline water: Protection against scale formation in petroleum/desalination industries. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119442.
- [52] Shin, J., Lee, Y. G., Kwak, J., Kim, S., Lee, S. H., Park, Y., & Chon, K., 2021, Adsorption of radioactive strontium by pristine and magnetic biochars derived from spent coffee grounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105119.
- [53] 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.
- [54] Kambo, H. S., & Dutta, A., 2015, A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.

- [55] Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., & Luo, S. L., 2019, Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water. In Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization (pp. 83-147). Elsevier..
- [56] Zielińska, A., Oleszczuk, P., Charmas, B., Skubiszewska-Zięba, J., & Pasieczna-Patkowska, S., 2015, Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 112, 201-213.
- [57] 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.
- [58] Nielaba, P., 2019, Quantum effects in adsorption at surfaces. Book: Computational Methods in Surface and Colloid Science, 1st Edition vol 89,77-134.
- [59] Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M., 2017, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. Journal of environmental chemical engineering, 5(3), 2782-2799.
- [60] Agrafioti, E., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E., 2014, Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. Journal of environmental management, vol 146, 444-450.

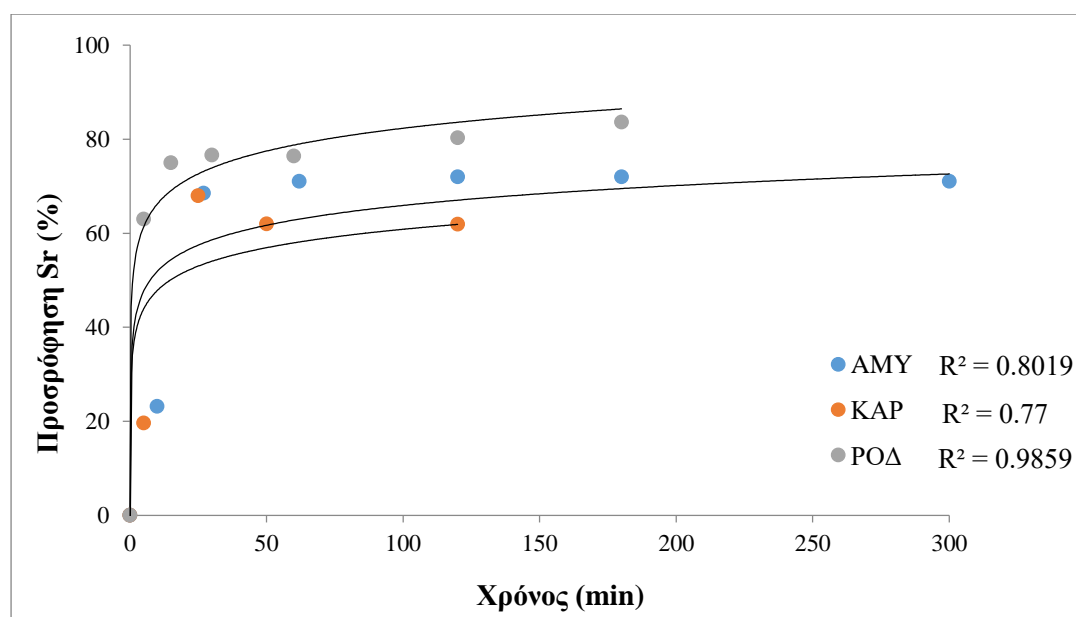
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κινητική μελέτη

Συγκεντρωτικός πίνακας κινητικών μοντέλων για τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό.

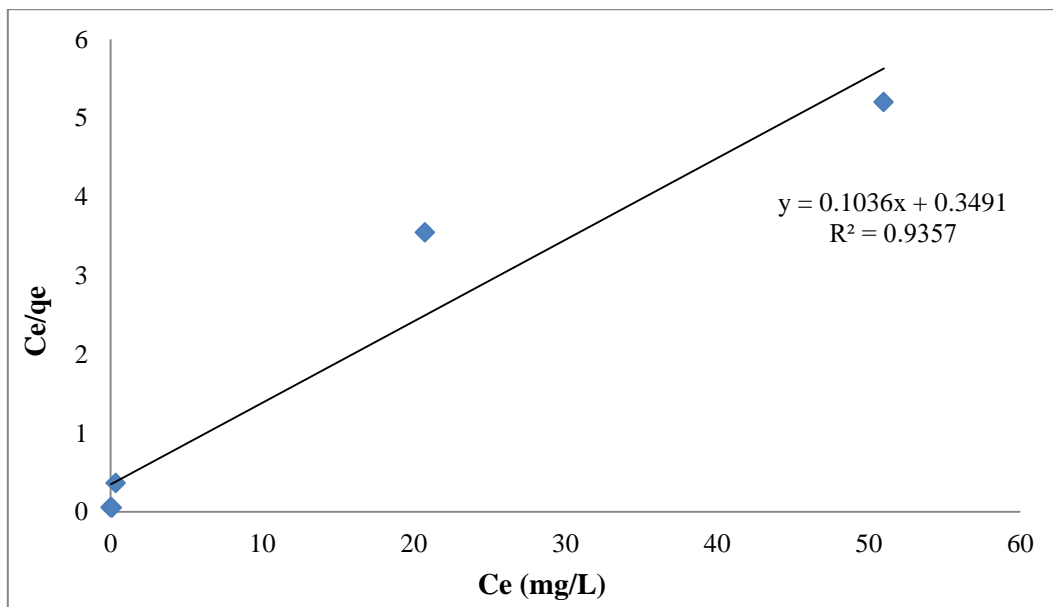


Συγκεντρωτικός πίνακας κινητικών μοντέλων για τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με διοξείδιο του άνθρακα.

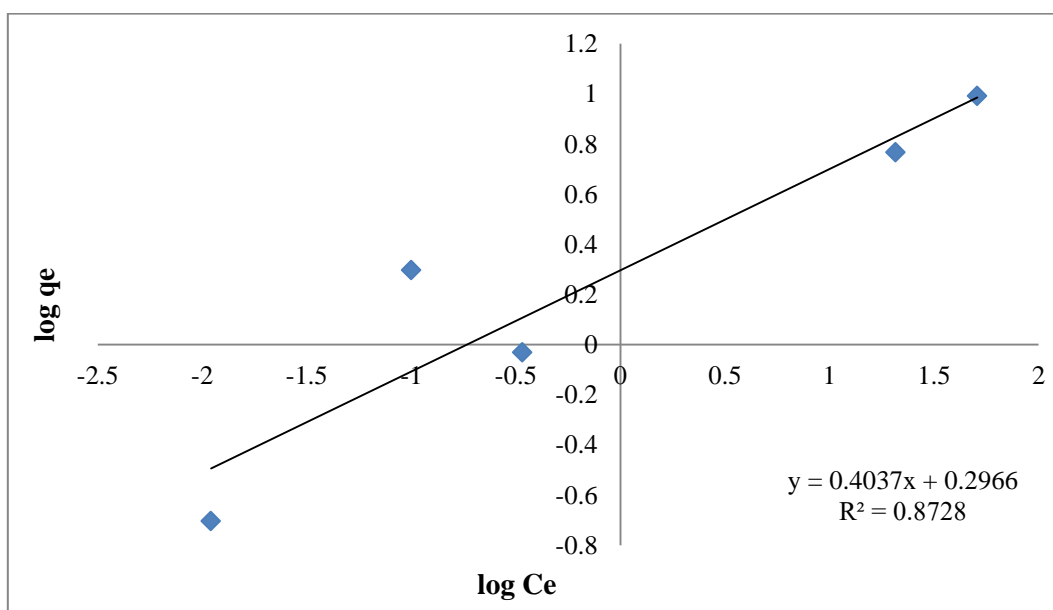


Ισορροπία

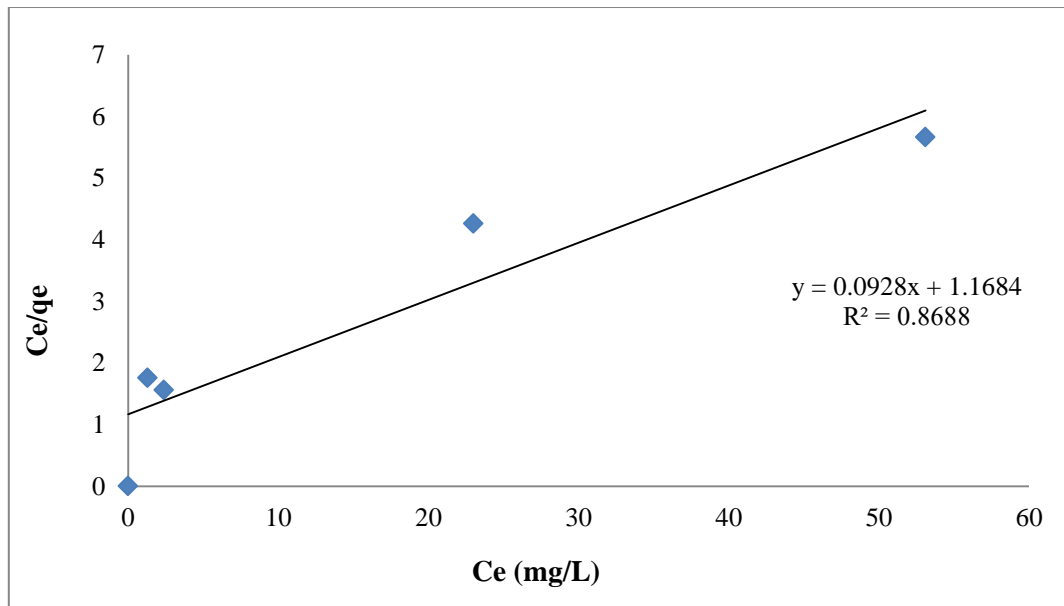
Βιοεξανθρακώματα φλοιών αμυγδάλου φυσικώς ενεργοποιημένα με H₂O (Langmuir)



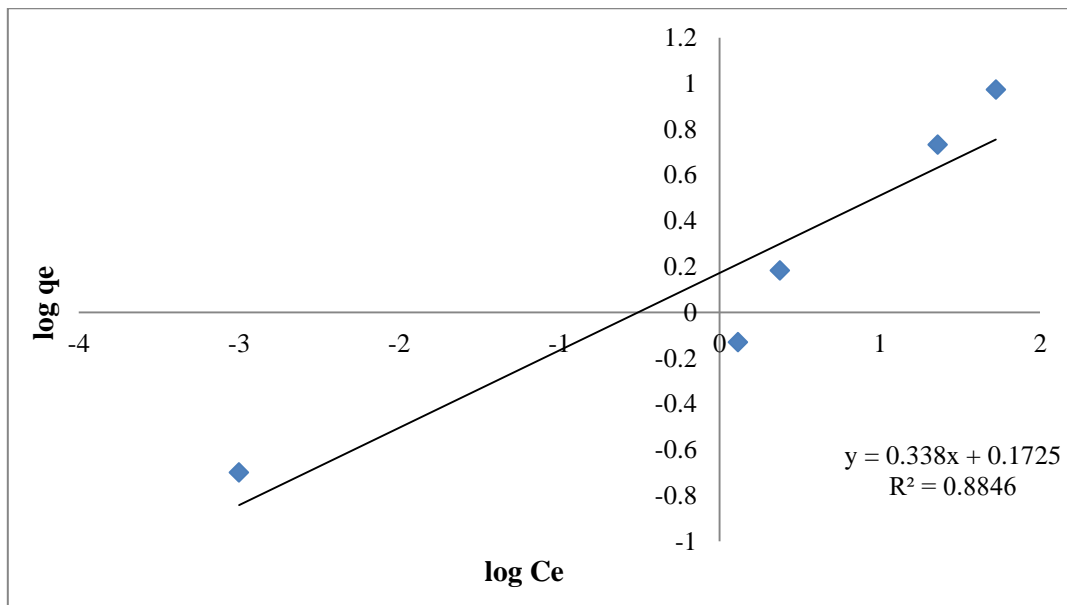
Βιοεξανθρακώματα φλοιών αμυγδάλου φυσικώς ενεργοποιημένα με H₂O (Freundlich)



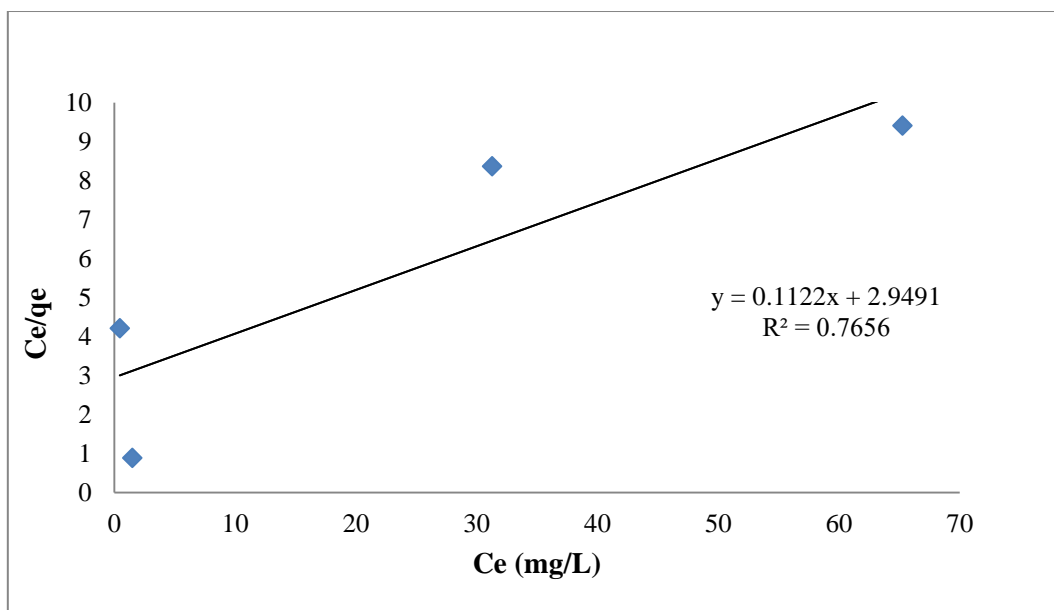
Βιοεξανθρακώματα φλοιών αμυγδάλου φυσικώς ενεργοποιημένα με CO₂ (Langmuir)



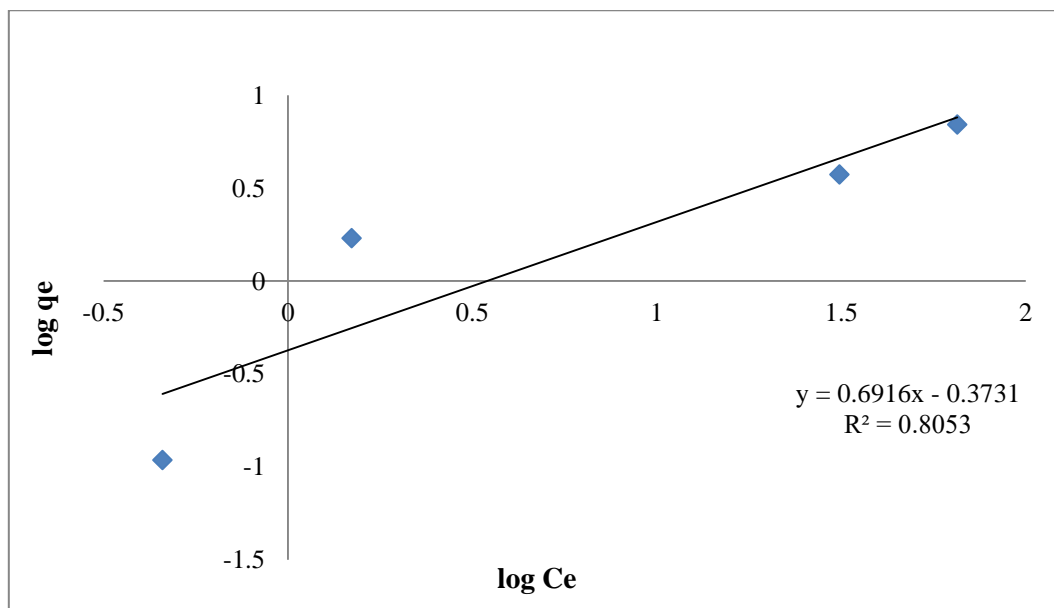
Βιοεξανθρακώματα φλοιών αμυγδάλου φυσικώς ενεργοποιημένα με CO₂ (Freundlich)



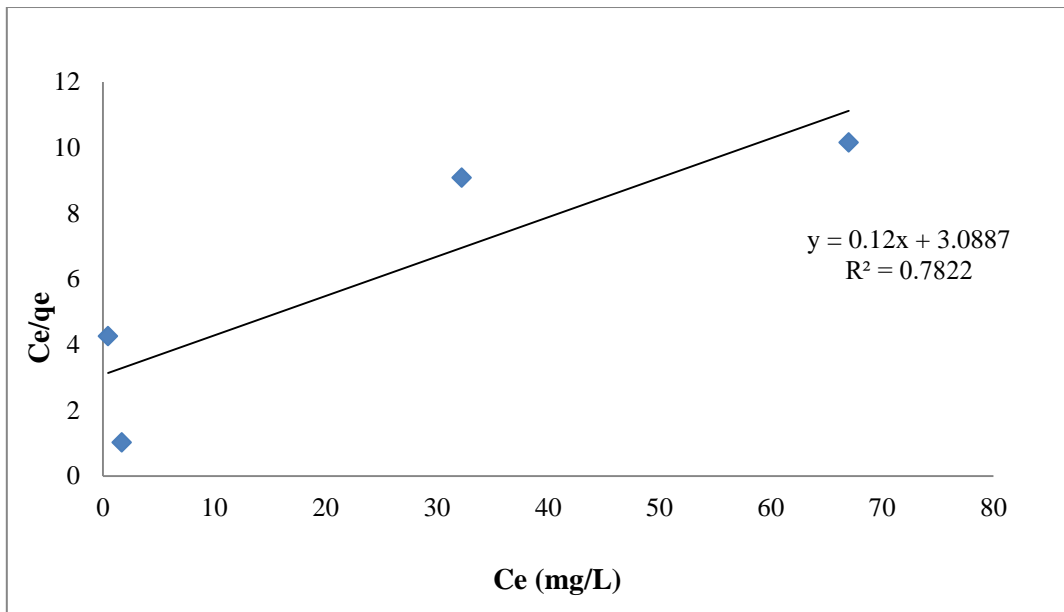
Βιοξάνθρακώματα φλοιών καρυδιού φυσικώς ενεργοποιημένα με H₂O (Langmuir)



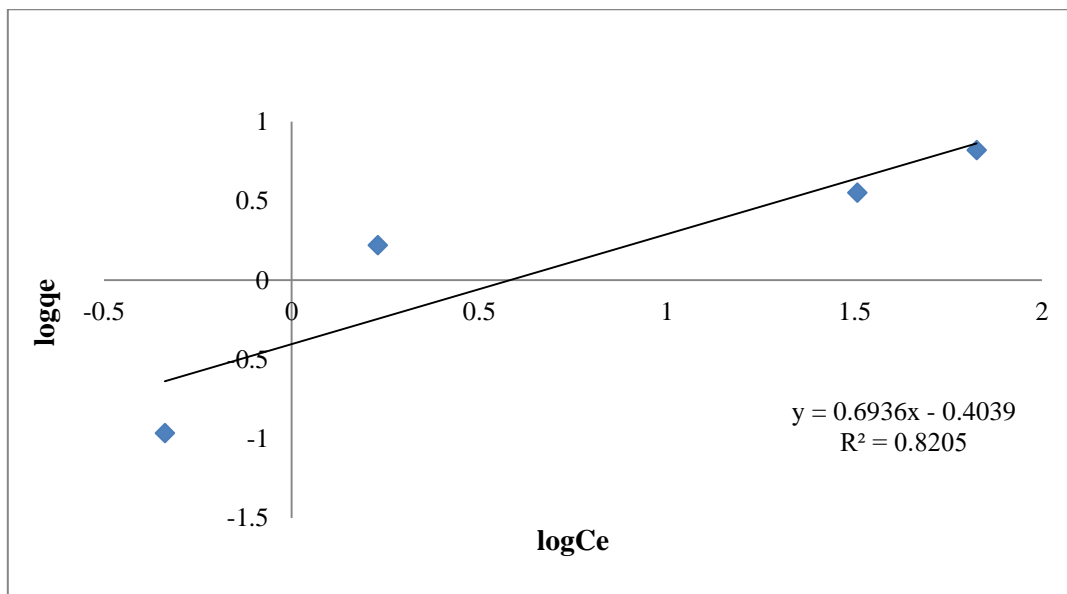
Βιοξάνθρακώματα φλοιών καρυδιού φυσικώς ενεργοποιημένα με H₂O (Freundlich)



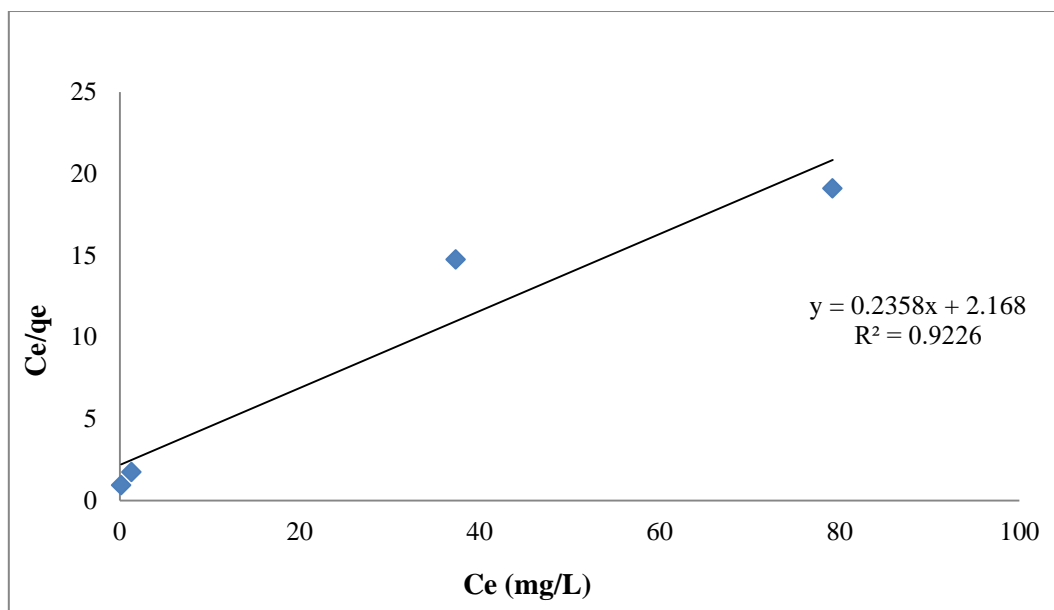
Βιοξανθρακώματα φλοιών καρυδιού φυσικώς ενεργοποιημένα με CO₂ (Langmuir)



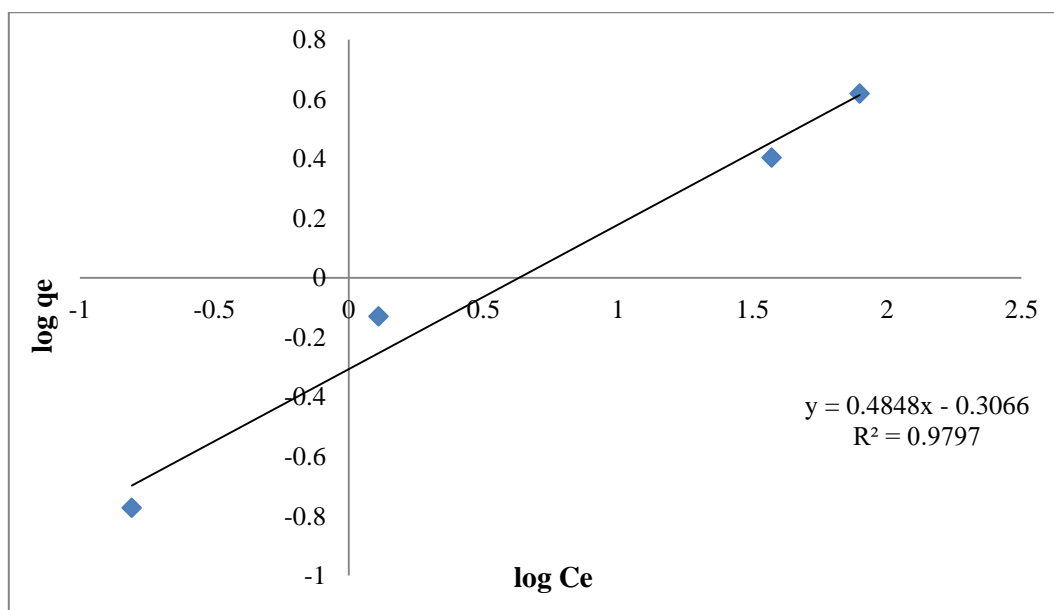
Βιοξανθρακώματα φλοιών καρυδιού φυσικώς ενεργοποιημένα με CO₂ (Freundlich)



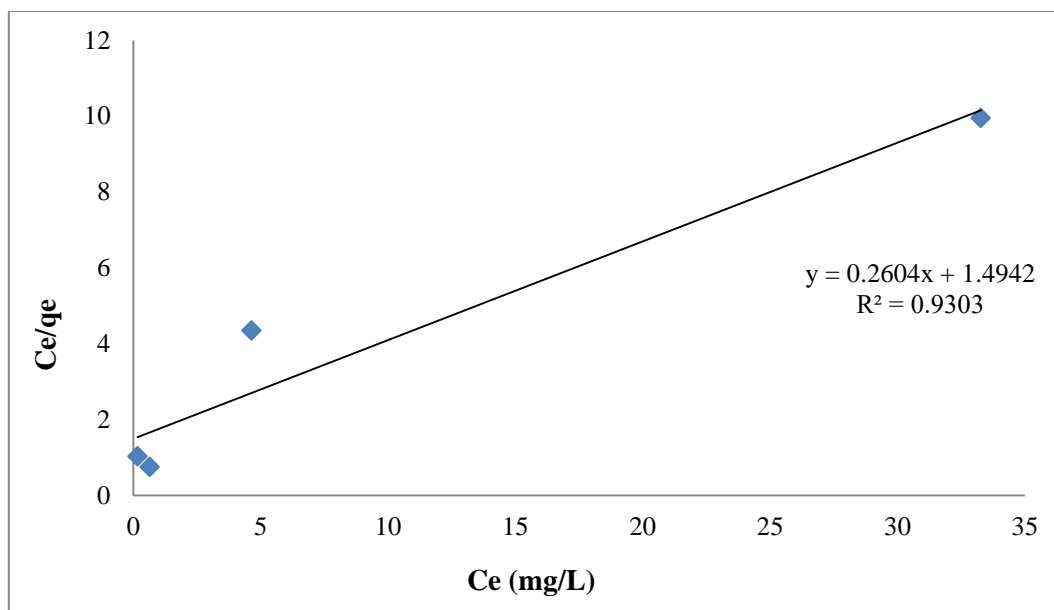
Βιοξανθρακώματα πυρήνων ροδάκινου φυσικώς ενεργοποιημένα με H₂O (Langmuir)



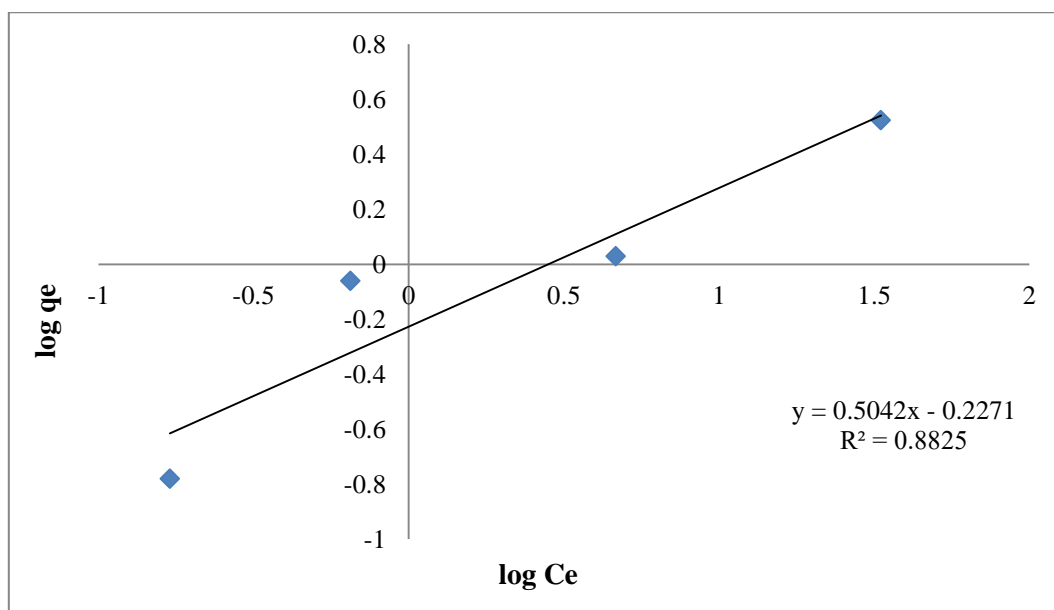
Βιοξανθρακώματα πυρήνων ροδάκινου φυσικώς ενεργοποιημένα με H₂O (Freundlich)



Βιοεξανθρακώματα πυρήνων ροδάκινου φυσικώς ενεργοποιημένα με CO₂ (Langmuir)



Βιοεξανθρακώματα πυρήνων ροδάκινου φυσικώς ενεργοποιημένα με CO₂ (Freundlich)



Πίνακες τιμών διαγραμμάτων

Σχήμα 4.1	Ειδική επιφάνεια (m²/g)		
	N₂ 700°C	H₂O_n 700°C	CO₂ 800°C
AMY	172.6	280.6	348.9
KAP	654.7	647.2	475.4
ΡΟΔ	607.5	637.9	530.9

Σχήμα 4.2	Ειδική επιφάνεια (m²/g)	
	700C	800C
AMY	172.6	202.5
KAP	280.6	285.7
ΡΟΔ	348.9	305.1

Σχήμα 4.3	
AMYΓΛΑΛΟ H₂O 700°C	
ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Sr (%)
0	0
15	92.2
30	94.5
60	95.5
120	99.1
180	98.9
300	98.9

Σχήμα 4.4	
ΚΑΡΥΔΙ H₂O 700°C	
ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Sr (%)
0	0
5	75.8
30	92
60	85.1
120	85.4

Σχήμα 4.5	
ΡΟΔΑΚΙΝΟ H ₂ O 700°C	
ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Sr (%)
0	0
15	64
30	76
60	85.4
120	84.8
180	85
300	81

Σχήμα 4.7	αρχική συγκέντρωση (mg/L)	C _e	q exper.	q theor. Langmuir	q theor. Freundlich
ΑΜΥΓΔΑΛΟ H ₂ O 700°C					
	1	0.011	0.1978	0.03	0.32
	5	0.34	0.932	0.88	1.28
	10	0.1	1.98	0.28	0.78
	25	7.8	3.44	6.74	4.54
	50	20.75	5.85	8.30	6.73
	75	32.1	8.58	8.74	8.03
	100	51	9.8	9.05	9.68

Σχήμα 4.8	αρχική συγκέντρωση (mg/L)	C _e	q exper.	q theor. Langmuir	q theor. Freundlich
ΚΑΡΥΔΙ H ₂ O 700°C					
	1	0.457	0.1086	0.15	0.25
	10	1.49	1.702	0.48	0.56
	25	8.75	3.25	2.23	1.90
	50	31.288	3.7424	4.84	4.58
	75	48	5.4	5.76	6.16
	100	65.285	6.943	6.35	7.62

Σχήμα 4.9	αρχική συγκέντρωση (mg/L)	C _e	q exper.	q theor. Langmuir	q theor. Freundlich
ΡΟΔΑΚΙΝΟ H ₂ O 700°C					
	1	0.156	0.1688	0.07	0.20
	5	1.292	0.7416	0.52	0.56
	50	37.34	2.532	3.40	2.85
	100	79.24	4.152	3.80	4.11

Σχήμα 4.10	
ΑΜΥΓΔΑΛΟ CO ₂ 800°C	
ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Sr (%)
0	0
10	23.2
30	68.5
60	71
120	72
180	72
300	71

Σχήμα 4.11	
ΚΑΡΥΔΙ CO ₂ 800°C	
ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Sr (%)
0	0
5	19.6
25	68
50	62
120	61.9

Σχήμα 4.12	
ΡΟΔΑΚΙΝΟ CO ₂ 800°C	
ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Sr (%)
0	0
5	63
15	75
30	76.6
60	76.4
120	80.3
180	83.6
300	53.5

Σχήμα 4.13	αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Ce	q exper.	q theor. Langmuir	q theor. Freundlich
ΑΜΥΓΔΑΛΟ CO ₂ 800°C					
	1	0.001	0.1998	0	0.14
	5	1.3	0.74	1.01	1.63
	10	2.38	1.524	1.72	1.99
	50	23	5.4	6.97	4.29
	100	53.1	9.38	8.71	5.70
	25	8.8	3.24	4.44	3.10
	75	38.1	7.38	8.10	5.09

Σχήμα 4.14	αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Ce	q exper.	q theor. Langmuir	q theor. Freundlich
ΚΑΡΥΔΙ CO ₂ 800°C					
	1	0.46	0.108	0.15	0.23
	10	1.7	1.66	0.52	0.57
	25	13.7	2.26	2.89	2.42
	50	32.25	3.55	4.63	4.39
	75	47.4	5.52	5.40	5.73
	100	67	6.6	6.02	7.29

Σχήμα 4.15	αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Ce	q exper.	q theor. Langmuir	q theor. Freundlich
ΡΟΔΑΚΙΝΟ CO ₂ 800°C					
	1	0.17	0.166	0.11	0.24
	5	0.65	0.87	0.39	0,48
	10	4.649	1.0702	1.72	1.29
	50	33.28	3.344	3.28	3.47

