ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Cu(II) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΕ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (BIOCHAR) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΑΓΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ»

ΠΕΛΛΕΡΑ ΦΡΑΝΤΣΕΣΚΑ – ΜΑΡΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Καθ. Ευάγγελος Γιδαράκος (επιβλέπων)
Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος
Δρ. Δημήτριος Καλδέρης

ΧΑΝΙΑ 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Απόστολο Γιαννή, που με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγησή του, βοήθησε καθοριστικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας, καθώς και τους: κα. Καλλιόπη Αναστασιάδου, κ. Παναγιώτη Παπούλια και κα. Φωτεινή Σημαντηράκη για την βοήθειά τους σε τμήματα της πειραματικής διαδικασίας.

Ευχαριστίες αρμόζουν και στην κα. Δέσποινα Πεντάρη από το Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου διεξήχθη μέρος των απαιτούμενων αναλύσεων.

Ακόμα, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, συγκεκριμένα τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον κ. Δημήτρη Καλδέρη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα, σε αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, συγκεκριμένα φλούδες ρυζιού, πυρηνόξυλο και υπολείμματα πορτοκαλιού, καθώς και σε κόμποστ ΑΣΑ. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν τόσο στην ανεπεξέργαστη μορφή τους, όσο και μετά από την μετατροπή τους σε βιο-εξανθρακώματα (biochar), μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας τους στους 300°C, καθώς και μέσω της πυρόλυσής τους σε δύο θερμοκρασίες, στους 300°C και στους 600°C, αντίστοιχα.

Το σύνολο των 16 υλικών που χρησιμοποιήθηκε, χαρακτηρίστηκε ως προς το pH και την στοιχειακή τους σύνθεση. Επιπλέον, για τα τέσσερα ανεπεξέργαστα υλικά, έλαβε χώρα προσδιορισμός της περιεκτικότητάς τους σε υγρασία, τέφρα και πτητική ύλη. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης για όλα τα υλικά, μέσω των οποίων μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραμέτρων στην προσρόφηση Cu(II), συγκεκριμένα: της δόσης του εκάστοτε προσροφητή, του pH του διαλύματος, του χρόνου επαφής και της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα. Επίσης, μελετήθηκαν η κινητική και η ισορροπία της προσρόφησης Cu(II) στα 16 χρησιμοποιούμενα υλικά.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η προσρόφηση Cu(II) στα χρησιμοποιούμενα υλικά, επηρεάζεται από όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους, τόσο θετικά, όσο και αρνητικά. Για την μελέτη της κινητικής της προσρόφησης εφαρμόστηκαν τρία μοντέλα: ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και διασωματιδιακής διάχυσης. Τελικά, αποδείχθηκε ότι η κινητική του συνόλου των εξεταζόμενων συστημάτων προσρόφησης περιγράφεται με τον βέλτιστο τρόπο από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Όσον αφορά στην μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν η γραμμική ισόθερμη, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη Langmuir. Τελικά, η γραμμική ισόθερμη και η ισόθερμη Freundlich βρέθηκαν να περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά την ισορροπία των εξεταζόμενων συστημάτων προσρόφησης, με την κάθε μία να εφαρμόζεται βέλτιστα για 8 από τα 16 υπό μελέτη υλικά. Συγκεκριμένα, από την μία η γραμμική ισόθερμη περιγράφει την ισορροπία για τις ανεπεξέργαστες μορφές και τα υδροθερμικά biochar των φλουδών ρυζιού, του πυρηνόξυλου και των υπολειμμάτων πορτοκαλιού, καθώς και για τα biochar της πυρόλυσης του πυρηνόξυλου και των υπολειμμάτων πορτοκαλιού στους 300°C. Από την άλλη, η ισόθερμη Freundlich περιγράφει την ισορροπία για όλες τις μορφές του κόμποστ, για τα biochar της πυρόλυσης των φλουδών ρυζιού τόσο στους 300°C, όσο και στους 600°C, αλλά και για τα biochar της πυρόλυσης του πυρηνόξυλου και των υπολειμμάτων πορτοκαλιού στους 600°C.

Από τα biochar των διαφορετικών διεργασιών, αυτά που είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης Cu(II) για τις φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο ήταν τα biochar της πυρόλυσης στους 300°C, ενώ για τα υπολείμματα πορτοκαλιού και το κόμποστ ήταν τόσο τα υδροθερμικά biochar, όσο και τα biochar της πυρόλυσης στους 300°C, δεδομένου ότι ανά υλικό παρουσίαζαν περίπου τα ίδια αποτελέσματα.

ABSTRACT

The main objective of this study was the evaluation of Cu(II) adsorption from aqueous solutions, onto three types of agro-industrial waste, specifically rice husks, dried olive pomace and orange waste, and also onto MSW (Municipal Solid Waste) compost. These materials were studied not only in their raw form, but also after converting them into biochars, through Hydrothermal treatment at 300°C, and Pyrolysis at 300°C and 600°C, respectively.

All 16 materials were characterized with respect to pH and elemental composition. In addition the four raw materials were analyzed in order to determine their moisture, ash and volatile matter content. Adsorption experiments were carried out for every material, through which the effect of four parameters on the adsorption process, namely adsorbent dose, pH, contact time and initial Cu(II) concentration, was studied. Adsorption kinetics and equilibrium were also studied, through these experiments.

Results showed that Cu(II) adsorption onto all tested materials is affected by the studied parameters, both positively and negatively. The adsorption kinetic studies were performed using three kinetic models, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models. The adsorption kinetics for all 16 materials is best described by the pseudo-second order model. In order to study the adsorption equilibrium, three isotherms were used, the linear, the Freundlich and the Langmuir isotherms. According to the results, the adsorption systems for half of the materials were best described by the linear isotherm, while the rest of them were best described by the Freundlich isotherm. Specifically, the linear isotherm describes the adsorption equilibrium for the raw forms and Hydrothermal biochars of rice husks, dried olive pomace and orange waste, and also for the 300°C Pyrolysis biochars of dried olive pomace and orange waste. On the other hand, the Freundlich isotherm describes the adsorption equilibrium for all the forms of compost, the Pyrolysis biochars of rice husks, both at 300°C and 600°C, and also for the 600°C Pyrolysis biochars of dried olive pomace and orange waste.

Among the biochars produced by the three different processes, best Cu(II) adsorption results for rice husks and dried olive pomace are shown by the 300°C Pyrolysis biochar, while for orange waste and compost, by both the Hydrothermal and the 300°C Pyrolysis biochars, since for each one of these two materials, the two biochars showed similar results.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του νερού από βαρέα μέταλλα, αποτελεί σημαντικό αντικείμενο ενδιαφέροντος τις τελευταίες δεκαετίες. Κύριες πηγές τέτοιου είδους ρύπανσης είναι τα αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα, καθώς και κάποιες αγροτικές δραστηριότητες. Η ιδιαιτερότητα των βαρέων μετάλλων οφείλεται στο γεγονός ότι δεν βιοαποδομούνται, αλλά συσσωρεύονται στους ζώντες ιστούς, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στα υψηλότερα στάδια της τροφικής αλυσίδας και να προκαλούνται ζημιές τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην υγεία του ανθρώπου. Ο χαλκός (Cu) είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα, όσον αφορά στους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ένας από τους περισσότερο διαδεδομένους ρύπους του περιβάλλοντος. Οι κύριες πηγές ρύπανσης από χαλκό όσον αφορά στα νερά και στα βιομηχανικά λύματα, περιλαμβάνουν δραστηριότητες επιμετάλλωσης και καθαρισμού μετάλλων, βιομηχανίες χαρτοπολτού, ξυλείας, λιπασμάτων κ.α. Σε μερικές περιπτώσεις και οι αγροτικές δραστηριότητες αποτελούν πηγές ρύπανσης από χαλκό, εξαιτίας της χρήσης χημικών που έχουν ως βάση το συγκεκριμένο στοιχείο.

Η προσρόφηση έχει αποδειχθεί μια από τις προτιμώμενες και πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, με σκοπό την απομάκρυνση διαφόρων ουσιών και ειδικότερα των βαρέων μετάλλων. Η χρήση της όμως, συχνά, περιορίζεται εξαιτίας τεχνικών και οικονομικών λόγων, όπως είναι το αυξημένο κόστος των προσροφητών του εμπορίου (π.χ. ενεργός άνθρακας). Ως αποτέλεσμα, τελευταία έχει ενταθεί η αναζήτηση νέων, φθηνότερων και αποδοτικότερων προσροφητικών υλικών.

Ένα άλλο θέμα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια, είναι η σωστή διαχείριση των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, ιδιαίτερα των στερεών. Η ευρεία παραγωγή και κατανάλωση των τροφίμων που προέρχονται από αγροτικές βιομηχανίες, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων. Το γεγονός αυτό αποτελεί τον βασικό λόγο για την συνεχή αναζήτηση μεθόδων και τεχνολογιών με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων αυτών είτε ως έχουν, είτε για την παραγωγή πολύτιμων υλικών. Η επεξεργασία και η μετατροπή των στερεών αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων σε υλικά με καλή προσροφητική ικανότητα, μειώνει τα προβλήματα διάθεσης και διαχείρισής τους, παρέχοντας ταυτόχρονα υψηλής ποιότητας προϊόντα για την επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων.

Σχετικά με την επεξεργασία βιομάζας και συγκεκριμένα αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, για την παραγωγή πολύτιμων υλικών, όπως είναι τα προσροφητικά υλικά, έχουν μελετηθεί πολλές μέθοδοι και τεχνολογίες, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται η **υδροθερμική επεξεργασία** και η **πυρόλυση**. Στην υδροθερμική επεξεργασία, η βιομάζα αντιδρά μέσα στο νερό, κάτω από υψηλή θερμοκρασία και πίεση και ως προϊόν αυτής της αντίδρασης προκύπτει ένα είδος βίο-εξανθρακώματος (biochar). Η πυρόλυση αποτελεί μια διαφορετική μέθοδο παραγωγής biochar, κατά την οποία η βιομάζα αποσυντίθεται χημικά με θέρμανση απουσία οξυγόνου.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιλέχτηκαν προς μελέτη τρία είδη στερεών αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων: φλούδες κόκκων ρυζιού (στο εξής, **φλούδες ρυζιού**), που παράγονται σε βιομηχανίες επεξεργασίας ρυζιού, **πυρηνόξυλο**, που παράγεται σε ελαιουργεία/ελαιοτριβεία και **υπολείμματα πορτοκαλιού** (κυρίως φλούδες), που παράγονται σε βιομηχανίες παραγωγής χυμών. Τα υλικά αυτά επεξεργάστηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους, με Υδροθερμική Επεξεργασία στους 300°C, και με Πυρόλυση στους 300°C και στους 600°C, αντίστοιχα. Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν η παραγωγή τριών διαφορετικών ειδών βίο-εξανθρακώματος (biochar) από κάθε υλικό, τα οποία στη συνέχεια μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα, για την απομάκρυνση Cu(II) από υδατικό διάλυμα. Με τον ίδιο τρόπο επεξεργάστηκε και ένα τέταρτο δείγμα, το οποίο αποτελούταν από **κόμποστ**, προϊόν βιολογικής επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ (Αστικών Στερεών Απορριμμάτων). Το τέταρτο αυτό υλικό χρησιμοποιήθηκε, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση των εξεταζόμενων στερεών αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων με ένα παράγωγο υλικό των ΑΣΑ, τα οποία είναι πολυσύνθετα. Πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν επίσης και για τα ανεπεξέργαστα υλικά.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά

2.1.1 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα

Αγρο-βιομηχανικά χαρακτηρίζονται τα απόβλητα που προκύπτουν από τις βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα και μπορούν να είναι στερεά, υγρά και μερικές φορές και αέρια. Τα στερεά αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, αποτελούνται από 3 κύρια δομικά συστατικά: κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη. Έτσι, θεωρείται ότι μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία των λιγνοκυτταρινικών υλικών, τα οποία περιέχουν επίσης και κάποια εκχυλίσματα. Γενικά, τα τρία κύρια συστατικά, έχουν υψηλό μοριακό βάρος και συνεισφέρουν σε μάζα, ενώ τα εκχυλίσματα έχουν μικρό μοριακό βάρος και είναι διαθέσιμα σε μικρές ποσότητες. Γενικά, τα λιγνοκυτταρινικά υλικά, έχουν ενταχθεί στον όρο βιομάζα, σε μερικές περιπτώσεις όμως χρησιμοποιείται και ο όρος φωτόμαζα, επειδή είναι αποτέλεσμα φωτοσύνθεσης [1].

- **Κυτταρίνη**

  Η κυτταρίνη είναι ένα οργανικό πολυμερές που αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες ανυδρο-γλυκόζης, ενωμένες σε γραμμικές αλυσίδες μεγάλου μήκους. Αυτές οι μονάδες ανυδρο-γλυκόζης ενώνονται με β-(1, 4)-γλυκοζιδικούς δεσμούς. Εξαιτίας αυτών των δεσμών, η κελοβιόζη (cellobiose), καθιερώνεται ως η επαναλαμβανόμενη μονάδα στην αλυσίδα της κυτταρίνης.

  Με τον σχηματισμό διαμοριακών και ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, μεταξύ των ομάδων OH, στην ίδια αλυσίδα, αλλά και στις γύρω αλυσίδες κυτταρίνης, οι αλυσίδες τείνουν να τοποθετούνται παράλληλα και να σχηματίζουν μια κρυσταλλική και υπερμοριακή δομή. Στη συνέχεια, δέσμες γραμμικών αλυσίδων κυτταρίνης (στην διαμήκη κατεύθυνση), σχηματίζουν λεπτές ίνες, που ενσωματώνονται στην δομή του κυτταρικού τοιχώματος. Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στους περισσότερους διαλύτες και έχει χαμηλή δεκτικότητα στην ενζυματική υδρόλυση [1, 2].

- **Ημικυτταρίνες**

  Οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από διαφορετικούς μονοσακχαρίτες. Οι αλυσίδες πολυμερών των ημικυτταρινών έχουν μικρές διακλαδώσεις και είναι άμορφες. Εξαιτίας της άμορφης δομής τους, οι ημικυτταρίνες είναι μερικώς διαλυτές ή αυξάνεται ο όγκος τους στο νερό. Παράγονται κυρίως από αλυσίδες σακχάρων πεντόζης και λειτουργούν σαν συγκολλητικό υλικό, που κρατά ενωμένες τις ίνες της κυτταρίνης. Η κύρια αλυσίδα των ημικυτταρινών μπορεί να είναι ένα ομοπολυμερές (αποτελείται από ίδιες μονάδες σακχάρων σε επανάληψη) ή ένα ετεροπολυμερές (μίγμα διαφορετικών σακχάρων). Μεταξύ των σημαντικότερων σακχάρων της ημικυτταρίνης είναι η ξυλόζη. Οι ημικυτταρίνες είναι εξαιρετικά διαλυτές σε αλκάλια και ως εκ τούτου, υδρολύονται πολύ εύκολα [1, 2].

- **Λιγνίνη**

  Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές αρωματικών ενώσεων. Είναι ένα φυσικό πολυμερές, που μαζί με τις ημικυτταρίνες δρα σαν συγκολλητικό υλικό των ινών κυτταρίνης στην δομή των φυτών. Ο λειτουργικός της σκοπός είναι να παρέχει δομική δύναμη, να σφραγίζει τα συστήματα μεταφοράς νερού που συνδέουν τις ρίζες με τα φύλλα, καθώς και να προστατεύει τα φυτά από την αποσύνθεση. Η λιγνίνη είναι ένα μακρομόριο, που αποτελείται από αλκυφαινόνες και έχει μια περίπλοκη τρισδιάστατη δομή. Οι βασικές χημικές φαινυλοπροπανικές μονάδες της λιγνίνης ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς για τον σχηματισμό μιας περίπλοκης δομής. Αυτή η δομή περιλαμβάνει ποικιλία λειτουργικών ομάδων, όπως υδροξυλομάδες, μεθοξυλομαδες και καρβονυλομάδες, οι οποίες προσδίδουν υψηλή πολικότητα στο μακρομόριο της λιγνίνης [1, 2].

- **Εκχυλίσματα**

  Τα εκχυλίσματα είναι οργανικές ουσίες που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος και είναι διαλυτές σε ουδέτερους διαλύτες. Οι ρητίνες, τα λίπη, το κερί, τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, οι ταννίνες και τα φλαβοβοειδή χαρακτηρίζονται ως εκχυλίσματα [1].

Πολλές φορές, όταν γίνεται αναφορά στα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, χρησιμοποιείται ο όρος «υποπροϊόντα» αγροτικών βιομηχανιών, αφού αποτελούν υλικά που είτε ως έχουν, είτε μετά από κατάλληλη επεξεργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές περιπτώσεις. Οι παραγόμενες ποσότητες αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο είναι αρκετά υψηλές, γεγονός που δικαιολογεί την όλο και αυξανόμενη μελέτη και έρευνα σχετικά με αυτά τα υλικά και τους πιθανούς τρόπους αξιοποίησής τους.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε συγκεκριμένα είδη στερεών αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία είναι : **φλούδες ρυζιού**, **πυρηνόξυλο** και **υπολείμματα πορτοκαλιού**. Στην Εικόνα 1 φαίνονται τα υλικά αυτά στην ακατέργαστη μορφή τους.

Εικόνα 1 : Ανεπεξέργαστα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, α) Φλούδες Ρυζιού, β) Πυρηνόξυλο, γ) Υπολείμματα Πορτοκαλιού

2.1.1.1 Φλούδες Ρυζιού

Οι φλούδες ρυζιού (rice husks/hulls) αποτελούν στερεό απόβλητο της βιομηχανίας επεξεργασίας ρυζιού, το οποίο παράγεται ως υποπροϊόν κατά το στάδιο της αποφλοίωσης των αναποφλοίωτων κόκκων ρυζιού (“Paddy”). Για κάθε τόνο ρυζιού που επεξεργάζεται, εκτιμάται ότι παράγονται περίπου 0.23tn φλούδες ρυζιού [3].

Γενικά, οι φλούδες ρυζιού περιέχουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου, ενώ όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις, αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη [3]. Είναι αδιάλυτες στο νερό, έχουν καλή χημική σταθερότητα και υψηλή μηχανική αντοχή. Επίσης, είναι ένα υλικό που διαθέτει κοκκώδη δομή, γεγονός στο οποίο οφείλεται η προσροφητική του ικανότητα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα [5].

Οι φλούδες ρυζιού χρησιμοποιούνται ευρέως ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού, με αποτέλεσμα την έκλυση CO_2 και άλλων ρύπων, επιβαρύνοντας την ατμόσφαιρα [3, 4]. Επίσης, χρησιμοποιούνται συχνά ως ζωοτροφή και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού. Παρά τις διαφορετικές χρήσεις τους όμως, παραμένει μια ποσότητα υπολειμμάτων ως πλεόνασμα, του οποίου η διάθεση αποτελεί πρόβλημα [4].

Σύμφωνα με στοιχεία της FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), η παραγωγή ρυζιού το 2008 σε παγκόσμιο επίπεδο, έφτασε τους 685,013,374tn ακατέργαστου ρυζιού (“Paddy”), με την ποσότητα παραγόμενων φλουδών ρυζιού να εκτιμάται περίπου 157,553,076tn. Η χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή ρυζιού στον κόσμο το ίδιο έτος ήταν η Κίνα με 193,354,175tn (44,471,461tn φλουδών). Σε ευρωπαϊκό επίπεδο η χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή ρυζιού είναι η Ιταλία (1,400,000tn ρύζι, 322,000tn φλουδών). Η Ελλάδα είναι η 4^{η} στην Ευρώπη στην παραγωγή ρυζιού με 208,800tn (48,024tn φλουδών) (Πίνακας 1) [6].

Πίνακας 1 : Παραγωγή (tn) ρυζιού στην Ευρώπη και παγκόσμια το 2008 [6]

2008	Χώρα	Παραγωγή Ρυζιού (τόνοι tn)	Εκτιμώμενη Παραγωγή Φλουδών Ρυζιού (tn)
Ευρώπη			
	Ιταλία	1,400,000	322,000
	Ρωσία	738,300	169,809
	Ισπανία	665,100	152,973
	Ελλάδα	208,800	48,024
	Πορτογαλία	154,600	35,558
	Ουκρανία	100,700	23,161
	Γαλλία	89,200	20,516
	Ρουμανία	48,917	11,251
	Βουλγαρία	38,645	8,888
	Ουγγαρία	12,600	2,898
	Π.Γ.Δ.Μ.	16,140	3,712
Παγκόσμια		685,013,374	157,553,076

Οι κύριες περιοχές του ελλαδικού χώρου στις οποίες υπάρχουν καλλιέργειες ρυζιού είναι οι πεδιάδες των Σερρών, Θεσσαλονίκης, Φθιώτιδας, Αιτωλοακαρνανίας, Πιερίας, Ημαθίας, Καβάλας, Ξάνθης, Γιαννιτσών, Μεσσηνίας και Έβρου. Παραδοσιακές όμως περιοχές ορυζοκαλλιέργειας θεωρούνται αυτές των Σερρών και της Θεσσαλονίκης [7].

2.1.1.2 Πυρηνόξυλο

Μετά την εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον ελαιοκαρπό, παραλαμβάνεται σαν κύριο υποπροϊόν η ελαιοπυρήνα και απομακρύνονται τα απόνερα [8]. Μεταξύ των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, η ελαιοπυρήνα είναι ένα από τα αφθονότερα στην Μεσόγειο και αποτελείται από μια λιγνο-κυτταρινική βάση με πολυφαινολικές ενώσεις, ουρονικά οξέα και ελαιώδη υπολείμματα. Επίσης, περιέχει ομάδες όπως οι καρβοξυλικές, οι υδροξυλικές, οι μεθοξυλικές και οι φαινολικές, οι οποίες ενεργοποιούνται στην απομάκρυνση μετάλλων [9]. Το μεγαλύτερο μέρος της ελαιοπυρήνας οδηγείται στο πυρηνελαιουργείο για περεταίρω επεξεργασία και εξαγωγή του πυρηνελαίου. Το πυρηνόξυλο, ή αλλιώς η εκχυλισμένη ελαιοπυρήνα, είναι το υποπροϊόν το οποίο παραμένει μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα. Περιέχει μεγάλο ποσοστό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και μικρό ποσοστό πρωτεϊνών [8]. Κατά μέσο όρο από 1tn ελαιοκαρπού προκύπτουν 300kg πυρηνόξυλο [10].

Το πυρηνόξυλο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αυτούσιο, ως ζωοτροφή, αφού λόγω της σύστασής του δεν είναι εύληπτο από τα ζώα [8]. Ορισμένα πυρηνελαιουργεία διαθέτουν μονάδες διαχωρισμού του πυρηνόξυλου σε δύο τμήματα: το ένα πλούσιο σε κυτταρίνες και το άλλο πλούσιο σε πρωτεΐνες, το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ζωοτροφών [11]. Η κύρια χρήση του πυρηνόξυλου όμως, είναι ως καύσιμη ύλη στα ελαιουργεία για την παραγωγή ενέργειας (θέρμανση νερού) σε ειδικούς καυστήρες [8]. Ειδικότερα στην Κρήτη, χρησιμοποιείται για παραγωγή θερμότητας σε βιομηχανίες, βιοτεχνίες, κτίρια και θερμοκήπια. Τελευταία ορισμένες ποσότητες εξάγονται στην Ευρώπη όπου χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για παραγωγή τούβλων. Γενικότερα το πυρηνόξυλο, αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό πόρο για όλα τα μέρη όπου καλλιεργείται η ελιά [11]. Ένας εναλλακτικός τρόπος αξιοποίησης των τεμαχίων των ελαιοπυρήνων του καρπού, αφού διαχωριστούν από το πυρηνέλαιο και μετά από σχετική άλεση, είναι να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία των πλαστικών και αλλού [8]. Επίσης, το πυρηνόξυλο όταν αναμιχθεί με υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων και κομποστοποιηθεί παράγει ένα εδαφοβελτιωτικό πολύ καλής ποιότητας, με ταυτόχρονη εξάλειψη της τοξικότητας των απόνερων ελαιουργείων. Άλλες πιθανές χρήσεις του πυρηνόξυλου είναι η παραγωγή ενεργού άνθρακα, φουρφουρόλης, μορεοσανίδων κτλ. [12]. Στον Πίνακα 2 αναφέρεται η μέση σύσταση του πυρηνόξυλου.

Πίνακας 2 : Μέση σύσταση πυρηνόξυλου (μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου) [8]

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

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή ελιάς το 2008, έφτασε τους 18,083,800tn. Η Ισπανία είναι η χώρα που τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο ήταν πρώτη στην παραγωγή ελιάς το 2008 με 6,222,100tn. Η Ελλάδα βρίσκεται στην 3^{η} θέση στην Ευρώπη και στον κόσμο στην παραγωγή ελιάς με 2,444,230tn [6].

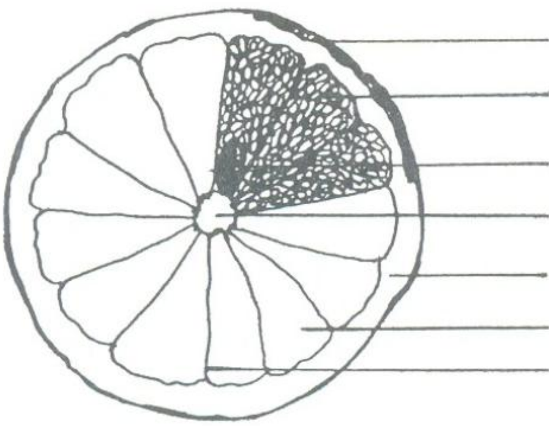
Στον Πίνακα 3 φαίνονται οι αποδοτικότεροι Νομοί της Ελλάδος σε παραγωγή πυρηνόξυλου.

Πίνακας 3 : Ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου στην Ελλάδα [11]

ΝΟΜΟΣ	ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ (Τόνοι/έτος)
1. Ηράκλειο	46,766
2. Μεσσηνία	42,760
3. Χανιά	32,110
4. Ηλεία	24,147
5. Λέσβος	24,048
6. Λακωνία	23,470
7. Αχαΐα	18,185
8. Κέρκυρα	17,558
9. Εύβοια	16,343
10. Λασίθι	16,272

2.1.1.3 Υπολείμματα Πορτοκαλιού

Μεταξύ των διαφόρων ειδών εσπεριδοειδών, το πορτοκάλι είναι αυτό που συμβάλλει στο 71% της παραγωγής εσπεριδοειδών στον κόσμο. Μορφολογικά το πορτοκάλι είναι όμοιο με τα άλλα είδη εσπεριδοειδών και αποτελείται από τρία διαφορετικά μέρη. Το επικάρπιο αποτελείται από το έγχρωμο μέρος της φλούδας γνωστό και ως flavedo και σε αυτό υπάρχουν κύτταρα που περιέχουν καροτενοειδή, τα οποία δίνουν το χρώμα στον καρπό, καθώς επίσης και ορισμένοι αδένες, που περιέχουν αιθέρια έλαια, στα οποία οφείλεται το άρωμα των εσπεριδοειδών. Αμέσως κάτω από το επικάρπιο, βρίσκεται το μεσοκάρπιο ή albedo, το οποίο είναι ένα λευκό, παχύ, σπογγώδες στρώμα, που αποτελείται από μεγάλα παρεγχυματικά κύτταρα, τα οποία είναι πλούσια σε πηκτικές ουσίες και ημικυτταρίνες. Το επικάρπιο μαζί με το μεσοκάρπιο σχηματίζουν το περικάρπιο, το οποίο κοινώς είναι γνωστό ως φλούδα. Το βρώσιμο μέρος του καρπού ονομάζεται ενδοκάρπιο και χωρίζεται σε πολλά τμήματα (φέτες), στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν μικροί σάκοι χυμού. Στους διάφορους ιστούς του καρπού υπάρχουν πολλές χημικές ενώσεις, μερικές εκ των οποίων συγκεντρώνονται σε συγκεκριμένους ιστούς. Για παράδειγμα, τα φλαβονοειδικά γλυκοζίδια έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στο μεσοκάρπιο απ' ότι στα άλλα τμήματα του καρπού, ενώ η πικρή ουσία λιμονίνη έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση στους σπόρους και στις μεμβράνες [13].



Εικόνα 2 : Τομή καρπού εσπεριδοειδούς [13]

Η επεξεργασία των εσπεριδοειδών και συγκεκριμένα των πορτοκαλιών παράγει μεγάλες ποσότητες αποβλήτων [13]. Συνήθως από την ποσότητα πορτοκαλιών που επεξεργάζονται σε μια βιομηχανία, γύρω στο 70% είναι απόβλητα, από τα οποία το 75-80% είναι στερεά και το 20-25% υγρά. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από τους φλοιούς (περικάρπιο) και την πούλπα (ενδοκάρπιο) μέρος της οποίας πηγαίνει στους χυμούς, για την παρασκευή προϊόντων κατά το δυνατόν πλησιέστερα προς τα φυσικά [12]. Τα στερεά απόβλητα ή αλλιώς στερεά υπολείμματα πορτοκαλιού είναι ένα πολύτιμο αγρο-βιομηχανικό απόβλητο και αποτελείται κυρίως από κυτταρίνες, πηκτίνες, ημικυτταρίνες, χρωστικές χλωροφύλλης και άλλες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, συμπεριλαμβανομένης και της λιμονίνης. Μερικοί μελετητές περιγράφουν τις λειτουργικές καρβοξυλικές ομάδες των πηκτινών και τις αλκοολούχες υδροξυλομάδες των κυτταρινών, ως ενεργές θέσεις δέσμευσης μετάλλων [14, 15].

Ενώ τα υγρά απόβλητα των εργοστασίων χυμών εσπεριδοειδών αντιμετωπίζονται με τους υπάρχοντες βιολογικούς καθαρισμούς, το πρόβλημα που εξακολουθεί να υπάρχει έντονο είναι με τα στερεά απόβλητα [12]. Από την επεξεργασία των στερεών υπολειμμάτων πορτοκαλιού μπορούν να προκύψουν τρεις κατηγορίες υποπροϊόντων: ζωοτροφές, πρώτες ύλες για την εξαγωγή εμπορεύσιμων προϊόντων, καθώς και για την παραγωγή τροφίμων [13].

Η παραγωγή ζωοτροφής είναι συνήθως ο κύριος τρόπος αξιοποίησης των υπολειμμάτων πορτοκαλιού, στα οποία μπορούν να συμπεριληφθούν και οι σπόροι, από τους οποίους μπορούν να εξαχθούν και έλαια [13]. Μια προτεινόμενη μεθοδολογία διαχείρισης των υπολειμμάτων πορτοκαλιού για παραγωγή ζωοτροφών είναι η αναερόβια ζύμωση. Επίσης, η κομποστοποίηση των υπολειμμάτων είναι μια ρεαλιστική προσέγγιση, με εφαρμογή πλέον απλής τεχνολογίας και με χαμηλό κόστος. Η περιεκτικότητα των υπολειμμάτων πορτοκαλιού ως έχουν, σε πρωτεΐνες, είναι περί τα 3 – 6% επί ξηρού βάρους, δηλαδή φτωχή για ζωοτροφή ακόμα και για μηρυκαστικά. Η ποσότητα της πρωτεΐνης μπορεί να ανέλθει άνω του 15% με την διαδικασία της κομποστοποίησης, με ημιστερεά ζύμωση με επιλεγμένες καλλιέργειες, πράγμα που καθιστά δυνατή την αναβάθμιση των στερεών αποβλήτων σε υψηλής ποιότητας ζωοτροφή. Η ζυμωμένη πορτοκαλόφλουδα μπορεί να υποκαταστήσει τα δημητριακά στην ημερήσια τροφή των μηρυκαστικών έως 30%. Ένας άλλος τρόπος διαχείρισης των υπολειμμάτων πορτοκαλιού είναι ο διαχωρισμός τους σε δύο μέρη, από τα οποία το ένα μέρος, μετά την παραλαβή των αιθέριων ελαίων, αξιοποιείται για παραγωγή ζωοτροφών μετά από ξήρανση, ενώ το άλλο μέρος αποξηραίνεται και πωλείται για παραγωγή πηκτίνης και εσπεριδίνης. Η μεταπώληση των αποξηραμένων υπολειμμάτων γίνεται κυρίως στο εξωτερικό, επειδή κρίνεται ασύμφορος η παραγωγή πηκτίνης στην Ελλάδα [12]. Όσον αφορά στην παραγωγή τροφίμων από τα απόβλητα, αυτά συνήθως είναι ζαχαρωτά, μαρμελάδες, σιρόπι και προϊόντα που χρησιμοποιούνται σαν προσθετικά τροφών. Επίσης, ο χυμός από φλούδες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ζυμώσιμων υδατανθράκων για την παραγωγή ζυμών, βιομηχανικής αλκοόλης, ξυδιού, βουτυλενίου και γαλακτικού οξέος [13].

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το σύνολο της παραγωγής εσπεριδοειδών στην Ελλάδα κάθε χρόνο, ανέρχεται περίπου στους 1,000,000tn, από τους οποίους μόνο το 1/3 επεξεργάζονται προς χυμοποίηση [12]. Συγκεκριμένα, το 2008 η παραγωγή πορτοκαλιών στην Ελλάδα έφτασε τους 802,000tn, κατατάσσοντάς την στην $3^{η}$ θέση σε ευρωπαϊκό επίπεδο, μετά την Ισπανία ($1^{η}$ με 3,367,000tn) και την Ιταλία (2η με 2,527,453tn), και στην $14^{η}$ θέση σε παγκόσμιο επίπεδο, όπου στην $1^{η}$ θέση βρίσκεται η Βραζιλία (18,389,752tn). Η παγκόσμια παραγωγή πορτοκαλιών το ίδιο έτος ήταν 67,695,802tn [6].

2.1.2 Κόμποστ

Στην κατηγορία των αστικών στερεών αποβλήτων ή ΑΣΑ (MSW, Municipal Solid Waste) περιλαμβάνονται τα οικιακά απόβλητα, καθώς και άλλα απόβλητα, τα οποία λόγω φύσης ή σύνθεσης, είναι παρόμοια με τα οικιακά, όπως απόβλητα από εμπορικές και συναφείς δραστηριότητες, γραφεία και ιδρύματα (σχολεία, νοσοκομεία, κυβερνητικά κτίρια). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει επίσης ογκώδη απόβλητα (στρώματα, έπιπλα κ.α.) και απόβλητα κήπων, φύλλα, κλαδιά, κηπευτικά, καθώς και απόβλητα από καθαρισμό δρόμων. Αντίθετα, στα αστικά απορρίμματα δεν περιλαμβάνονται τα αδρανή και κατάλοιπα δημοσίων έργων, οι βιομηχανικές στάχτες, οι σκουριές, τα μολυσματικά νοσοκομείων, τα υπολείμματα σφαγείων και τα πολύ ογκώδη αντικείμενα που απαιτούν εδικό τρόπο μεταφοράς.

Τα οικιακά απορρίμματα ποικίλουν ως προς τη σύσταση και την ποσότητά τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μεταβλητές αυτές, είναι το βιοτικό επίπεδο, τα καταναλωτικά πρότυπα, η κινητικότητα του αστικού πληθυσμού και οι εποχές του έτους. Με βάση τον Εθνικό Σχεδιασμό Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (2003), στην Ελλάδα παράγονται περίπου 4.6 εκατομμύρια τόνοι αστικών αποβλήτων ετησίως. Η ποσότητα αυτή αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια, σύμφωνα και με τις εκτιμήσεις των αρμόδιων φορέων που λειτουργούν τους ΧΥΤΑ.

Σύμφωνα με τα πρώτα στοιχεία έρευνας για τη σύνθεση των οικιακών απορριμμάτων της Αθήνας, ο κύριος όγκος των αστικών αποβλήτων σήμερα στην Αθήνα εξακολουθεί να αποτελείται από ζυμώσιμα υλικά (40%), αν και πλέον σε μικρότερο ποσοστό. Αντίθετα, έχει αυξηθεί από το ένα πέμπτο στο ένα τρίτο (29%) η παρουσία χαρτιού και χαρτονιού, ενώ διπλασιάστηκε το ποσοστό των πλαστικών (14%). Στα ίδια επίπεδα περίπου εκτιμάται ότι περιέχεται στα απορρίμματά μας γυαλί (3%), μέταλλα (3%), αδρανή (3%), δέρμα-ξύλο-λάστιχο (ΔΞΥΛ) (2%), ενώ το υπόλοιπο 6% αποτελείται από διάφορα άλλα υλικά.

Στον Πίνακα 4 απεικονίζεται η μέση σύσταση των αστικών αποβλήτων στη Δυτική Ευρώπη και στις ΗΠΑ.

Πίνακας 4 : Μέση σύσταση των αστικών αποβλήτων στο διεθνή χώρο [16]

	Δυτική Ευρώπη	ΗΠΑ	Μέση Ανατολή
Οργανικά	21,3	22,6	60,0
Χαρτί	27,4	45,6	25,3
Υφάσματα	3,5	4,5	1,4
Πλαστικά	3,1	2,6	5,8
Γυαλί	9,5	6,2	1,0
Μέταλλα	8,5	9,1	2,8
Σκόνη, Αδρανή	19,8	7,6	2,3
Διάφορα	6,8	1,8	1,4

Για την διαχείριση των βιοαποδομήσιμων ή οργανικών αποβλήτων, συνήθως υιοθετούνται βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε απόβλητα αυτού του είδους.

Μια από τις πιο συνηθισμένες βιολογικές μεθόδους διαχείρισης και επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος (ζυμώσιμα) των ΑΣΑ είναι η κομποστοποίηση. Η κομποστοποίηση βασίζεται στη δράση μικροοργανισμών, οι οποίοι διασπούν τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο υλικό εισόδου. Το τελικό προϊόν είναι ένα σταθεροποιημένο στερεό υλικό το κόμποστ, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία ή για άλλες χρήσεις (Εικόνα 3). Παράλληλα παράγεται διοξείδιο του άνθρακα νερό και θερμότητα. Οι βιολογικές διεργασίες μπορούν να χωριστούν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο της βιοαποδόμησης λαμβάνουν χώρα οι μικροβιολογικές δραστηριότητες, που έχουν σαν αποτέλεσμα την αποδόμηση και την σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών, και διαρκούν 2 – 8 εβδομάδες, ανάλογα με τα τεχνικά μέσα που χρησιμοποιούνται προς υποστήριξη των βιολογικών διεργασιών. Στο στάδιο της ωρίμανσης το υλικό που παράγεται στο πρώτο στάδιο αφήνεται να ωριμάσει για μεγάλο χρονικό διάστημα που ανέρχεται σε 4 – 12 εβδομάδες, με τελικό προϊόν το ώριμο κόμποστ. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης παρατηρείται περαιτέρω σταθεροποίηση του αρχικού κόμποστ [16].

Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή και αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι [16] :

- ✓ η σύσταση υποστρώματος
- ✓ το μέγεθος των συστατικών του υποστρώματος
- ✓ η καθαρότητα του υποστρώματος (ύπαρξη προσμίξεων)
- ✓ η υγρασία του υποστρώματος
- ✓ το pH του υποστρώματος
- ✓ η θερμοκρασία του υποστρώματος
- ✓ ο αερισμός του υποστρώματος

Η κομποστοποίηση στα Χανιά είναι μια από τις ελάχιστες προσπάθειες στην Ελλάδα και αποτελεί μια περίπλοκη βιοχημική επεξεργασία σε αερόβιες συνθήκες και ελεγχόμενη υγρασία, που έχει ως αποτέλεσμα ένα υλικό, το οποίο, σύμφωνα με τα μέχρι σήμερα εργαστηριακά αποτελέσματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως βελτιωτικό εδάφους. Στις δεξαμενές ταχείας κομποστοποίησης το οργανικό κλάσμα, αφού έχει αναμειχθεί με τεμαχισμένα κλαδιά, αναδεύεται περιοδικά για 4 έως 6 εβδομάδες. Το παραγόμενο κόμποστ διαχωρίζεται από ξένα σώματα, με κόσκινα τύπου flip-flop και διάταξη συνδυασμένου αεροδυναμικού και βαλλιστικού διαχωρισμού, για να συνεχίσει την ωρίμανσή του σε σειράδια και στη συνέχεια αποθηκεύεται [17].

- ✓ Ως προς την κοκκομετρία, το λεγόμενο κόμποστ είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκο < 6.3mm σε ποσοστό 80% περίπου κατά βάρος
- ✓ Το κόμποστ είναι πλούσιο σε οργανική ουσία (στερεά πτητικά)
- ✓ Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαμορφώνεται σε χαμηλά σχετικά επίπεδα για κόμποστ απορριμμάτων
- ✓ Η σχέση C/N είναι πολύ χαμηλή
- ✓ Η περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα δεν ξεπερνά τα επιτρεπτά όρια (ΚΥΑ 114218/31.10.97)

Εικόνα 3 : Ώριμο Κόμποστ

2.2 Μέθοδοι Αξιοποίησης Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων και Κόμποστ

Τα τελευταία χρόνια, έχει ενταθεί η έρευνα σχετικά με τις δυνατότητες των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, ως προς την χρήση τους σε διαφορετικούς τομείς.

Μία αρκετά διαδεδομένη χρήση αυτών των υλικών, είναι για την παραγωγή ενέργειας, είτε απευθείας, είτε μέσω της παραγωγής υγρών ή αερίων καυσίμων. Τα υγρά καύσιμα που παράγονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τέτοιου είδους υλικά, είναι η βιοαιθανόλη και το βιο-diesel, ενώ η κύρια χρησιμοποιούμενη μέθοδος γι' αυτό το σκοπό είναι η ενζυματική υδρόλυση. Όσον αφορά στα αέρια καύσιμα, παράγονται κυρίως βιοαέριο, υδρογόνο, μίγμα αερίων (syngas) και μεθάνιο, με χρήση μεθόδων όπως η αναερόβια χώνευση, η αεριοποίηση και η ταχεία πυρόλυση [16 – 29].

Ακόμα, τα στερεά αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, πολλές φορές χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για μικροβιακές διεργασίες, όπως η ανάπτυξη μυκήτων, με τη βοήθεια των οποίων στη συνέχεια, μέσω μικροβιακών μετατροπών ή ζυμώσεων, παράγονται ένζυμα (π.χ. α-αμυλάση), πολυενζυμικά παρασκευάσματα, χημικά (π.χ. παραγωγή κιτρικού οξέος), μεταβολίτες, ζωοτροφές πλούσιες σε πρωτεΐνες, πρόσθετα γεύσης (π.χ. βανιλλίνη), λιπίδια και βιο-λιπάσματα [18 – 43].

Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή ελεύθερων σακχάρων μέσω χημικής ή ενζυματικής υδρόλυσης, για την εξαγωγή/ανάκτηση φρουκτόζης και γλυκόζης, για την παραγωγή κόμποστ, αλλά και βιοαποδομήσιμων σύνθετων υλικών (composite materials), όπως βιο-πολυμερή, κατασκευαστικά υλικά, έπιπλα και υλικά ενίσχυσης για τσιμέντο και υφάσματα. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα μετατροπής τους σε εναλλάκτες ανιόντων, ή και χρήσης τους ως υλικά πλήρωσης σε βιόφιλτρα, για την απορρύπανση αερίων ρευμάτων [44 – 49].

Μια από τις πιο διαδεδομένες χρήσεις των στερεών αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων είναι η αξιοποίησή τους, για την προσρόφηση ουσιών ή ρύπων, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, οι βαφές κλπ. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προσρόφηση, είτε στην ακατέργαστη μορφή τους, δηλαδή χωρίς να υποστούν επεξεργασία, είτε μετά από επεξεργασία τους, που θα οδηγήσει στην παραγωγή προσροφητικών υλικών (ή προσροφητών), με ή χωρίς, χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα. Μερικές από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς, για την επεξεργασία των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, με σκοπό την παραγωγή προσροφητών είναι : η φυσική και χημική ενεργοποίηση (παραγωγή ενεργού άνθρακα), η θερμική επεξεργασία, κυρίως πυρόλυση, η υδροθερμική επεξεργασία, και διαφόρων ειδών χημική επεξεργασία [1 – 4, 9, 14, 15, 50 – 58].

Από την άλλη το κόμποστ, δεν έχει τόσο μεγάλο αριθμό χρήσεων. Οι κυριότερες από αυτές περιλαμβάνουν, την χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό και οργανικό λίπασμα, καθώς και ως υλικό βιοσταθεροποίησης εδαφών, που έχουν ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα [59 – 61].

2.2.1 Υδροθερμική Επεξεργασία

2.2.1.1 Βασικές Αρχές Μεθόδου

Η υδροθερμική επεξεργασία περιλαμβάνει την εφαρμογή θερμότητας υπό πίεση για την επίτευξη αντίδρασης στο νερό [62]. Αποτελεί μια εξέχουσα μέθοδο, για την χημική μετατροπή της βιομάζας και ειδικότερα για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων, η οποία μπορεί να διεξαχθεί σε εύρος θερμοκρασιών [63, 64]. Έχει προσελκύσει την παγκόσμια προσοχή, αφού σε αυτή τη διεργασία το θερμό και συμπιεσμένο νερό χρησιμοποιείται ταυτόχρονα ως αντιδρών συστατικό και ως μέσο αντίδρασης. Δεν απαιτούνται άλλες χημικές ουσίες εκτός από το νερό, κάνοντας την όλη διαδικασία φιλική προς το περιβάλλον. Ως εκ τούτου, η υδροθερμική επεξεργασία παρουσιάζει μια μοναδική προσέγγιση για τον περιορισμό των περιβαλλοντικών και οικονομικών προβλημάτων που σχετίζονται με τις μεγάλες ποσότητες αποθεμάτων «υγρής» βιομάζας [63 – 65].

Ο γενικότερος σκοπός της υδροθερμικής επεξεργασίας είναι η διάσπαση των σωματιδιακών οργανικών συστατικών των αποβλήτων, μετατρέποντας την πολύπλοκη οργανική ύλη σε πιο απλά υπο-προϊόντα ή ακίνδυνα τελικά προϊόντα που μπορούν να διατεθούν στο περιβάλλον [62, 63].

Ανάλογα με το είδος των συστατικών της οργανικής ύλης που υφίσταται υδροθερμική επεξεργασία, προκύπτουν διαφορετικοί τύποι προϊόντων στο πέρας αυτής. Για παράδειγμα, όταν πρωτεϊνούχα απόβλητα υφίστανται υδροθερμική επεξεργασία, παράγονται αμινοξέα από την υποβάθμιση των πρωτεϊνών. Τα αμινοξέα υποβαθμίζονται περεταίρω σε οργανικά οξέα. Στην περίπτωση κυτταρινούχων αποβλήτων, η κυτταρίνη μετατρέπεται κυρίως σε γλυκόζη μέσω της υδρόλυσης. Η γλυκόζη αποσυντίθεται περεταίρω, μέσω χημικών ή βιολογικών διεργασιών, προς άλλα προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων αλδεϋδών και κετονών, από τις οποίες παράγονται οργανικά οξέα. Οργανικά οξέα μπορούν επίσης να παραχθούν από μονομερή που λαμβάνονται μέσω της υδρόλυσης πλαστικών αποβλήτων. Τα καρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους που σχηματίζονται, οξειδώνονται προς τελικά προϊόντα [63, 66].

Η υδροθερμική επεξεργασία μπορεί να καταταγεί σε δύο ευρείες κατηγορίες : (1) οξειδωτική, περιλαμβάνοντας τη χρήση οξειδωτικών, και (2) μη-οξειδωτική, που δεν περιλαμβάνει τη χρήση οξειδωτικών. Η αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα κάτω από υπό- ή υπερ-κρίσιμες συνθήκες και με αυτό τον τρόπο να πάρει τον αντίστοιχο χαρακτηρισμό, υποκρίσιμη ή υπερκρίσιμη [62, 63].

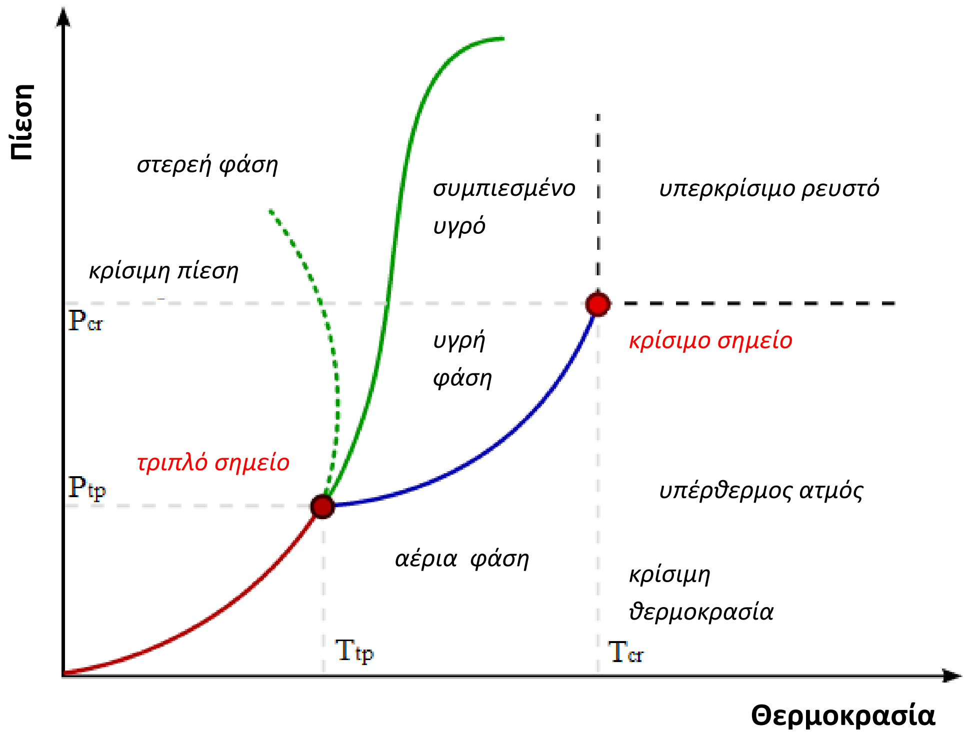
Εδώ κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν κάποια στοιχεία όσον αφορά στο κρίσιμο σημείο και στην υπο- και υπερ-κρίσιμη κατάσταση. Κρίσιμο σημείο μιας ουσίας ονομάζεται το σημείο εκείνο, στο οποίο δεν υπάρχει αλλαγή της κατάστασης όταν αυξάνεται η πίεση ή εάν παρέχεται θερμότητα. Στο κρίσιμο σημείο η υγρή και η αέρια φάση δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους και οι φυσικές τους ιδιότητες είναι ταυτόσημες. Για συνθήκες άνω του κρίσιμου σημείου η κατάσταση της ουσίας ονομάζεται υπερκρίσιμη, ενώ για συνθήκες υπό του κρίσιμου σημείου η κατάσταση ονομάζεται υποκρίσιμη [62, 67]. Συγκεκριμένα για το νερό, το κρίσιμο σημείο του επιτυγχάνεται όταν συνυπάρχουν οι εξής συνθήκες : $T = 647K = 374℃, P = 22.1MPa, \rho = 322\,kg/m^3$ [63, 68, 69].

Συνεπώς, η υποκρίσιμη υδροθερμική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες κάτω των 374°C, ενώ η υπερκρίσιμη υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες άνω των 374°C [62].

Ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η κατάσταση μιας ουσίας, και συγκεκριμένα του νερού, ανάλογα με τις επικρατούμενες συνθήκες απεικονίζεται σε ένα διάγραμμα φάσης.

Τα διαγράμματα φάσης δείχνουν την προτιμώμενη φυσική κατάσταση της ύλης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις (Διάγραμμα 1). Σε κάθε φάση, το υλικό είναι ομοιόμορφο σε σχέση με τη χημική του σύνθεση και τη φυσική του κατάσταση. Κάθε γραμμή (γραμμή φάσης) σε ένα διάγραμμα φάσης αντιπροσωπεύει το όριο μεταξύ δύο φάσεων και παρέχει τις συνθήκες, κάτω από τις οποίες δύο φάσεις μπορούν να συνυπάρχουν σταθερά (σε οποιαδήποτε σχετική αναλογία). Εδώ, μια μικρή αλλαγή στη θερμοκρασία ή την πίεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απότομη αλλαγή των φάσεων από τη μία φυσική κατάσταση στην άλλη.

Σε ένα διάγραμμα φάσης το κρίσιμο σημείο εμφανίζεται στο τέλος μιας γραμμής φάσης, όπου οι ιδιότητες των δύο φάσεων γίνονται δυσδιάκριτες. Για παράδειγμα, όταν, κάτω από ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, το νερό σε υγρή φάση είναι αρκετά ζεστό και ταυτόχρονα το νερό σε αέρια φάση βρίσκεται υπό μεγάλη πίεση, ώστε η πυκνότητά τους να είναι ίση. Τα κρίσιμα σημεία βρίσκονται συνήθως στο πέρας της γραμμής φάσης υγρού-αερίου που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία [70, 71].



Διάγραμμα 1 : Διάγραμμα Φάσεων [71]

2.2.1.2 Κατηγορίες Μεθόδων Υδροθερμικής Επεξεργασίας

Ανάλογα με τις συνθήκες (θερμοκρασία και πίεση) στις οποίες λαμβάνει χώρα η υδροθερμική αντίδραση, υπάρχουν διαφορετικά είδη μεθόδων υδροθερμικής επεξεργασίας. Όλες έχουν το βασικό πλεονέκτημα, ότι η βιομάζα τροφοδοσίας δεν χρειάζεται να είναι ξηρή, και η σημαντική ποσότητα ενέργειας καθώς και το σημαντικό κόστος που απαιτείται για την αφαίρεση της υγρασίας με εξάτμιση εξαλείφεται [63, 65, 72, 73, 74].

Μερικές από αυτές είναι :

- **Υδροθερμική Οξείδωση**
  Η υδροθερμική οξείδωση συνίσταται στην οξείδωση σε υδατικό μέσο, σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση [69]. Το μέσο αντίδρασης μπορεί να είναι υπο- ή υπερ-κρίσιμο νερό. Συγκεκριμένα για την υδροθερμική οξείδωση σε υπερκρίσιμο νερό (Supercritical Water Oxidation, SCWO), η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες από 673 έως 923K και σε πιέσεις από 25 έως 35MPa [69, 75]. Έχει αποδειχθεί ως μια αποτελεσματική και καθαρή μέθοδος για την επεξεργασία ποικιλίας αποβλήτων [69, 76, 77]. Μεταξύ αυτών, ανήκουν πολλά είδη βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και υγρά απόβλητα που περιέχουν οργανικά υλικά, είτε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να υποστούν θερμική επεξεργασία, είτε σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις για να επεξεργαστούν βιολογικά [69, 77]. Επίσης, το μικρό χρονικό διάστημα (λίγα λεπτά) που απαιτείται για την επίτευξη πλήρους μετατροπής των οργανικών υλικών, την καθιστά ως μια υποσχόμενη τεχνολογία για την καταστροφή εξαιρετικά τοξικών οργανικών αποβλήτων, καθώς και για την μείωση του όγκου πυρηνικών αποβλήτων χαμηλού επιπέδου [63]. Το γεγονός ότι η διεργασία λαμβάνει χώρα σε συνθήκες άνω του κρίσιμου σημείου του νερού ($T = 647K$, $P = 22.1MPa$), αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα, αφού τότε το νερό επιδεικνύει μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που το καθιστούν αποτελεσματικό μέσο αντίδρασης για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ομοιογενή φάση, έτσι αποφεύγονται οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας στην διεπιφάνεια, ενώ υψηλές αποδόσεις μπορούν να επιτευχθούν σε μικρούς χρόνους παραμονής [69]. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η μη-τοξικότητα των υποπροϊόντων. Πράγματι, το οργανικό υλικό οξειδώνεται εξ' ολοκλήρου προς διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άζωτο, ενώ οι μεταλλικές ενώσεις προς μεταλλικά οξέα ή οξείδια. Η τεχνολογία αυτή έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει εμπορευματοποιηθεί [66, 75].

- **Υδροθερμική Ανθρακοποίηση**
  Η υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization) είναι μια διεργασία στην οποία η βιομάζα θερμαίνεται σε νερό υπό πίεση, για τη δημιουργία ενός εξανθρακώματος (char). Σε αυτό το είδος υδροθερμικής επεξεργασίας εφαρμόζονται οι πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης, όσον αφορά στη θερμοκρασία και την πίεση. Η υδροθερμική ανθρακοποίηση λαμβάνει χώρα αποτελεσματικά μόνο στο νερό, είναι εξώθερμη και εξελίσσεται αυθόρμητα [72].

- **Υδροθερμική Αεριοποίηση**
  Η υδροθερμική αεριοποίηση, είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδος για την επεξεργασία της υγρής βιομάζας και των οργανικών αποβλήτων, αν και είναι λιγότερο μελετημένη [72, 76]. Είναι η πιο αυστηρή θερμικά μέθοδος, και μπορεί να διεξαχθεί

χωρίς καταλύτη στους 400 – 800°C, καθώς και με την παρουσία καταλυτών Ni και Ru, στους 350 – 400°C [72]. Η αεριοποίηση σε υπερκρίσιμο νερό (Supercritical Water Gasification, SCWG), εκμεταλλεύεται τα χαρακτηριστικά του υπερκρίσιμου νερού και έχει υψηλή αποδοτικότητα αεριοποίησης (αναμενόμενη θερμική απόδοση 70% με 90% νερό). Συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C και σε πιέσεις άνω της πίεσης του κρίσιμου σημείου του νερού, και έχει ως στόχο την παραγωγή καύσιμου αερίου πλούσιο σε υδρογόνο. Σε θερμοκρασίες άνω των 600°C το νερό μετατρέπεται σε ισχυρό οξειδωτικό και το οξυγόνο στο νερό μπορεί να μεταφερθεί στα άτομα άνθρακα της βιομάζας. Ως αποτέλεσμα της υψηλής πυκνότητας, ο άνθρακας οξειδώνεται κατά προτίμηση προς CO_2, αλλά σχηματίζεται και CO σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα άτομα υδρογόνου του νερού και της βιομάζας απελευθερώνονται και σχηματίζουν H_2. Τα αέρια προϊόντα περιλαμβάνουν υδρογόνο σε περιεκτικότητα πάνω από 50% σε μοριακή βάση, CO_2 σε περιεκτικότητα 33%, καθώς και άλλα προϊόντα όπως CH_4 και CO [63, 76].

- **Υδροθερμική Πυρόλυση ή Ρευστοποίηση ή Αναβάθμιση βιομάζας**
  Η υδροθερμική πυρόλυση που ονομάζεται επίσης υδροθερμική ρευστοποίηση (ή αναβάθμιση), αναπτύχθηκε αρχικά για την ρευστοποίηση του άνθρακα σε υγρά καύσιμα. Πρόσφατα, η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε σε διάφορα είδη βιομάζας [72, 74, 78]. Κατά την πραγματοποίηση αυτής της διεργασίας, η βιομάζα επεξεργάζεται μέσα σε νερό, σε εύρος θερμοκρασίας 300 – 350°C και εύρος πίεσης 120 – 180bar, δηλαδή σε υποκρίσιμες συνθήκες, με ή χωρίς την παρουσία καταλύτη, με αποτέλεσμα την παραγωγή άφθονων ποσοτήτων διαλυμένου οργανικού υλικού [63, 73, 74]. Συγκεκριμένα, η βιομάζα αποπολυμερίζεται, με αποτέλεσμα οι στερεές οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτήν να διασπώνται σε μικρότερα θραύσματα. Ταυτόχρονα, αυτά τα θραύσματα, τα οποία είναι ασταθή και αντιδραστικά, επαναπολυμερίζονται σε ελαιώδη συστατικά που έχουν κατάλληλα μοριακά βάρη [74, 78]. Το σημαντικότερο προϊόν αυτής της διεργασίας, το οποίο έχει αυξημένη αξία, είναι ένα πισσώδες έλαιο, το βιοέλαιο (το λεγόμενο biocrude), ένα υδρόφοβο, παχύρευστο, μαύρο και υψηλής ενεργειακής πυκνότητας είδος αργού πετρελαίου, εντυπωσιακά όμοιο με το ακατέργαστο πετρέλαιο που εξάγεται από το υπέδαφος και το οποίο έχει θερμογόνο δύναμη 30 – 35MJ/kg [63, 65, 74, 78]. Το βιοέλαιο της υδροθερμικής πυρόλυσης θα μπορούσε να αναβαθμιστεί περαιτέρω μέσω διαφόρων διεργασιών και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο λέβητα ή ως καύσιμο κίνησης σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, όπως η βενζίνη και το ντίζελ [65, 78]. Εναλλακτικά, το υλικό αυτό, θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως πρώτη ύλη για την παραγωγή συγκολλητικών και ρητινών τύπου φαινόλης – φορμαλδεΰδης. Το είδος των προϊόντων της υδροθερμικής πυρόλυσης, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, καθώς και τις συνθήκες επεξεργασίας [65]. Ειδικότερα, η βιομάζα με χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, μετατρέπεται σε biocrude με υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Παράγονται επίσης αέρια προϊόντα, αποτελούμενα από CO_2, H_2, CH_4 και CO, καθώς και οργανικές ουσίες που περιλαμβάνουν κυρίως αλκοόλες και οξέα (π.χ. πτητικά λιπαρά οξέα, όπως το οξικό οξύ). Το οξυγόνο στη βιομάζα απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό (μείωση από περίπου 40% σε 10-15%) ως CO_2, CO και νερό [63, 74]. Πέρα από τα προϊόντα που έχουν ήδη αναφερθεί, η διεργασία αυτή παράγει ένα είδος βιοεξανθρακώματος (biochar) ως ένα από τα κύρια προϊόντα, το οποίο μπορεί να υποστεί άμεση αποτέφρωση για την παραγωγή θερμότητας ή και να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό. Με την αυξανόμενη σημασία του biocrude, μεγάλες ποσότητες biochar θα είναι διαθέσιμες στο άμεσο μέλλον. Περισσότερη προσοχή

έχει στραφεί προς το υγρό προϊόν, ενώ το biochar, το οποίο είναι επίσης ένα ελκυστικό υποπροϊόν, έχει δεχθεί λιγότερη προσοχή [55, 74].

Η διεργασία αναβάθμισης βιομάζας είναι μια υποσχόμενη διεργασία ρευστοποίησης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή ενός ευρέος φάσματος πρώτης ύλης βιομάζας, γεγονός που αποτελεί ένα πλεονεκτικό χαρακτηριστικό [63, 74]. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η υδροθερμική επεξεργασία της βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα, τόσο σε λιγνίνη, όσο και σε κυτταρίνη, έχει ερευνηθεί εκτενώς, τόσο για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (υποκρίσιμες συνθήκες), όσο και για αεριοποίηση (υπερκρίσιμες συνθήκες) [65, 73].

Μια άλλη μέθοδος υδροθερμικής μετατροπής οργανικών υλικών σε χρήσιμα χημικά, είναι η **υδρόλυση** σε υπό- ή υπερ-κρίσιμο νερό. Σε αυτή την αντίδραση, η σταθερά ιοντισμού και η διηλεκτρική σταθερά παίζουν έναν σημαντικό ρόλο [66].

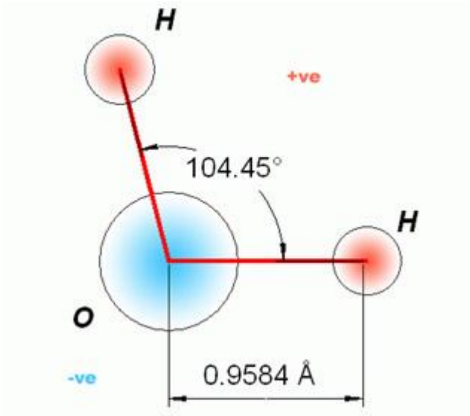
2.2.1.3 Χημεία Νερού

Η υδροθερμική επεξεργασία έχει προσελκύσει την παγκόσμια προσοχή, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του νερού σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, δηλαδή πλησίον του κρίσιμου σημείου και άνω αυτού, ως μέσο αντίδρασης, αντιδρών ή διαλύτης για διάφορες διεργασίες μετατροπής βιομάζας, όπως η αεριοποίηση της βιομάζας και η ρευστοποίηση/εξαγωγή βιομάζας και αποβλήτων [63, 79]. Η χρήση του νερού ως μέσο αντίδρασης, αντί για οργανικούς διαλύτες, είναι πλεονεκτική από περιβαλλοντικής και οικονομικής πλευράς, αφού όταν το θερμό-συμπιεσμένο νερό χρησιμοποιείται με αυτό τον τρόπο σε μια διεργασία μετατροπής βιομάζας, εξαλείφεται το υψηλό κόστος ενέργειας για την ξήρανση του υλικού, από τη στιγμή που η «υγρή» βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του νερού όμως, φαίνονται περισσότερο στο γεγονός ότι το νερό κοντά ή άνω του κρίσιμου σημείου του, έχει ιδιότητες πολύ διαφορετικές από αυτές του νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος ή του ατμού [79].

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε ορισμένα στοιχεία σχετικά με την χημεία του νερού και τις ιδιότητές του, ώστε να γίνουν πιο κατανοητοί οι μηχανισμοί λειτουργίας της υδροθερμικής επεξεργασίας.

Δομή Νερού

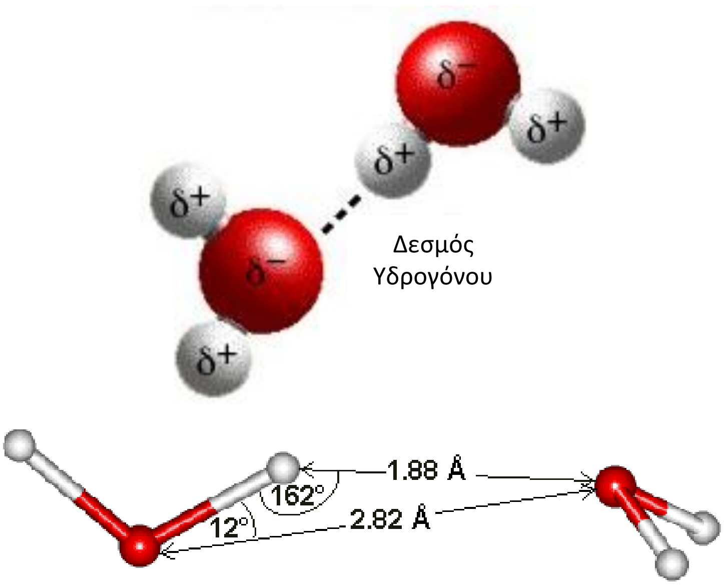
Στο μόριο του νερού κάθε άτομο υδρογόνου είναι συνδεδεμένο με το κεντρικό άτομο οξυγόνου μέσω ενός ζεύγους ηλεκτρονίων που είναι κοινό και για τα δύο άτομα (ομοιοπολικός δεσμός). Μόνο δύο από τα έξι ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του οξυγόνου χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, αφήνοντας τέσσερα ηλεκτρόνια να διατάσσονται σε δύο μονήρη ζεύγη. Τα τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων που περιβάλλουν το άτομο οξυγόνου τείνουν να διατάσσονται όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα με το άλλο, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι απωθητικές δυνάμεις μεταξύ αυτών των νεφών αρνητικού φορτίου. Αυτό κανονικά θα οδηγούσε σε μια τετραεδρική δομή, στην οποία η γωνία μεταξύ των ζευγών ηλεκτρονίων (και ως εκ τούτου η γωνία H-O-H) θα ήταν 109.5°. Ωστόσο, επειδή τα δύο μονήρη ζεύγη παραμένουν πιο κοντά στο άτομο οξυγόνου, ασκούν μεγαλύτερη απωθητική δύναμη στα δύο ομοιοπολικά ζεύγη, ωθώντας τα δύο άτομα υδρογόνου πιο κοντά μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα είναι μια διαστρεβλωμένη τετραεδρική δομή, στην οποία η γωνία H-O-H είναι 104.5° (Εικόνα 4) [80]. Το μήκος του κάθε δεσμού O-H είναι 0.96Å ή 0.096nm [81].



Εικόνα 4 : Δομή μορίου νερού

Το μόριο του νερού είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, αλλά τα θετικά και τα αρνητικά φορτία δεν κατανέμονται ομοιόμορφα. Το ηλεκτρονιακό (αρνητικό) φορτίο είναι συγκεντρωμένο στην πλευρά του μορίου όπου βρίσκεται το οξυγόνο, εξαιτίας εν μέρει των μονήρων ηλεκτρονίων, και του υψηλού πυρηνικού φορτίου του οξυγόνου, το οποίο ασκεί ισχυρότερη έλξη στα ηλεκτρόνια. Αυτή η μετατόπιση φορτίου αποτελεί ένα ηλεκτρικό δίπολο.

Ως γνωστόν, τα αντίθετα φορτία έλκονται μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα, το εν μέρει θετικό άτομο υδρογόνου σε ένα μόριο νερού ελκύεται ηλεκτροστατικά στο εν μέρει αρνητικό οξυγόνο ενός γειτονικού μορίου (Εικόνα 5). Η σύνδεση που δημιουργείται από αυτό το φαινόμενο ονομάζεται δεσμός υδρογόνου. Ο δεσμός υδρογόνου έχει μεγαλύτερο μήκος από τον ομοιοπολικό δεσμό O-H, πράγμα που σημαίνει ότι είναι πολύ ασθενέστερος. Πράγματι, ο δεσμός υδρογόνου είναι τόσο ασθενής, που δεν μπορεί να επιβιώσει για περισσότερο από ένα κλάσμα δευτερολέπτου [80].



Εικόνα 5 : Συνδεσιμότητα μεταξύ μορίων νερού – Δεσμός υδρογόνου

Ιδιότητες Νερού

Ο διπολικός χαρακτήρας του μορίου του νερού και οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τις μοναδικές ιδιότητες του νερού [82], οι οποίες περιγράφονται παρακάτω :

- Η μοναδικότητα του νερού έγκειται στο γεγονός ότι είναι η μόνη ένωση που μπορεί να βρεθεί και στις τρεις φάσεις (υγρή, στερεή, αέρια) στις θερμοκρασίες που επικρατούν στην επιφάνεια της γης. Κατά τις αλλαγές φάσης του νερού ανταλλάσσονται τεράστια ποσά θερμότητας [83, 84].

- **Ειδική Θερμότητα :** Η ειδική θερμότητα είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την αλλαγή της θερμοκρασίας μιας ουσίας. Το νερό έχει μεγάλη ειδική θερμότητα, η οποία εξαρτάται από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται. Η ειδική θερμότητα του πάγου είναι 0.5cal/g °C, το νερό έχει ειδική θερμότητα 1cal/g °C, ενώ στην κατάσταση του ατμού η ειδική θερμότητα επανέρχεται στα 0.5cal/g °C. Το γεγονός ότι το νερό έχει μεγάλη ειδική θερμότητα, σημαίνει ότι μπορεί να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες θερμότητας πριν αρχίσει να θερμαίνεται, καθώς και ότι, όταν οι συνθήκες οδηγούν στην ψύξη του, απελευθερώνει θερμότητα με αργό ρυθμό [85].

- **Ειδική (ή Λανθάνουσα) Θερμότητα Εξάτμισης :** Η ειδική θερμότητα εξάτμισης ($\Delta H_{υ}$) είναι η απαιτούμενη θερμότητα για την μετατροπή του νερού σε ατμό και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Το νερό έχει τη μεγαλύτερη ειδική θερμότητα εξάτμισης από όλες τις φυσικές ενώσεις, και η τιμή της στους 100°C είναι 9717cal/mol ή 540cal/g. Στο νερό το οποίο εξατμίζεται, καταστρέφονται όλοι οι δεσμοί υδρογόνου. Αυτός είναι ο λόγος που η ειδική θερμότητα εξάτμισης είναι σχετικά υψηλή [85, 86].

- **Ειδική (ή Λανθάνουσα) Θερμότητα Τήξης :** Η ειδική θερμότητα τήξης (ΔH_C) είναι η θερμότητα που απορροφάται κατά την μετατροπή του πάγου σε νερό στο σημείο τήξης, ή αλλιώς η ποσότητα θερμότητας που πρέπει να προστεθεί στον πάγο, για να σπάσουν όσοι δεσμοί χρειάζεται, ώστε αυτός να μεταπέσει στην υγρή φάση. Η θερμότητα τήξης του πάγου είναι 1437cal/mol ή 80cal/g, μικρότερη από την αντίστοιχη της εξάτμισης, γιατί σημαντικός αριθμός δεσμών υδρογόνου διατηρείται στο νερό των χαμηλών θερμοκρασιών. Έτσι για την μετατροπή πάγου σε νερό 0°C απαιτείται περισσότερη ενέργεια από ότι για την θέρμανση της ίδιας ποσότητας νερού από τους 0°C στους 80°C. Μετατρέποντας τον πάγο σε νερό, το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας καταναλώνεται για την καταστροφή των απαιτούμενων δεσμών υδρογόνου [85, 86].

- **pH :** Το καθαρό νερό έχει ουδέτερο pH, περίπου 7, με αποτέλεσμα να μην είναι ούτε όξινο ούτε βασικό. Το pH του νερού μεταβάλλεται όταν σε αυτό υπάρχουν διαλυμένες ουσίες [84].

- **Διαλυτική Ικανότητα :** Το νερό χαρακτηρίζεται ως «παγκόσμιος» διαλύτης, διότι διαλύει τις περισσότερες ενώσεις και σε μεγαλύτερη ποσότητα από οποιοδήποτε άλλο υγρό. Αυτό γίνεται δυνατό λόγω της μοριακής πολικότητάς του με τη δημιουργία ιοντικών δεσμών. Οι ουσίες που διαλύονται, διασπώνται σε θετικά φορτισμένα κατιόντα και αρνητικά φορτισμένα ανιόντα. Τότε, τα μεν κατιόντα περιβάλλονται με μόρια νερού τα οποία έχουν προσκολληθεί με τα άτομα του οξυγόνου (αρνητικά φορτισμένου), τα δε ανιόντα περιβάλλονται επίσης με μόρια νερού τα οποία έχουν προσκολληθεί με τα άτομα του υδρογόνου (θετικά φορτισμένα) [83, 86]. Το νερό, πιθανόν να είναι ο πιο «πράσινος» και περιβαλλοντικά φιλικός διαλύτης [79].

- **Σημείο Πήξης – Σημείο Βρασμού :** Το σημείο πήξης του νερού είναι 0°C και το σημείο βρασμού 100°C σε πίεση 760mm Hg (1atm) [82].

- **Επιφανειακή Τάση :** Η επιφανειακή τάση αναφέρεται στις δυνάμεις εκείνες οι οποίες δρουν για να ελαχιστοποιήσουν την επιφάνεια ενός δεδομένου όγκου υγρού. Το νερό έχει υψηλή επιφανειακή τάση, μεγαλύτερη από όλα τα υγρά. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου και δίνει στο νερό μια κολλώδη και ελαστική δομή, προκαλώντας την τάση του να πέφτει και να συγκεντρώνεται σε σταγόνες αντί να απλώνεται σε μια επιφάνεια ως λεπτό φιλμ. Το φαινόμενο αυτό έχει επίσης ως αποτέλεσμα, το νερό να συγκρατείται στα τοιχώματα των κάθετων δομών, παρά την πτωτική έλξη της βαρύτητας. Η υψηλή επιφανειακή τάση του νερού είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό των σταγονιδίων νερού και των κυμάτων, καθώς και για τα τριχοειδή φαινόμενα, τα οποία επιτρέπουν την κίνηση του νερού (και των διαλυμένων σε αυτό ουσιών) στα φυτά, από τις ρίζες στα φύλλα τους. Επίσης, έχει μεγάλη βιολογική σημασία γιατί ελέγχει τη φυσιολογία του κυττάρου. Η επιφανειακή τάση του νερού σε dynes/cm είναι 72.75 στους 20°C, 66.18 στους 60°C και 58.85 στους 100°C, αντίστοιχα [83 – 86].

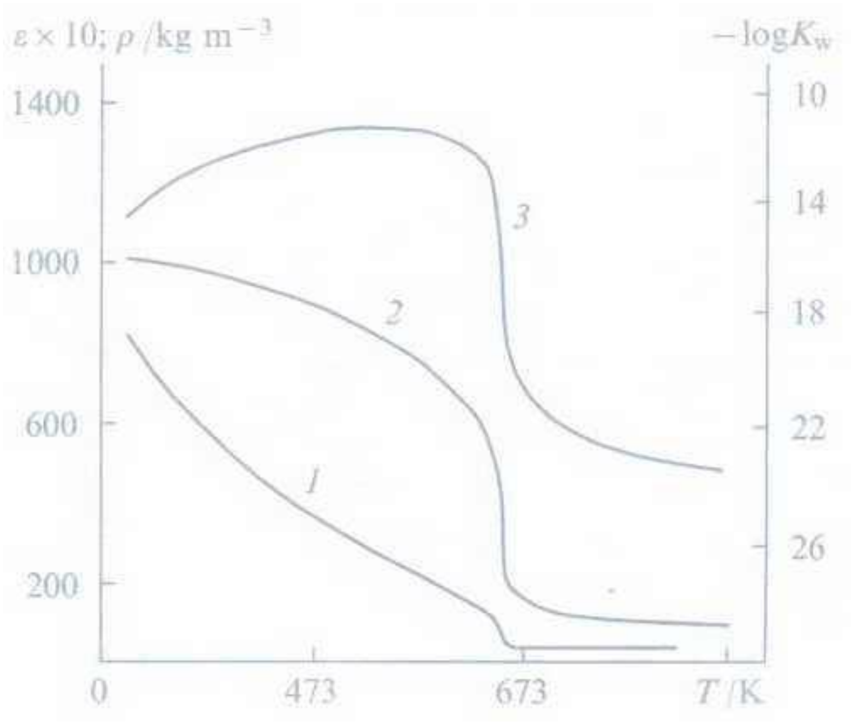
- **Διηλεκτρική Σταθερά :** Η διηλεκτρική σταθερά (ε) του νερού είναι ένα μέγεθος που εκφράζει την ικανότητά του να διατηρεί χωριστά τα φορτία. Η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι η υψηλότερη όλων σχεδόν των υγρών, με τιμή 78.5 στους 25°C, και κυμαίνεται μεταξύ 88 στους 0°C και 55.44 στους 100°C. Έχει μεγάλη σημασία για τη συμπεριφορά των ανόργανων διαλυμένων ενώσεων, λόγω της υψηλής διάστασης που προκύπτει. Έτσι είναι δύσκολο για τα ιόντα, αφού διαλυθούν, να ξανασχηματίσουν στερεό, γεγονός που εξηγεί γιατί το νερό είναι ένας θαυμάσιος διαλύτης [85, 86].

- **Ιξώδες :** Το ιξώδες εκφράζει την αντίσταση μιας μάζας υγρού στην ροή. Το νερό έχει μικρότερο ιξώδες από τα περισσότερα υγρά και η τιμή του μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ως συνέπεια της μείωσης των ενδομοριακών έλξεων. Η μείωση του ιξώδους του νερού καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, επιδρά στις φυσικοχημικές διεργασίες επεξεργασίας του [85, 86].

2.2.1.4 Συμπεριφορά Νερού σε Υποκρίσιμες και Υπερκρίσιμες Συνθήκες

Η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης προκαλεί σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του νερού και των υδατικών μέσων. Οι ιδιότητες του νερού ως διαλύτη, διαφέρουν ανάλογα με τη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του, της αγωγιμότητας, της ιοντικής σταθεράς και της δομής του δικτύου των δεσμών υδρογόνου. Μεταβολές στο ιξώδες, στη θερμοχωρητικότητα, στους συντελεστές διάχυσης και στην πυκνότητα, επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά μεταφοράς των υδατικών διαλυμάτων [68]. Το υπό- και υπέρ-κρίσιμο νερό έχει μοναδικά χαρακτηριστικά όσον αφορά σε όλες τις προαναφερόμενες ιδιότητες [66]. Ειδικότερα, το θερμό-συμπιεσμένο νερό σε σχέση με το νερό περιβάλλοντος, έχει χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά, λιγότερους και ασθενέστερους δεσμούς υδρογόνου, υψηλότερη ισοθερμική συμπιεστότητα και μια πιο ενισχυμένη διαλυτότητα όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις και στο οξυγόνο, με το τελευταίο να παρέχει μια δυνατή κινητήρια δύναμη για οξείδωση [63, 79]. Επιπλέον, το θερμό-συμπιεσμένο νερό έχει βρεθεί πολύ αποτελεσματικό για την προαγωγή ιοντικών, πολικών μη-ιοντικών και ελεύθερων ριζικών αντιδράσεων, πράγμα που το καθιστά ένα υποσχόμενο μέσο αντίδρασης για την άμεση ρευστοποίηση της βιομάζας [79].

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις ιδιότητες του νερού.



Διάγραμμα 2 : Επίδραση θερμοκρασίας στην Διηλεκτρική Σταθερά (1), την Πυκνότητα (2) και την Σταθερά Ιοντισμού (3) του νερού, σε πίεση 24MPa [68]

Σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες και πιέσεις, το νερό μπορεί να υπάρχει στην υγρή και στην αέρια φάση. Κάτω από ισοθερμικές συνθήκες, η πυκνότητα του νερού μεταβάλλεται συνεχώς και στις δύο φάσεις. Άλμα στην πυκνότητα συμβαίνει μόνο στη διεπαφή αερίου-υγρού [68]. Επίσης, κάτω από αυτές τις συνθήκες, η σταθερά ιοντισμού του νερού λαμβάνει μέγιστη τιμή ($6.34\cdot10^{-12}$ περίπου στους 523K), η οποία είναι τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη από την τυπική τιμή υπό κανονικές συνθήκες [66, 68]. Ως εκ τούτου, το υποκρίσιμο νερό είναι μια πλούσια πηγή H^+ και OH^- ιόντων. Με άλλα λόγια, μπορεί να χρησιμεύσει, όχι μόνο ως πολικός διαλύτης, αλλά και ως αυτό-εξουδετερωτικός καταλύτης οξέος-βάσης. Αυτό προσφέρει σπουδαίες προοπτικές για την διενέργεια διαφόρων καταλυτικών αντιδράσεων και υδρόλυσης στην υποκρίσιμη περιοχή. Η διηλεκτρική σταθερά του νερού, μετρημένη σε σταθερή πίεση, μειώνεται συνεχώς, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο, προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας των οργανικών ενώσεων και μείωση στη διαλυτότητα ανόργανων ιοντικών ενώσεων [68]. Το υποκρίσιμο νερό έχει και άλλες ειδικές ιδιότητες όπως ενισχυμένη διαλυτότητα ως προς τις οργανικές ενώσεις (προερχόμενες από τη βιομάζα), οι οποίες είναι ευνοϊκές για την ρευστοποίηση της βιομάζας. Ειδικότερα, για την άμεση ρευστοποίηση της βιομάζας, έχει χρησιμοποιηθεί νερό κοντά στο κρίσιμο σημείο και το υποκρίσιμο νερό, ώστε να αποτραπεί η αεριοποίηση των ελαϊκών προϊόντων [79].

Καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο του νερού, η διεπαφή μεταξύ αερίου και υγρού εξαφανίζεται και η πυκνότητα του νερού ισούται περίπου με $300 kg/m^3$. Στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο, το νερό χαρακτηρίζεται από απεριόριστη συμπιεστότητα, που επιτρέπει στην πυκνότητα του νερού να μεταβάλλεται σε ένα μεγάλο εύρος, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης. Ταυτόχρονα, στην περιοχή αυτή, η δομή του νερού μεταβάλλεται σημαντικά. Συγκεκριμένα, ένα άπειρο δίκτυο δεσμών υδρογόνου καταστρέφεται και το νερό υπάρχει ως ξεχωριστά συμπλέγματα, με δομή αλυσίδας [68]. Η σταθερά ιοντισμού του νερού στο κρίσιμο σημείο, μειώνεται και παίρνει την τιμή $1.86 \cdot 10^{-16}$ [66].

Στην υπερκρίσιμη περιοχή, το νερό αποκτά μοναδικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του είναι ενδιάμεσα, μεταξύ αυτών του υγρού και του αερίου [68, 79]. Έτσι, όταν υπερβληθεί το κρίσιμο σημείο, συγκεκριμένα άνω των 380°C, η πυκνότητα του νερού μειώνεται με μεγάλη ταχύτητα έως τους 410°C, ενώ πάνω από την θερμοκρασία αυτή, ο ρυθμός μείωσής της μειώνεται. Η διηλεκτρική σταθερά και η σταθερά ιοντισμού του νερού μειώνονται επίσης με τη μείωση της πυκνότητας [63, 87]. Κάτω από υπερκρίσιμες συνθήκες, τα μόρια του νερού που υφίστανται ως ξεχωριστά συμπλέγματα, με δομή αλυσίδας, συνδέονται με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου. Στους 673K και σε πυκνότητα $850 kg/m^3$, η δράση των δεσμών αυτών μειώνεται με την μείωση της πυκνότητας, και μέχρι και 50% των συνολικών δεσμών υδρογόνου καταστρέφονται. Σε αυτό το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου, οφείλεται η μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, οι μεταβολές του δυναμικού ιξώδους, καθώς και η μεταβολή στις ιδιότητες διαλυτότητας του υπερκρίσιμου νερού, αφού η διαλυτότητα ανόργανων και οργανικών ενώσεων σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό, εξαρτάται από την διηλεκτρική σταθερά του μέσου [68, 87]. Ειδικότερα, το υπερκρίσιμο νερό συμπεριφέρεται ως μη-πολικός διαλύτης, διαλύοντας μη πολικές ενώσεις, όπως τα αλκάνια, τις αρωματικές ενώσεις, κλπ, και εμφανίζει άριστες ιδιότητες μεταφορικότητας [63, 68, 87]. Για παράδειγμα, έχει την διαχυτότητα του ατμού, που του επιτρέπει να διαπερνά στερεά υλικά, και την πυκνότητα του υγρού, που του δίνει την ικανότητα να διαλύει αντιδραστήρια από στερεά υλικά. Επιπρόσθετα, το υπερκρίσιμο νερό έχει την ικανότητα να διαλύει υλικά, τα οποία δεν είναι συνήθως διαλυτά στο νερό σε συνθήκες περιβάλλοντος ή στον ατμό, έχοντας ταυτόχρονα πλήρη αναμιξιμότητα με τα υγρά/αέρια προϊόντα των διεργασιών, παρέχοντας ένα περιβάλλον μίας φάσης για τις αντιδράσεις, που υπό κανονικές συνθήκες θα λάμβαναν χώρα σε σύστημα πολλαπλών φάσεων [63, 79]. Σε γενικές γραμμές οι οργανικές ενώσεις είναι πλήρως αναμίξιμες σε υπερκρίσιμο νερό, με το ίδιο να ισχύει και για το οξυγόνο, σε όλες τις αναλογίες. Αντίθετα, οι ανόργανες ενώσεις, όπως το NaCl, είναι πρακτικά αδιάλυτες. Για παράδειγμα, η υπολειμματική διαλυτότητα του NaCl σε υπερκρίσιμο νερό είναι της τάξης των 100mg/L. Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες συμπεριφέρονται ως ασθενείς ηλεκτρολύτες σε υπερκρίσιμο νερό, το οποίο εμφανίζεται εξαιρετικά διαβρωτικό, ειδικότερα παρουσία αλογονωμένων ενώσεων [87]. Τα πλεονεκτήματα ενός υπερκρίσιμου μέσου αντίδρασης μίας φάσης, είναι εμφανή, αφού μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και δεν υπάρχουν διεργασίες μεταφοράς μάζας ενδιάμεσης φάσης, που να εμποδίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης, γεγονός που καθιστά το υπερκρίσιμο νερό ένα ευνοϊκό μέσο για μετατροπές της βιομάζας, συγκεκριμένα αεριοποίηση, όταν στόχος είναι περισσότερα αέρια προϊόντα [79].

2.2.1.5 Εφαρμογές Υδροθερμικής Επεξεργασίας – Χρήσεις Υποκρίσιμου και Υπερκρίσιμου Νερού

<u>**Είδη Πειραματικών Διατάξεων**</u>

Τα τελικά προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας, καθώς και οι ρυθμοί και η εκλεκτικότητα των διεργασιών σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό, καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό, όχι μόνο από τις ιδιότητες του νερού, αλλά και από την πειραματική τεχνική, το υλικό του αντιδραστήρα, την ακρίβεια διατήρησης μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας (και πίεσης), καθώς και από άλλες παραμέτρους.

Τα δύο κύρια είδη διατάξεων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας, δηλαδή των αντιδράσεων σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό, είναι οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) και συνεχούς ροής (flow).

Ο πιο απλός batch αντιδραστήρας είναι ένα αεροστεγές δοχείο, που τοποθετείται στο εσωτερικό ενός ισχυρού θερμαντήρα και που συνδέεται με αισθητήρες θερμοκρασίας και πίεσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η πίεση σε τέτοιου είδους αντιδραστήρες εξαρτάται από τον βαθμό πλήρωσης του αντιδραστήρα με νερό. Παρόλα αυτά μπορεί επίσης να διατηρηθεί με χρήση εξωτερικού συμπιεστή ή αντλίας. Οι αντιδράσεις σε τέτοιου είδους αντιδραστήρες, μπορούν να λάβουν χώρα είτε ισοθερμικά, είτε σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες. Η πλειοψηφία των μελετών σχετικά με τα υποκρίσιμα και υπερκρίσιμα μέσα αντίδρασης, περιελάμβανε τη χρήση batch αντιδραστήρα.

Μια τυπική πειραματική διάταξη συστήματος συνεχούς ροής για λειτουργία σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό αποτελείται από δύο αντλίες, μία για τα αντιδρώντα και μία για το νερό, δύο θερμαντήρες σε σειρά, έναν αντιδραστήρα, καθώς και ένα σύστημα ελέγχου της πίεσης. Με τη βοήθεια της αντλίας, το νερό παρέχεται συνεχώς στο σύστημα θερμαντήρων με συγκεκριμένο ρυθμό και θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία. Με τη βοήθεια της δεύτερης αντλίας, ένα διάλυμα αντιδρώντων παρέχεται συνεχώς στο σύστημα. Η ανάμιξη των δύο ροών στην είσοδο του αντιδραστήρα ακολουθείται από φυσικοχημική μετατροπή των αντιδρώντων σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης το ρεύμα των προϊόντων ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συλλέγεται. Η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα διατηρείται από ένα σύστημα ελέγχου της πίεσης.

Η διάρκεια της αντίδρασης σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής εξαρτάται από τον ειδικό όγκο του νερού κάτω από τις πειραματικές συνθήκες, την κατανάλωση του μίγματος αντίδρασης και τον όγκο της ζώνης αντίδρασης. Συνήθως η διάρκεια είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων για αντιδραστήρα συνεχούς ροής, ενώ είναι πολύ μικρότερη για batch αντιδραστήρες.

Οι διεργασίες εξαγωγής που χρησιμοποιούνται στη διαχείριση οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και στην τροποποίηση των ιδιοτήτων διαφόρων συστημάτων, περιλαμβάνουν την επεξεργασία στερεών υλικών με υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό, η οποία δύσκολα μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής.

Το πιο περίπλοκο πρόβλημα όταν χρησιμοποιείται υποκρίσιμο ή υπερκρίσιμο νερό είναι η διάβρωση των πειραματικών διατάξεων. Ακόμα και το απιονισμένο υπερκρίσιμο νερό είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και καταστρέφει τα κράματα από τα οποία είναι κατασκευασμένοι οι αντιδραστήρες. Όταν πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις, κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, χρησιμοποιούνται οξειδωτικά, όξινα και βασικά διαλύματα και διαλύματα αλάτων, τα οποία είναι διαβρωτικά ακόμα και υπό κανονικές συνθήκες. Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, ένα επίκαιρο πρόβλημα στην χημεία του υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού είναι η αναζήτηση υλικών που είναι ανθεκτικά στην διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις [68].

<u>Χρήσεις</u>

Μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί αρκετά είδη εφαρμογών της υδροθερμικής επεξεργασίας. Μερικές από αυτές τις εφαρμογές αναφέρονται και περιγράφονται παρακάτω.

➢ **Ομοιογενής και ετερογενής κατάλυση**

Μεταξύ των περισσότερο υποσχόμενων εφαρμογών του υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού, είναι η ομοιογενής και ετερογενής κατάλυση. Το υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως [68] :

- ✓ μη-τοξικός διαλύτης, του οποίου οι φυσικοχημικές ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν σε βέλτιστες συνθήκες, ώστε να πραγματοποιούνται συγκεκριμένες καταλυτικές αντιδράσεις
- ✓ αποτελεσματικός καταλύτης οξέων-βάσεων στην ομοιογενή κατάλυση
- ✓ αντιδρών ή/και μέσο για την προετοιμασία ομοιογενούς νανοκρυσταλλικής κατάλυσης, με συγκεκριμένες ιδιότητες

➢ **Υδροθερμική σύνθεση νανοκρυσταλλικών υλικών**

Τα νανοκρυσταλλικά υλικά έχουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Η πλειοψηφία των ιδιοτήτων των στερεών, εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς αυτό μειώνεται, ώστε να είναι της τάξης μερικών δια-ατομικών αποστάσεων σε μία, δύο ή και τρεις διαστάσεις. Οι νανοκρυσταλλικές σκόνες μετάλλων και οξειδίων, με προσδιορισμένες τη μορφολογία, τη σύνθεση φάσης και τις ιδιότητες της φαινόμενης φάσης και της επιφάνειας, απαιτούνται για την παραγωγή ποικιλίας υλικών νέας γενιάς, όπως αισθητήρες, ημιαγωγούς, κελιά καυσίμου, κεραμικά υψηλής πυκνότητας, αποτελεσματικούς ετερογενείς καταλύτες και προσροφητές.

Ανάμεσα στις πλέον υποσχόμενες μεθόδους παραγωγής νανοκρυσταλλικών οξειδωτικών υλικών είναι η υδροθερμική σύνθεση. Η υδροθερμική μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοκρυσταλλικής οξειδωτικής σκόνης με προκαθορισμένο μέγεθος σωματιδίων και συνθέσεις φάσεων, καθώς και ικανοποιητικά ανεπτυγμένη επιφάνεια, που δεν μπορεί να επιτευχθεί με συμβατικές τεχνικές. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει επίσης την παραγωγή νανοκρυσταλλικών μετασταθών φάσεων, που δεν μπορούν να συντεθούν κάτω από κανονικές συνθήκες [68].

- **Οργανικές αντιδράσεις σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό**

Έχουν γίνει πολλές μελέτες σχετικά με την διεξαγωγή διαφόρων ειδών οργανικών αντιδράσεων κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, με τις περισσότερες να επικεντρώνονται στην οξείδωση οργανικών ουσιών σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό. Τέτοιου είδους μελέτες έχουν μεγάλη σημασία όσον αφορά στην επίλυση προβλημάτων στην επεξεργασία τοξικών βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

Η διεξαγωγή οργανικών αντιδράσεων απαιτεί προηγουμένως την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Σε περίπτωση που οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν τη χρήση υποκρίσιμου ή υπερκρίσιμου νερού, η επιλογή διαλύτη αντικαθίσταται από την ρύθμιση της θερμοκρασίας και της πίεσης με τέτοιο τρόπο, ώστε οι ιδιότητες του μέσου αντίδρασης (πυκνότητα, σταθερά ιοντισμού, διηλεκτρική σταθερά, ιξώδες κλπ.) να βελτιστοποιούνται για την πραγματοποίηση μιας συγκεκριμένης αντίδρασης.

Οι διαφορετικοί μηχανισμοί των οργανικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό, οφείλονται στις διαφορές στις φυσικές ιδιότητες των δύο αυτών μέσων.

Γενικά οι οργανικές αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν σε υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό είναι :

- ✓ Υδρόλυση
- ✓ Ενυδάτωση/Αφυδάτωση
- ✓ Διάφορες ανακατατάξεις
- ✓ Εξάλειψη
- ✓ Δημιουργία και σχάση δεσμών άνθρακα-άνθρακα
- ✓ Υδρογόνωση/Αφυδρογόνωση
- ✓ Οξείδωση

Πολλές από αυτές τις αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν κάτω από υδροθερμικές συνθήκες σε σχετικά υψηλούς ρυθμούς και αποδόσεις, απουσία καταλυτών. Όσον αφορά σε άλλους τύπους αντιδράσεων, το υποκρίσιμο νερό είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης οξέος-βάσης, που αποκλείει την αναγκαιότητα εξουδετέρωσης μεγάλων ποσοτήτων αλάτων, που χρησιμοποιούνται συνήθως ως οξέα Lewis, π.χ. σε αντιδράσεις αλκυλίωσης.

Μερικά πιο εξειδικευμένα παραδείγματα οργανικών αντιδράσεων είναι [68]:

- Οξείδωση μεθανόλης
  Η οξείδωση μεθανόλης είναι μία από τις καλύτερα μελετημένες αντιδράσεις σε υπερκρίσιμο νερό. Τα τελικά προϊόντα της οξείδωσης μεθανόλης σε υπερκρίσιμο νερό είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

- Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες
  Η υψηλή σταθερότητα των υδρογονανθράκων σε θερμοκρασίες και πιέσεις κοντά στο κρίσιμο σημείο του νερού, ανοίγει καλές προοπτικές για την διεξαγωγή σύνθεσης οργανικών κάτω από υδροθερμικές συνθήκες.

- Αφυδάτωση αλκοολών
  Η αφυδάτωση αλκοολών προς αλκένια σε υποκρίσιμο νερό πραγματοποιείται με υψηλούς ρυθμούς, ακόμα και απουσία καταλυτών. Στην υπερκρίσιμη περιοχή, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και η διεργασία μπορεί να επιταχυνθεί με την προσθήκη ανόργανων οξέων.

- Μετατροπές αιθέρων
- Οξείδωση οξικού οξέος
- Οξείδωση φαινολών
- Μείωση αλδεϋδών και κετονών
- Αντιδράσεις Diels-Alder
- Παραγωγή γλυκόζης [63]
- Παραγωγή οργανικών οξέων (π.χ. γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, αμινοξέα) [63]

➢ **Χρήση υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων**

Σε αυτή την περίπτωση, τα περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία εξετάζονται και ως προς τα οποία μελετάται η υδροθερμική επεξεργασία, αφορούν κυρίως την επεξεργασία διαφόρων ειδών αποβλήτων [68].

- **Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα απόβλητα**

Το υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία διαφόρων ειδών τοξικών ανόργανων και οργανικών αποβλήτων, συγκεκριμένα για την απομάκρυνση των τοξικών ουσιών. Το νερό είναι ένας περιβαλλοντικά ασφαλής διαλύτης και γι' αυτό μπορεί να αναμιχθεί με οξυγόνο και οργανικές ενώσεις σε οποιαδήποτε αναλογία κοντά στο κρίσιμο σημείο. Επίσης, μπορεί να διαλύσει στερεές οργανικές ουσίες (όχι όμως ανόργανα άλατα), έχει υψηλούς συντελεστές διάχυσης και μεταφοράς μάζας, υψηλό ιξώδες και μηδενική επιφανειακή τάση.

Οι παραδοσιακές μέθοδοι απομάκρυνσης τοξικών ουσιών από οργανικά απόβλητα περιλαμβάνουν αποτέφρωση, οξείδωση υγρής φάσης ή βιοαποδόμηση. Η κάθε τεχνολογία έχει ορισμένα μειονεκτήματα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για συγκεκριμένα εύρη συγκεντρώσεων οργανικών ουσιών. Η επεξεργασία των αποβλήτων με υποκρίσιμο και υπερκρίσιμο νερό, θα μπορούσε να ληφθεί υπόψη ως εναλλακτική λύση στις προαναφερόμενες μεθόδους, αφού δεν υπάρχουν περιορισμοί όσον αφορά στα εύρη συγκεντρώσεων των οργανικών ουσιών και επίσης, σύμφωνα με υπολογισμούς που έχουν γίνει, η εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου αποδεικνύεται πιο οικονομική από την πλειοψηφία των υπολοίπων.

Οι περισσότερες μελέτες σχετικά με τη χρήση του υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού για την απομάκρυνση των τοξικών ουσιών από απόβλητα, αφορούν στην αποχλωρίωση και αποαρωματοποίηση οργανικών διαλυμάτων, στην επεξεργασία πολυμερών και πλαστικών, στην οξείδωση αστικών αποβλήτων και αποβλήτων τροφών, στην αεριοποίηση βιομάζας, στην οξείδωση τοξικών αποβλήτων ναυπηγείων και πλοίων, στην υδρόλυση κυτταρίνης και λιγνίνης, στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, στην εξαγωγή ενώσεων βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και στην εξουδετέρωση ορισμένων ενώσεων που περιέχονται σε βιομηχανικά απόβλητα και σε υγρά απόβλητα [68].

- **Επεξεργασία και ανακύκλωση τέφρας αποβλήτων**

Ένας άλλος τομέας που αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα και στον οποίο μελετήθηκε η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας, είναι η επεξεργασία και η ανακύκλωση της τέφρας αποβλήτων. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τέφρα γαιάνθρακα ως πρώτη ύλη, στην προσπάθεια να μετατραπεί η τέφρα σε υλικό τύπου ζεόλιθου σε αλκαλικές συνθήκες. Η υδροθερμική επεξεργασία της τέφρας ΑΣΑ από αποτεφρωτήρα με νερό ή αλκαλικό διάλυμα, θα μπορούσε να αποσυνθέσει διοξίνες όπως τα PCDDs και PCDFs, μέσω της αποχλωρίωσης, ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στον τομέα της ανακύκλωσης της τέφρας αποβλήτων με υδροθερμική επεξεργασία, έχουν αποδειχθεί πολλά πλεονεκτήματα [88].

- **Παραγωγή υγρού και στερεού καυσίμου από απόβλητα**

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό είναι κυρίως αυτή της υδροθερμικής αναβάθμισης/ρευστοποίησης της βιομάζας. Μέσω αυτής της μεθόδου είναι δυνατή η παραγωγή τόσο υγρού, όσο και στερεού καυσίμου. [63, 73, 74, 76] Ειδικότερα όσον αφορά στο τελευταίο, έχει μελετηθεί η εφαρμογή της υδροθερμικής τεχνολογίας σε ΑΣΑ, για την παραγωγή στερεού καυσίμου με χαμηλό περιεχόμενο χλωρίου, προοριζόμενο για συν-αποτέφρωση με γαιάνθρακα. Το Tokyo Institute of Technology έχει αναπτύξει μια πρωτοποριακή τεχνολογία υδροθερμικής επεξεργασίας για την μετατροπή στερεών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας, σε ξηραμένο ομοιόμορφο κονιορτοποιημένο στερεό καύσιμο, τύπου γαιάνθρακα, με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Η διεργασία μπορεί να επεξεργαστεί μεγάλο εύρος αποβλήτων, από τροφές μέχρι ιλύες βιολογικών καθαρισμών και έχει μεγάλο εύρος προϊόντων, από στερεό καύσιμο μέχρι υγρό λίπασμα [89].

- **Καταστροφή αποβλήτων και ανάκτηση χρήσιμων υλικών**

Η χρήση υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού για την καταστροφή των αποβλήτων και την ανάκτηση χρήσιμων υλικών, ελκύει τελευταία το ενδιαφέρον, εξαιτίας του δυναμικού του ως διαλύτη και καταλύτη για οργανικές αντιδράσεις. Πολλές ερευνητικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με αυτό και η τεχνική αποδείχθηκε χρήσιμη ιδιαίτερα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και στην ανάκτηση πόρων από στερεά απόβλητα. Αν και αυτή η τεχνολογία δεν έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην βιομηχανία, η εφαρμογή της για την καταστροφή τοξικών αποβλήτων και οργανικών σωματιδίων έχει δοκιμαστεί πρακτικά σε μικρή κλίμακα και έχει αποδειχθεί μια αποτελεσματική μέθοδος [62, 90].

Η διεργασία καταστροφής μέσω υδροθερμικής αντίδρασης εξελίσσεται μέσω ποικιλίας μηχανισμών συμπεριλαμβανομένων της υδρόλυσης, της οξείδωσης και της αεριοποίησης [63]. Η υδρόλυση αναφέρεται στην διάσπαση των οργανικών σωματιδίων σε μικρότερα οργανικά θραύσματα στο νερό. Η υδροθερμική αποσύνθεση δρα επίσης στα μεγάλα οργανικά μόρια, διασπώντας τα σε μικρότερα θραύσματα, μερικά από τα οποία διαλύονται στο νερό [62]. Η οξείδωση είναι μια άλλη μέθοδος για την καταστροφή της οργανικής ύλης, χαρακτηρίζεται από καθαριότητα και ταχύτητα και μετατρέπει την κατακερματισμένη οργανική ύλη σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η οξείδωση οργανικών ενώσεων με υπερκρίσιμο νερό είναι αποτελεσματική και για την καταστροφή μεγάλης ποικιλίας βιομηχανικών αποβλήτων υψηλού-κινδύνου [63, 87]. Η χρήση οξειδωτικών είναι κρίσιμη στην υδροθερμική επεξεργασία οργανικών αποβλήτων, ενώ η απουσία οξειδωτικού συνεισφέρει στην παραγωγή εξανθρακώματος και ταυτόχρονα στην αεριοποίηση. Η αεριοποίηση μετατρέπει μέρος των οργανικών αποβλήτων σε πτητική οργανική ύλη και μονοξείδιο του άνθρακα [63]. Η έκταση της μετατροπής των στερεών σε διαλυμένα υλικά και ο βαθμός της οξείδωσης, εξαρτώνται από τις συνθήκες της υδροθερμικής επεξεργασίας, τη θερμοκρασία, τον χρόνο αντίδρασης και την παρεχόμενη ποσότητα οξειδωτικού για την ικανοποίηση των αναγκών της οξείδωσης [62].

Η υδροθερμική επεξεργασία οργανικών αποβλήτων επιτυγχάνεται σε δύο κύρια στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την μετατροπή των σωματιδιακών οργανικών συστατικών σε μικρότερες και διαλυτές οργανικές μορφές ενώ το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την οξείδωση ή αεριοποίηση των οργανικών υπο-προϊόντων που έχουν αποσυντεθεί. Εάν οι συνθήκες οξείδωσης είναι ισχυρές, το διαλυτοποιημένο οργανικό υλικό, οξειδώνεται και μετατρέπεται κυρίως σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι οι συνθήκες της επεξεργασίας, μπορούν να επιλεγούν ανάλογα με το αν απαιτείται πλήρης ή μερική οξείδωση. Η υδροθερμική επεξεργασία με σκοπό την καταστροφή ορισμένων ουσιών, έχει χρησιμοποιηθεί τόσο για ιλύ αστικών αποβλήτων, όσο και για απόβλητα βιομηχανιών, όπως γαλακτοβιομηχανίες και βιομηχανίες ξυλείας [62].

2.2.2 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια διεργασία, που συνίσταται στη θέρμανση υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες, απουσία οξυγόνου, κατά την οποία τα οργανικά συστατικά τους αποσυντίθενται παράγοντας ένα μίγμα υδρογονανθράκων (αέρια και υγρά κλάσματα), καθώς και ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα [91 – 96]. Η μέθοδος της πυρόλυσης έχει χρησιμοποιηθεί για την εμπορική παραγωγή μεγάλου εύρους στερεών, αερίων και/ή υγρών καυσίμων από απόβλητα, ανακτώντας έτσι (τουλάχιστον μερικώς) την ενεργειακή και οργανική αξία των αποβλήτων, καθώς και διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων, με χρήση βιομάζας ως πρώτη ύλη [94, 95]. Η πυρόλυση παραμένει μία από τις περισσότερο υποσχόμενες διεργασίες που έχουν προταθεί για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Είναι ενδιαφέρουσα, όχι μόνο ως μια αυτόνομη διεργασία, που οδηγεί στην παραγωγή ενεργειακά πυκνών προϊόντων, αλλά και ως ένα ενδιάμεσο στάδιο σε διεργασίες αεριοποίησης ή αποτέφρωσης [92].

Η πυρολυτική διεργασία είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας. Βασικές παράμετροι για την εφαρμογή της αποτελούν η σύσταση της πρώτης ύλης, η θερμογόνος δύναμή της, η περιεχόμενη υγρασία, κ.α. [97].

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης οι υπάρχουσες οργανικές ενώσεις υφίστανται πολλές αλλαγές και γενικότερα η διεργασία της πυρόλυσης συνίσταται από μια περίπλοκη σειρά αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν και τον σχηματισμό ριζών [95, 97]. Οι αρχικές αντιδράσεις της πυρόλυσης, που λαμβάνουν χώρα, είναι ενδόθερμες και ως εκ τούτου για να πραγματοποιηθούν απαιτούν παροχή ενέργειας. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν κυρίως διασπάσεις κατά τις οποίες χαμηλής πτητικότητας οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε άλλα περισσότερο πτητικά συστατικά :

$$C_xH_y \rightarrow C_cH_d + C_mH_n$$

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

$$C_xH_y \rightarrow C_pH_q + H_2 + \kappa\omega\kappa$$

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

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα και άλλες αντιδράσεις των οργανικών ρύπων [97].

Στην πράξη, δεν είναι δυνατόν να επιτευχθούν συνθήκες πλήρους απουσίας οξυγόνου, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μερική οξείδωση, εξαιτίας της παρουσίας ορισμένης ποσότητας οξυγόνου στο σύστημα της πυρόλυσης [91]. Στην περίπτωση αυτή, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (οξειδωτική πυρόλυση) [97] :

$$C_xH_y + \left(x - \frac{n}{2} + \frac{y}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO + (x-n)CO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$

Αν στο υλικό τροφοδοσίας υπάρχουν πτητικές ή ημι-πτητικές ουσίες, θα λάβει χώρα και θερμική εκρόφηση [91].

Επίσης, τα υπάρχοντα οργανικά συστατικά είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με το νερό, σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις :

$$C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + \left(x + \frac{y}{2}\right)H_2$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Τέλος, το ανθρακούχο στερεό υπόλειμμα (κωκ) που παράγεται κατά την πυρόλυση μπορεί να εξαερωθεί σε διοξείδιο του άνθρακα ή οξυγόνο, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται από όλων των ειδών τις οργανικές ενώσεις, που δύναται να περιέχονται στο προς επεξεργασία υλικό. Ανάλογα με τη σύστασή του, παράγονται και διαφορετικά προϊόντα, τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν οξείδια αζώτου, υδρόθειο, υδροχλώριο, υδροκυάνιο και άλλες επικίνδυνες ενώσεις που χρήζουν ειδικής επεξεργασίας πριν ελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα.

Για παράδειγμα, για τις κυτταρίνες λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση :

$$C_6H_{10}O_5 \rightarrow CH_4 + 3C + 3H_2O$$

Τυπικά, η πυρόλυση των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων σε στερεά μορφή, λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τη ακόλουθη αντίδραση :

$$Στερεά \rightarrow CO_2 + CO + H_2O + CH_4 + C_xH_y + NH_3 + οργανικά\ πτητικά\ μη\ υγροποιημένα + πίσσα + κωκ$$

Η πίσσα περιέχει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ το κωκ δεν αποτελείται από καθαρό άνθρακα, αλλά περιέχει υδρογόνο και οξυγόνο.

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις των επεξεργαζόμενων υλικών πυρολύονται κατά 75 – 90% σε πτητικές ενώσεις και κατά 10 – 25% σε στερεό υπόλειμμα (κωκ). Λόγω όμως της παρουσίας υγρασίας και πιθανόν, ανόργανων ουσιών, η ποσότητα των πτητικών κυμαίνεται από 60 – 70% και του κωκ από 30 – 40% [97].

Γενικότερα, όταν η βιομάζα υφίσταται πυρόλυση, παράγονται τρία είδη προϊόντων : στερεό, με τη μορφή εξανθρακώματος (char), υγρό σε μικρές ποσότητες (έλαια) και αέριο [91, 92, 93, 98]. Η κατανομή αυτών των προϊόντων είναι συνάρτηση ορισμένων λειτουργικών παραμέτρων, όπως είναι η σύσταση του προς επεξεργασία υλικού (το είδος βιομάζας), οι συνθήκες θέρμανσης (ρυθμός θέρμανσης), η θερμοκρασία πυρόλυσης, η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και ο χρόνος αντίδρασης [97, 98, 99]. Οι παράμετροι αυτές μπορούν να βελτιστοποιηθούν για την αύξηση της παραγωγής των αερίων, των ελαίων ή του εξανθρακώματος, ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις, γεγονός που αποτελεί τον κύριο λόγο για την πρόσφατη αύξηση του ενδιαφέροντος για την πυρόλυση ως μια αποδεκτή μέθοδο διάθεσης αποβλήτων [93]. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει αισθητά το στερεό υπόλειμμα, ελαττώνει το υγρό κλάσμα και αυξάνει τα αέρια προϊόντα [97]. Πιο συγκεκριμένα, εάν σκοπός είναι η μεγιστοποίηση της απόδοσης του υγρού προϊόντος, η διεργασία θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, υψηλών ρυθμών θέρμανσης και μικρών χρόνων παραμονής αερίων. Για υψηλή απόδοση εξανθρακώματος, απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης. Τέλος, για υψηλή απόδοση αερίων προϊόντων, θα πρέπει να εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλοι χρόνοι παραμονής αερίων [95].

Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης έχει τη μορφή εξανθρακώματος (char), ένα στερεό ανθρακώδες υπόλειμμα, με υψηλό περιεχόμενο δεσμευμένου άνθρακα (>75%) [93, 98, 100]. Ανάλογα με τις συνθήκες της πυρόλυσης, καθορίζεται η χημική σύνθεση του στερεού προϊόντος, το οποίο περιέχει ανόργανα υλικά αποτεφρωμένα σε διάφορους βαθμούς (τέφρα), οργανικά στερεά που να μην έχουν μετατραπεί (αμετάβλητο υλικό βιομάζας) και ανθρακώδη υπολείμματα, παραγόμενα από την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών [95]. Επίσης, είναι δυνατόν να περιέχει και ορυκτά υλικά, που μπορεί να προϋπάρχουν στα υλικά τροφοδοσίας, καθώς και μια σημαντική ποσότητα συμπυκνωμένων υπο-προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους, παραγόμενα κατά την διεργασία της πυρόλυσης [94]. Το εξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως στερεό καύσιμο, για την παραγωγή ανθρακόπλινθων, είτε ως πρόδρομος για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, όταν έχει πορώδη δομή και ειδική επιφάνεια, κατάλληλη για τέτοιου είδους χρήση [93, 95, 98]. Ένας άλλος τρόπος αξιοποίησης του εξανθρακώματος, είναι η περεταίρω επεξεργασία του για την ανάκτηση υλικών [100]. Επίσης, θεωρείται ένα βελτιωτικό εδάφους με εξειδικευμένες και μοναδικές ιδιότητες, που το κάνουν να ξεχωρίζει μεταξύ των διαφόρων επιλογών αειφόρου διαχείρισης των εδαφών. Τα πλεονεκτήματα του εξανθρακώματος βασίζονται κυρίως σε δύο στοιχεία : την εξαιρετικά υψηλή τάση των θρεπτικών συστατικών προς αυτό, και την εξαιρετικά υψηλή ανθεκτικότητά του (αργή μικροβιακή αποσύνθεση και χημική οξείδωση). Αυτές οι δύο ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση μερικών από τα πιο σοβαρά και επείγοντα περιβαλλοντικά προβλήματα της εποχής, όπως είναι η υποβάθμιση του εδάφους και η επισιτιστική ανασφάλεια, η ρύπανση του νερού με χημικά αγροτικών δραστηριοτήτων και η κλιματική αλλαγή [93].

Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης είναι ένα ελαιώδες κλάσμα (βιο-έλαιο ή tar (πίσσα)), με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες [93, 98, 100]. Αποτελεί ένα περίπλοκο μίγμα νερού και οργανικών χημικών ουσιών, ιδιαίτερα οξυγονωμένο, με μεγάλο αριθμό μορίων μεγάλου μεγέθους, που περιλαμβάνουν σχεδόν όλα τα είδη οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων, όπως οι εστέρες, οι αιθέρες, οι αλδεΰδες, οι κετόνες (π.χ. ακετόνη), οι φαινόλες, τα καρβοξυλικά οξέα (π.χ. οξικό οξύ), τα ετεροκυκλικά παράγωγα, οι αλκοόλες (π.χ. μεθανόλη), καθώς και οι σύνθετοι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες [93, 95, 100]. Επίσης περιέχει ρητίνες, ενδιάμεσους υδατάνθρακες, αρωματικές ενώσεις, τα προϊόντα συμπύκνωσής του και άλλα παράγωγα [95]. Με περαιτέρω επεξεργασία το υγρό αυτό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνθετικό καύσιμο, καθώς το ενεργειακό περιεχόμενό του εκτιμάται γύρω στα 1.6MJ/kg, είτε να προστεθεί στο υλικό τροφοδοσίας των διυλιστηρίων πετρελαίου, αν και η διαχείριση και χρήση του παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα, εξαιτίας των χαρακτηριστικών του, όπως η υψηλή περιεκτικότητα νερού, η οποία είναι επιζήμια για την ανάφλεξη, η παρουσία διαβρωτικών οργανικών ενώσεων κλπ. [92, 98, 100]. Το προϊόν αυτό περιέχει επίσης πολλές χημικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την σύνθεση ευγενών χημικών ουσιών, συγκολλητικών, λιπασμάτων κ.α. [95, 98].

Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης περιλαμβάνουν αέρια μικρού μοριακού βάρους, κυρίως H_2, CO, CO_2 και CH_4, ανάλογα με τη σύσταση του επεξεργαζόμενου υλικού [93, 98, 100, 101]. Από ενεργειακής άποψης, το αέριο κλάσμα είναι το πιο ενδιαφέρον διότι μπορεί να καεί εύκολα, αφού αποτελείται από αέρια μεσαίας ενέργειας, με τιμή Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης αρκετά υψηλή (μεταξύ 12500 και 46000kJ/Nm^3), ώστε να χρησιμοποιηθεί για τις συνολικές απαιτήσεις ενέργειας μιας μονάδας πυρόλυσης αποβλήτων βιομάζας, καθώς και να αξιοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης, αεροστροβίλους και άλλες συσκευές [92, 98, 100]. Τα αέρια αυτά μπορούν επίσης να επεξεργαστούν σε μια δευτερεύουσα μονάδα θερμικής οξείδωσης [91]. Αν η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (~500°C), τότε στα αέρια προϊόντα υπάρχουν και αρωματικές ενώσεις και φαινόλες. Για το λόγο αυτό, τις περισσότερες φορές η πυρόλυση συνδυάζεται με τη διεργασία της αποτέφρωσης των παραγόμενων αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες [100].

Σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 100 έως 900°C, έχουμε την απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων και τη διάσπαση πολύπλοκων υδρογονανθράκων σε απλούστερες ενώσεις. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται και ανθρακοποίηση χαμηλής θερμότητας ή καταστρεπτική διύλιση, πραγματοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα και στόχος της είναι η παραγωγή εξανθρακώματος [100, 102]. Το εξανθράκωμα αυτό, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς, όπως καύσιμο, προσροφητικό υλικό και βελτιωτικό εδάφους. Παρόλα αυτά, η μεγαλύτερη ζήτηση εξανθρακώματος είναι για τη χρήση του ως εναλλακτικό καύσιμο. Αν και η ανθρακοποίηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία, μπορεί να αποσυνθέσει μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης του προς επεξεργασία υλικού. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, έχει αποδειχθεί ότι το εξανθράκωμα, όσον αφορά στο pH, έχει σημαντική ρυθμιστική ικανότητα, καθώς και υψηλή προσροφητική ικανότητα. Αυτό συνεπάγεται ότι η ανθρακοποίηση θα μπορούσε να έχει θετική επίδραση στην ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων [102].

Υπάρχουν διάφοροι τύποι μονάδων που χρησιμοποιούνται όταν οι ποσότητες των υλικών προς πυρόλυση είναι μεγάλες, συμπεριλαμβανομένων των περιστρεφόμενων κλιβάνων, των κλιβάνων περιστρεφόμενης εστίας, ή των κλιβάνων ρευστοποιημένης κλίνης. Οι μονάδες αυτές είναι παρόμοιες με τις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης, εκτός από το γεγονός ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με χαμηλότερη παροχή αέρα [91].

Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις κατηγορίες : Συμβατική Πυρόλυση, Ταχεία Πυρόλυση και Ακαριαία (Flash) Πυρόλυση. Στον Πίνακα 5 αναγράφονται τα εύρη τιμών των κύριων λειτουργικών παραμέτρων των διαφόρων κατηγοριών πυρόλυσης [92, 103].

Πίνακας 5 : Εύρη κύριων λειτουργικών παραμέτρων για διεργασίες πυρόλυσης [92]

	Συμβατική Πυρόλυση	*Ταχεία Πυρόλυση*	*Ακαριαία Πυρόλυση*
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	300 – 700	600 – 1000	800 – 1000*
Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)	0.1 – 1	10 – 200	≥ 1000
Χρόνος Παραμονής στερεών (s)	600 – 6000	0.5 – 5	< 0.5
Μέγεθος Σωματιδίων (mm)	5 – 50	< 1	Σκόνη

* Μέχρι και 2000 με ηλιακά καμίνια

Η συμβατική πυρόλυση συνίσταται στην αργή, αμετάκλητη θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας [95]. Είναι μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή εξανθρακώματος, το οποίο αποτελεί και το πιο ελκυστικό προϊόν της συμβατικής πυρόλυσης, καθώς και χημικών, όπως η μεθανόλη και το οξικό οξύ [92, 103]. Παραδοσιακά, έχει χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή κάρβουνου [95].

Η πυρόλυση βιομάζας, με μικρούς χρόνους παραμονής (ταχεία πυρόλυση, ακαριαία (flash) πυρόλυση), σε μέτριες θερμοκρασίες, γενικά έχει χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη υψηλής απόδοσης υγρών προϊόντων, δηλαδή έχει ως κύριο στόχο την μετατροπή της βιομάζας σε υγρό, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή εξανθρακώματος [92, 95, 103]. Πρακτικά, περίπου το 40 – 75% της βιομάζας (σε ξηρή βάση) μετατρέπεται σε έλαιο πυρόλυσης, ενώ περίπου το 10 – 20% της βιομάζας μετατρέπεται σε εξανθράκωμα. Η ταχεία πυρόλυση προσφέρει έναν ευέλικτο και ελκυστικό τρόπο μετατροπής της βιομάζας σε υγρό, το οποίο μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί, να μεταφερθεί και να διαχειριστεί, για την παραγωγή θερμότητας, ενέργειας και χημικών [103]. Η διεργασία αυτή χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και ταχεία ψύξη των υγρών προϊόντων, για τον τερματισμό της δευτεροβάθμιας μετατροπής τους [95]. Πέρα από την παραγωγή υγρών προϊόντων, η ταχεία πυρόλυση έχει μελετηθεί και ως προς την περίπτωση στην οποία ως κύριο προϊόν της, προκύπτει μεγάλη απόδοση αερίου μεσαίας ενέργειας, πλούσιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα [92]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ταχεία πυρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία είναι το πρώτο βήμα της αεριοποίησης σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης [99].

3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

3.1 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται ανάμεσα στους πιο σημαντικούς και επικίνδυνους ρύπους στα φυσικά και στα επεξεργασμένα ύδατα [2, 56]. Πράγματι, τα ιόντα βαρέων μετάλλων, αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας, εξαιτίας της κινητικότητάς τους στα οικοσυστήματα φυσικών υδάτων και της τοξικότητάς τους [2]. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO), μεταξύ των πολυάριθμων μετάλλων, που είναι εξαιρετικά τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, περιλαμβάνονται το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το αντιμόνιο (Sb), το μαγγάνιο (Mn) και το νικέλιο (Ni) [56, 104]. Η ρύπανση των υδάτινων πόρων, εξαιτίας της διάθεσης βαρέων μετάλλων σε αυτούς και γενικότερα η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, είναι αποτέλεσμα της γρήγορης βιομηχανοποίησης και τεχνολογικής ανάπτυξης. Γενικότερα, αποτελεί σημαντικό λόγο ανησυχίας, αφού, εξαιτίας της τοξικότητάς τους, μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα του νερού και έτσι να ενέχουν σημαντικούς κινδύνους προς το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία [2, 3, 14, 104 – 107].

Οι βιομηχανικές, στρατιωτικές και αγροτικές δραστηριότητες, καθώς και η διάθεση βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων, ευθύνονται για την πρόκληση σοβαρών ζημιών στο περιβάλλον και δυσμενών επιδράσεων στην υγεία των ανθρώπων, εξαιτίας των τοξικών βαρέων μετάλλων [3, 56, 108]. Τα βιομηχανικά απόβλητα, μάλιστα αποτελούν την μεγαλύτερη πηγή διαφόρων ειδών ρύπανσης από μέταλλα στα φυσικά νερά [2]. Οι κύριες βιομηχανίες στα υγρά απόβλητα των οποίων, ανιχνεύονται ποσότητες βαρέων μετάλλων, όπως το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, το ουράνιο, ο υδράργυρος και το χρώμιο, είναι: βιομηχανίες επιμετάλλωσης, δραστηριότητες εξόρυξης (ορυχεία), χυτήρια μετάλλων, αυτοκινητοβιομηχανίες, βιομηχανίες κατασκευής ψυγείων αυτοκινήτων, βιομηχανίες παραγωγής μπαταριών, βυρσοδεψεία, διυλιστήρια πετρελαίου, βιομηχανίες παραγωγής μπογιάς, φυτοφαρμάκων και βαφών, βαφεία, βιομηχανίες φωτογραφίας και εκτύπωσης, κλπ. [56, 105, 106, 109 – 112]. Επίσης, βαρέα μέταλλα είναι δυνατόν να ανιχνευθούν και σε χρησιμοποιημένα διαλυτικά, σε στραγγίσματα ΧΥΤΑ και σε ρυπασμένα υπόγεια ύδατα σε εγκαταλελειμμένες θέσεις διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων [105]. Όσον αφορά στις αγροτικές δραστηριότητες, βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται κατά τη χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και μυκητοκτόνων σπρέι [56, 112]. Η επεξεργασία όλων των παραπάνω υδατικών αποβλήτων που περιέχουν διαλυτά βαρέα μέταλλα, απαιτεί τη συγκέντρωση των μετάλλων σε μικρότερο όγκο, ακολουθούμενη από ανάκτηση ή ασφαλή διάθεση [105].

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στους φυσικούς υδάτινους πόρους, οι οποίες σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την κινητικότητα, την τοξικότητα και την βιοδιαθεσιμότητά τους, πιθανότατα ελέγχονται από αντιδράσεις προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων [113].

Τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται από άλλους τοξικούς ρύπους, αφού δεν είναι βιοαποδομήσιμα, δηλαδή δεν αποσυντίθενται σε ακίνδυνα τελικά προϊόντα, και ούτε μπορούν να καταστραφούν, αλλά τείνουν να αφομοιώνονται, να αποθηκεύονται και να συσσωρεύονται σε ζώντες ιστούς και οργανισμούς [2, 3, 105, 108, 110, 114]. Αυτή η σταθερότητα και ανθεκτικότητά τους, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσής τους στα μεγαλύτερα στάδια της τροφικής αλυσίδας [2, 3]. Μπορεί να έχουν τοξικές ή άλλες επιβλαβείς επιδράσεις, προκαλώντας διάφορες ασθένειες και διαταραχές σε ποικιλία ζώντων οργανισμών και κυρίως στον άνθρωπο, όταν οι συγκεντρώσεις τους στο νερό είναι υψηλές [2, 104, 106, 108, 110]. Επίσης, είναι τοξικά για την υδάτινη χλωρίδα και πανίδα, ακόμα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις [109, 114].

3.1.1 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον, σε διάφορες μορφές, απαντάται δε κυρίως σε στοιχειακή και σε μεταλλική μορφή [115]. Ο χαλκός σε μεταλλική μορφή έχει κοκκινωπό χρώμα και κυβική κρυσταλλική δομή. Έχει ατομικό αριθμό 29, μοριακό βάρος 63.546 g/mol και πυκνότητα 8.9g/cm^3 στους 20°C [115, 116]. Ο μεταλλικός χαλκός αντανακλά το κόκκινο και το πορτοκαλί φως και απορροφά άλλες συχνότητες στο ορατό φάσμα, εξαιτίας της δομής του [116]. Είναι ελατός, εύπλαστος και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, είναι πιο μαλακός από τον σίδηρο, αλλά σκληρότερος από τον ψευδάργυρο και έχει χαμηλή χημική αντιδραστικότητα [115, 116]. Η μεταλλική μορφή του χαλκού είναι επίσης πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά υπόκειται σε αργές αντιδράσεις στον υγρό αέρα για την παραγωγή υδροξυ-ανθρακικών ή υδροξυ-θειικών μορφών, σχηματίζοντας μία πράσινη επιφάνεια. Σαν ορυκτό, ο χαλκός απαντάται με την μορφή του κυπρίτη (Cu_2O) και του μαλαχίτη ($Cu_2CO_3(OH)_2$). Οι κυριότερες ενώσεις του χαλκού είναι τα θειούχα, τα οξείδια του χαλκού και τα ανθρακικά [115]. Η διαλυτότητα του χαλκού, επομένως και τα είδη, οι συγκεντρώσεις και οι ενώσεις του στο νερό, επηρεάζονται τόσο από το pH όσο και από την αλκαλικότητα. Συγκεκριμένα σε χαμηλά pH, ο χαλκός παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα [113, 115].

Στην φύση ο χαλκός απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις, Cu^0, Cu^+, Cu^{2+} και Cu^{3+}. Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής χαλκός και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στην δισθενή μορφή στο νερό. Επίσης, μπορεί να υπάρξει σε υδατικό διάλυμα, μόνο σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις και τα μόνα σύμπλοκά του που είναι σταθερά στο νερό είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτα, όπως ο χλωριούχος και ο κυανιούχος χαλκός. Τα ιόντα δισθενούς χαλκού στο νερό, περιστοιχίζονται από έξι μόρια νερού. Σε αυτή τη μορφή, ο χαλκός δημιουργεί σύμπλοκα με χλωριόντα, θειικά ιόντα και νιτρικά ιόντα, για τον σχηματισμό αλάτων, ιδιαίτερα διαλυτών στο νερό. Κάποια άλλα άλατα του χαλκού, όπως τα ανθρακικά, υδροξείδια και οξείδια, δεν είναι άμεσα διαλυτά στο νερό.

Έχει παρατηρηθεί, ότι στους οργανισμούς που τον λαμβάνουν, ο χαλκός βιοσυσσωρεύεται με έναν παράγοντα βιοσυσσώρευσης 100 – 26000 για διάφορους υδρόβιους οργανισμούς. Παρόλα αυτά, οι ολικές συγκεντρώσεις στο σώμα των οργανισμών, μειώνονται μετά την μετάβαση σε ανώτερο τροφικό επίπεδο, λόγω του ότι η βιοσυσσώρευση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα όργανα, καθώς και λόγω της ικανότητας ρύθμισης μέσω του μεταβολισμού, στους ανώτερους οργανισμούς [115].

Εφαρμογές – Χρήσεις Χαλκού

Ο χαλκός βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία και στον αγροτικό τομέα, εξαιτίας των πολυάριθμων ιδιοτήτων του, οι οποίες περιλαμβάνουν: υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καλή αντοχή στη διάβρωση, ελαστικότητα, ευκολία στην κατασκευή, στην επεξεργασία (ελατός και εύπλαστος) και στην εγκατάσταση, ελκυστική εμφάνιση, εύκολη διαθεσιμότητα και υψηλή ανακυκλωσιμότητα [115 – 118].

Στην βιομηχανία χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, αφού μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα και να εισαχθεί σε λεπτά σύρματα, και γενικότερα για ηλεκτρικό εξοπλισμό (περίπου 65%) [115, 116]. Χρησιμοποιείται επίσης στις κατασκευές, όπως στέγες, χάλκινες οροφές, σωληνώσεις και υδραυλικά (βαλβίδες και εξαρτήματα), για βιομηχανικό εξοπλισμό, όπως οι εναλλάκτες θερμότητας, στον κλιματισμό, στην ηλεκτρική γραφή, στις επιμεταλλώσεις και στην παραγωγή κραμάτων [115 – 118]. Τα κύρια κράματα χαλκού είναι ο μπρούντζος, ο ορείχαλκος (κράμα χαλκού-ψευδαργύρου), το κράμα χαλκού-κασσιτέρου-ψευδαργύρου, το οποίο ήταν αρκετά δυνατό για την κατασκευή όπλων και κανονιών, και ο συνδυασμός χαλκού και νικελίου, το οποίο ήταν το προτιμώμενο μέταλλο για νομίσματα μικρής ονομαστικής αξίας. Ο χαλκός βρίσκει εφαρμογή και στην παρασκευή χημικών καταλυτών, αντιδιαβρωτικών χρωμάτων, χάλκινων σκευών και μυκητοκτόνων [115, 116, 118].

Στην γεωργία, οι ενώσεις του χαλκού, και συγκεκριμένα ο θειικός χαλκός και τα οξείδια του χαλκού, χρησιμοποιούνται σαν μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και σαν διατροφική ενίσχυση στις ζωοτροφές και σε λιπάσματα. Τα μυκητοκτόνα που έχουν ως βάση τον χαλκό, χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση του φυλλώματος, των σπόρων, του ξύλου και του δέρματος των φυτών, κυρίως για την προστασία τους από μυκητιάσεις, μούχλα και σκωρίαση. Μία από τις συνηθέστερες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της μούχλας και των μυκητιάσεων, είναι ο βοργούνδιος πολτός με τον οποίον ψεκάζονται τα αμπέλια, και ο οποίος περιέχει 0.05 – 2% θειικό χαλκό. Γενικότερα, ο χαλκός σαν φυτοπροστατευτικό, ανήκει στην κατηγορία των προστατευτικών μυκητοκτόνων [115].

Χαλκός στο Περιβάλλον

Ο χαλκός είναι ένα πολύ κοινό υλικό που δημιουργείται φυσικά στο περιβάλλον και τόσο το ίδιο, όσο και οι ενώσεις του, διασπείρονται μέσω φυσικών φαινομένων, με αποτέλεσμα να βρίσκονται συχνά και στα επιφανειακά ύδατα [116, 119].

Η παγκόσμια παραγωγή χαλκού φτάνει τα 12 εκατ. τόνους το χρόνο, εκ των οποίων περίπου 2 εκατ. τόνοι ανακτώνται μέσω της ανακύκλωσης. Τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα είναι περίπου 300 εκατ. τόνοι, τα οποία αναμένεται να διαρκέσουν μόνο για άλλα 25 χρόνια. Ο χαλκός εξορύσσεται κυρίως στην Χιλή, στην Ινδονησία, στις Η.Π.Α. και στον Καναδά, που παράγουν περίπου το 80% της παγκόσμιας ποσότητας χαλκού [116].

Η αύξηση των τελευταίων δεκαετιών της παγκόσμιας παραγωγής χαλκού, είχε ως αποτέλεσμα να καταλήγουν στο περιβάλλον όλο και περισσότερες ποσότητες χαλκού. Η απελευθέρωση του χαλκού στο περιβάλλον οφείλεται τόσο σε φυσικές πηγές, όσο και σε ανθρώπινες δραστηριότητες.

Στις φυσικές πηγές χαλκού στο περιβάλλον περιλαμβάνονται: η αερόφερτη σκόνη, η αποσυντιθέμενη βλάστηση, οι πυρκαγιές των δασών, ο αφρός της θάλασσας, η αποσάθρωση θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών σε οξειδωτικές καταστάσεις και οι φυσικές αποθήκες χαλκού. Παρόλα αυτά, πολύ μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές, με έναν από τους λόγους να είναι, ότι τα χαλκούχα ορυκτά τείνουν να είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που συνεισφέρουν στην απελευθέρωση χαλκού, περιλαμβάνουν τόσο βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες, όσο και την απόθεση διαφόρων ειδών αποβλήτων. Σύμφωνα με βιβλιογραφία οι ανθρωπογενείς εισροές χαλκού στα υδάτινα συστήματα αντιπροσωπεύουν το 33 – 60% της συνολικής εισροής χαλκού στο περιβάλλον [115, 116].

Οι πιθανές πηγές χαλκού στους υδάτινους όγκους, όσον αφορά στις βιομηχανικές δραστηριότητες, είναι οι διεργασίες καθαρισμού μετάλλων, επιμετάλλωσης και ηλεκτρο-επιμετάλλωσης, τα διυλιστήρια, οι βιομηχανίες χαρτιού και χαρτοπολτού, ξυλείας, πολτού και συντηρητικών ξύλου, οι βιομηχανίες λιπασμάτων, βαφών και χρωστικών ουσιών, οι βιομηχανίες μηχανικής κατεργασίας χαλκούχων καλωδίων, κλπ. Επίσης, οι εξορύξεις και η επεξεργασία χαλκού σε χυτήρια, καθώς και η παραγωγή μετάλλων (π.χ. ορείχαλκου), παράγουν απόβλητα και όξινες αποχετεύσεις που περιέχουν σημαντικές ποσότητες διαλυμένου χαλκού [57, 111, 113, 115 – 117, 119 – 122]. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί, ότι σε μερικές περιπτώσεις, η διάθεση υγρών αποβλήτων που περιέχουν χαλκό, οδηγεί στον σχηματισμό λάσπης, η οποία είναι επίσης ρυπασμένη με χαλκό, και καταλήγει να αποτίθεται στις όχθες ποταμών. Επίσης, απελευθέρωση χαλκού μπορεί να λάβει χώρα και μέσω ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, από βιομηχανικές πηγές [115, 116].

Όσον αφορά στις αγροτικές δραστηριότητες, ο χαλκός αποτελεί ιχνοστοιχείο στην γεωργία και ως εκ τούτου, μπορεί είτε αυτό να συσσωρευτεί σε επιφανειακά νερά, είτε να λάβει χώρα ρύπανση του υπογείου νερού μέσω απορροής, από γεωργική χρήση χημικών που έχουν ως βάση τον χαλκό, όπως μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα [111, 115, 121].

Όσον αφορά στην διάθεση αποβλήτων, απελευθέρωση χαλκού μπορεί να λάβει χώρα κυρίως σε ΧΥΤΑ και χώρους διάθεσης αποβλήτων, καθώς και εξαιτίας της απόρριψης ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων [115, 116].

Κάποιες άλλες ανθρωπογενείς πηγές χαλκού είναι : η διάβρωση σωληνώσεων από ορείχαλκο και χαλκό, η χρήση χαλκούχων ουσιών σε φάρμακα για την καταπολέμηση των αλγών σε υδάτινα συστήματα (αλγιοκτόνα), καθώς και η μεταφορά του με αστικά και όμβρια ύδατα [57, 115, 119]. Ακόμα σωματίδια χαλκού απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, κυρίως κατά την καύση ορυκτών καυσίμων. Ο χαλκός παραμένει στην ατμόσφαιρα για αρκετό χρονικό διάστημα, πριν κατακρημνιστεί με τη βροχή και τότε, καταλήγει κυρίως στο έδαφος, με αποτέλεσμα το τελευταίο πιθανόν να περιέχει μεγάλες ποσότητες χαλκού. Όσον αφορά στις ενώσεις χαλκού, οι περισσότερες καθιζάνουν και δεσμεύονται είτε με ιζήματα του νερού, είτε με σωματίδια του εδάφους. Οι διαλυτές ενώσεις χαλκού αποτελούν την σημαντικότερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Συνήθως, οι υδατο-διαλυτές ενώσεις χαλκού εξαπλώνονται στο περιβάλλον μετά από απελευθέρωσή τους μέσω της εφαρμογής τους στην γεωργία [116].

Δεδομένου ότι ο χαλκός είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό, υπάρχουν πολλές πραγματικές ή δυνητικές πηγές ρύπανσης από χαλκό, όσον αφορά στην πιθανή άμεση πρόσληψή του από τον άνθρωπο. Ο χαλκός μπορεί να ευρεθεί ως ρύπος στα τρόφιμα, ειδικά στα οστρακοειδή, στο συκώτι, στα μανιτάρια, στα καρύδια και στη σοκολάτα. Εν ολίγοις, οποιαδήποτε διεργασία ή δοχείο που περιλαμβάνει την χρήση χαλκούχων υλικών, θα μπορούσε να ρυπάνει τα εκάστοτε προϊόντα, όπως τρόφιμα, νερό ή ροφήματα [104, 123].

Επίδραση Χαλκού στην Υγεία

Ο χαλκός είναι γνωστός ως ένα από τα πιο τοξικά για τους ζώντες οργανισμούς βαρέα μέταλλα και είναι από τα περισσότερο διαδεδομένα, αφού μπορεί να ευρεθεί σε πολλά είδη τροφίμων, στο πόσιμο νερό και στον αέρα. Εξαιτίας αυτού ο άνθρωπος απορροφά σημαντικές ποσότητες χαλκού κάθε μέρα με την τροφή, την πόση και την αναπνοή [57, 116].

Η απορρόφηση του χαλκού είναι απαραίτητη, διότι ο χαλκός είναι ένα ουσιώδες και απαραίτητο ιχνοστοιχείο, βασικό τόσο για την ανθρώπινη ζωή και υγεία, όσο και για άλλες μορφές ζωής, δηλαδή τα φυτά και τα ζώα (κυρίως θηλαστικά) [104, 115 – 117, 123]. Συγκεκριμένα στον άνθρωπο, για την ομαλή λειτουργία του μεταβολισμού, απαιτείται η πρόσληψη 2mg χαλκού την ημέρα. Ως ιχνοστοιχείο, ο χαλκός χρησιμοποιείται σε πολλές ενζυματικές αντιδράσεις και είναι απαραίτητος για τον μεταβολισμό του σιδήρου, αφού για την μεταφορά του τελευταίου απαιτείται φεροξειδάση (ceruloplasmin). Έλλειψη χαλκού (λήψη λιγότερη από 2mg/day), μπορεί να προκαλέσει αναιμία, λόγω αδυναμίας σύνθεσης αιμοσφαιρίων στον απαιτούμενο ρυθμό, ουδετεροπενία και απομετάλλωση των οστών, σε υποσιτισμένα παιδιά. Οι ενήλικες είναι περισσότερο ανθεκτικοί από τα παιδιά, στα συμπτώματα της έλλειψης χαλκού. Ο χαλκός είναι απαραίτητος και για άλλα ενζυμικά συστήματα, τα οποία είναι υπεύθυνα για την σωστή λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος, του καρδιοαγγειακού συστήματος και του εγκεφάλου, καθώς και για τη σύνθεση αιμοσφαιρίνης και φωσφολιπιδίων κ.α.. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, προτείνεται ημερήσια λήψη χαλκού σε ποσότητα 30μg/kg σώματος για ενήλικες ή 80μg/kg σώματος για βρέφη [115, 118].

Όπως όλα τα βαρέα μέταλλα όμως, ο χαλκός είναι και δυνητικά τοξικός. Πράγματι, μαζί με το αρσενικό και τον υδράργυρο, αναγνωρίζεται ως ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα για τους ζωντανούς οργανισμούς, η τοξικότερη ουσία για τα θηλαστικά, και είναι ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα ρυπογόνα βαρέα μέταλλα του περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, η τοξικότητα του χαλκού εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως η αλκαλικότητα, το pH, η σκληρότητα και οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο νερό [104, 111, 117, 120]. Έτσι, παρά το γεγονός ότι ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να χειριστεί αναλογικά μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού, υπερβολικά μεγάλες ποσότητες χαλκού μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα υγείας [116].

Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις του Χαλκού

Όταν ο χαλκός καταλήγει στο έδαφος συνδέεται ισχυρά με την οργανική ύλη και τα ανόργανα συστατικά. Ως αποτέλεσμα, δεν ταξιδεύει πολύ μακριά μετά την απελευθέρωσή του και σχεδόν ποτέ δεν φτάνει στα υπόγεια ύδατα. Στα επιφανειακά ύδατα, ο χαλκός μπορεί να διανύσει μεγάλες αποστάσεις, είτε σε σωματίδια ιλύος ή με τη μορφή ελεύθερων ιόντων.

Ο χαλκός δεν διασπάται στο περιβάλλον και εξαιτίας αυτού μπορεί να συσσωρευτεί στα φυτά και τα ζώα, όταν καταλήγει στα εδάφη. Σε εδάφη πλούσια με χαλκό, μόνο περιορισμένος αριθμός φυτών έχει πιθανότητα επιβίωσης. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο δεν υπάρχει μεγάλη ποικιλία φυτών στις περιοχές κοντά σε εργοστάσια διάθεσης χαλκού. Εξαιτίας των επιπτώσεων στα φυτά, ο χαλκός μπορεί να επηρεάσει σοβαρά τις διαδικασίες για ορισμένες καλλιέργειες, ανάλογα με την οξύτητα του εδάφους και την παρουσία οργανικής ύλης. Παρά τα ανωτέρω, λιπάσματα που περιέχουν χαλκό εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται.

Ο χαλκός μπορεί να διακόψει τη δραστηριότητα στο έδαφος, καθώς επηρεάζει αρνητικά τη δράση των μικροοργανισμών και των γαιοσκωλήκων. Η αποσύνθεση των οργανικών ουσιών μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά, εξαιτίας του γεγονότος αυτού [116].

Όταν τα εδάφη των γεωργικών εκτάσεων ρυπαίνονται με χαλκό, τα ζώα απορροφούν συγκεντρώσεις που είναι επιβλαβείς για την υγεία τους. Κυρίως τα πρόβατα αντιμετωπίζουν μεγάλο πρόβλημα εξαιτίας της δηλητηρίασης από χαλκό, επειδή οι επιδράσεις του χαλκού εκδηλώνονται σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις. Γενικότερα στα θηλαστικά, η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλά επίπεδα χαλκού στην τροφή, μπορεί να προκαλέσει εκφυλισμό του ήπατος, των νεφρών, του εγκεφάλου, καθώς επίσης και αναιμία και μειωμένους ρυθμούς επιβίωσης [115, 116].

Όσον αφορά στην θαλάσσια ζωή (π.χ. ψάρια, υδρόβια φυτά), ο χαλκός είναι το περισσότερο τοξικό μέταλλο, μετά τον υδράργυρο και τον άργυρο. Λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας κάποιων ειδών της υδρόβιας ζωής στον χαλκό, τα όρια συγκέντρωσης του ελεύθερου χαλκού, ώστε να μην υπάρχει πρόβλημα βιωσιμότητας για τους οργανισμούς αυτούς, είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Για πολλά είδη, συγκεντρώσεις της τάξης των 1 – 2 μg/L, έχει διαπιστωθεί ότι έχουν αρνητικές επιπτώσεις [115, 120]. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα κριτήρια ποιότητας νερού της EPA.

Πίνακας 6 : Κριτήρια ποιότητας νερού της EPA [124]

Γλυκό Νερό (υδρόβια ζωή)		Θαλασσινό Νερό (υδρόβια ζωή)	
CMC* (οξεία) (μg/L)	CCC** (χρόνια) (μg/L)	CMC (οξεία) (μg/L)	CCC (χρόνια) (μg/L)
2.337	1.452	4.8	3.1

*Criteria Maximum Concentration , **Criterion Continuous Concentration

Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι κάποια άλατα του χαλκού είναι άμεσα τοξικά σε υδρόβια φυτά, μεσοσπόνδυλα και ψάρια. Για μακροχρόνια έκθεση, ο χαλκός επηρεάζει την συμπεριφορά, ανάπτυξη και αναπαραγωγή υδρόβιων οργανισμών. Ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις (1μg/L), βρέθηκε ότι αναστέλλουν την ανάπτυξη κάποιων φυτών. Περιεκτικότητα χαλκού σε ιζήματα, μπορεί να είναι άμεσα ή μακροπρόθεσμα τοξική σε οργανισμούς που ζουν σε αυτά [115].

3.1.2 Μέθοδοι Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων

Εξαιτίας των προαναφερόμενων αρνητικών τους επιδράσεων, τόσο στον άνθρωπο, όσο και στο περιβάλλον, τα βαρέα μέταλλα και στην συγκεκριμένη περίπτωση ο χαλκός, πρέπει να απομακρύνονται από τα απόβλητα πριν την απόρριψή τους [58, 106, 111]. Γι’ αυτόν τον σκοπό, οι έρευνες σχετικά με την ανάπτυξη νέων τεχνικών και τεχνολογιών, για την απομάκρυνση και ανάκτηση αυτών των μεταλλικών ειδών από τα υγρά απόβλητα, αυξάνονται όλο και περισσότερο [107].

Πολυάριθμες τεχνικές είναι ήδη διαθέσιμες για διεργασίες καθαρισμού του νερού και ανάκτησης μετάλλων, σε υγρά απόβλητα. Πολλές από αυτές είναι καθιερωμένες μέθοδοι, ενώ άλλες είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Συχνά, μόνο κάποιος συνδυασμός διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας, μπορεί να παρέχει την επιθυμητή ποιότητα λυμάτων [104].

Οι κύριες συμβατικές, φυσικοχημικές μέθοδοι και τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν : εξουδετέρωση, χημική κατακρήμνιση (π.χ. με άσβεστο), στερεοποίηση, συμπύκνωση/κροκίδωση, συμπλοκοποίηση/δέσμευση, ιοντανταλλαγή, προσρόφηση σε ορυκτά και σε ενεργό άνθρακα, διεργασίες μεμβρανών (φίλτρανση/διαχωρισμός με μεμβράνες), ηλεκτρολυτικές μεθόδους (π.χ. ηλεκτρολυτική ανάλυση), ηλεκτροεναπόθεση, διήθηση, ηλεκτροχημική επεξεργασία, αντίστροφη όσμωση, ηλεκτροδιάλυση, καθώς και χημική οξείδωση και μείωση. Σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να εφαρμοστούν και βιολογικές διεργασίες [2, 3, 14, 57, 58, 97, 106 – 108, 110, 112, 120, 125, 126, 129].

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων, περιλαμβάνοντας τα ιόντα χαλκού, είναι η κατακρήμνιση, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα, μπορούν να κατακρημνιστούν ως αδιάλυτα υδροξείδια σε αλκαλικά pH, ή μερικές φορές ως σουλφίδια. Ένα μεγάλο πρόβλημα με αυτού του είδους την επεξεργασία είναι η διάθεση των κατακρημνισμένων αποβλήτων (π.χ. υδροξειδίου του χαλκού). Επιπλέον, από μόνη της η κατακρήμνιση δεν μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα ρύπου, αρκετά ώστε να φτάσει τα ισχύοντα πρότυπα ποιότητας νερού.

Η επεξεργασία με ιοντανταλλαγή είναι η δεύτερη περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την απομάκρυνση μετάλλων. Δεν παρουσιάζει πρόβλημα διάθεσης ιλύος και έχει το πλεονέκτημα της ανάκτησης μετάλλων. Μπορεί να μειώσει την συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου σε πολύ χαμηλό επίπεδο. Παρόλα αυτά, η επεξεργασία με ιοντανταλλαγή δεν φαίνεται να είναι εφαρμόσιμη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από άποψη κόστους [105, 117, 119].

Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω μεθόδων δεν είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, αφού εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες. Ένας από αυτούς οφείλεται σε περιορισμούς στο εύρος του pH, ενώ ο κυριότερος είναι η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα επεξεργαζόμενα απόβλητα [58]. Πράγματι, οι προαναφερόμενες συμβατικές μέθοδοι και τεχνολογίες είναι κατάλληλες, για επεξεργασία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων [2, 14]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις όμως, μικρότερες από 100mg/L, αυτές οι τεχνικές είναι συχνά μη αποτελεσματικές και η εφαρμογή τους απαιτεί εξαιρετικά υψηλές οικονομικές συνεισφορές, λόγω του υψηλού κόστους υλικών και λειτουργίας, με αποτέλεσμα να μην είναι οικονομικά αποδοτικές. Μια από τις μεθόδους που αποδεικνύονται περισσότερο αποτελεσματικές σε μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων είναι η προσρόφηση, της οποίας γίνεται αναλυτική περιγραφή στη συνέχεια [2, 14, 57, 58, 127].

3.2 Προσρόφηση

3.2.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στην φυσική συσσώρευση μορίων ή σωματιδίων μιας ουσίας, στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, όπως στερεή και υγρή, ή στερεή και αέρια. Με άλλα λόγια, η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας, κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται π.χ. στην υγρή φάση, μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η **προσροφούμενη ουσία**, είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή φάση και συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια, και το **προσροφητικό μέσο ή προσροφητής**, είναι η στερεή, υγρή ή αέρια φάση πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, δηλαδή συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία [97, 127, 128]. Συνιστάται, ο προσροφητής να είναι διαθέσιμος σε μεγάλες ποσότητες, να έχει μηδενικό ή ελάχιστο κόστος και να μπορεί να αναγεννάται εύκολα. Κατά συνέπεια, είναι πάντα σημαντικό, να διερευνώνται και να δοκιμάζονται οι προσροφητές, όσον αφορά στις ιδιότητες της επιφάνειάς τους. Η προσρόφηση αποτελεί αντιστρεπτό φαινόμενο [2, 97, 107].

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα διακριτά στάδια [128] :

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

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μακροπόρων και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων, και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο. Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν [128] :

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή Van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Η προσρόφηση είναι δυνατόν να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τις ελκτικές δυνάμεις που ευθύνονται κάθε φορά για την πραγματοποίησή της [107, 127, 129] :

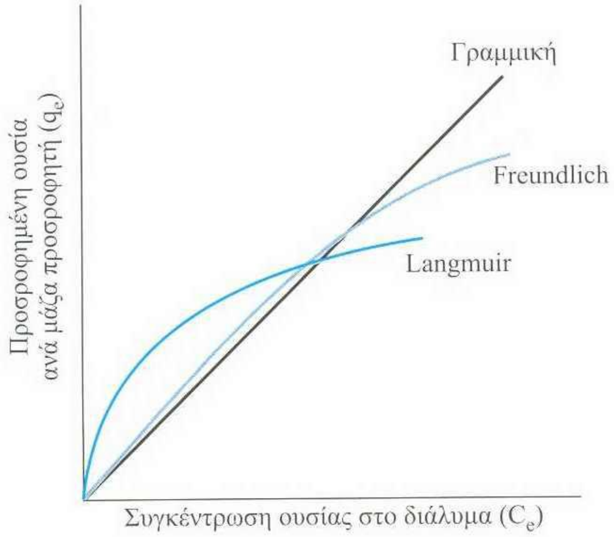
- Προσρόφηση Ανταλλαγής: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Φυσική Προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ασθενών φυσικών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Χημική Προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού [61].

3.2.2 Ισορροπία Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία [97]. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος [57, 130]. Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, πιο σημαντικές από τις οποίες είναι :

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

Στο Διάγραμμα 3 φαίνεται η γραφική απεικόνιση αυτών των ισόθερμων.



Διάγραμμα 3 : Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir [129]

Γραμμική Ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής :

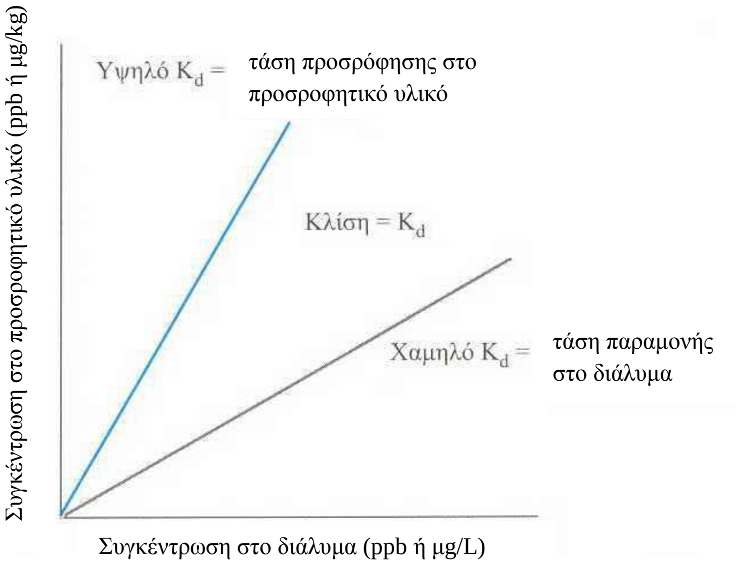
$$q_e = K_d \cdot C_e$$

όπου : q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Έτσι, μια γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d. Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d, υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα (Διάγραμμα 4) [97].



Διάγραμμα 4 : Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d [129]

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

$$K_{OC} = \left(\frac{\vartheta K_d}{\vartheta f_{OC}}\right)$$

Σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα γραμμική προσρόφηση ισχύει :

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}}$$

όπου, K_{OC} = ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L^3/M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]

f_{OC} = η περιεκτικότητα του προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα [% κ.β.] [97]

<u>Ισόθερμη Freundlich</u>

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος [97]. Είναι μια εκθετική εξίσωση και ως εκ τούτου βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση, μπορεί να λάβει χώρα «άπειρη» προσρόφηση. Η εξίσωση εφαρμόζεται ευρέως σε ετερογενή συστήματα, καθώς επίσης και σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων [109, 125].

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

όπου : q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

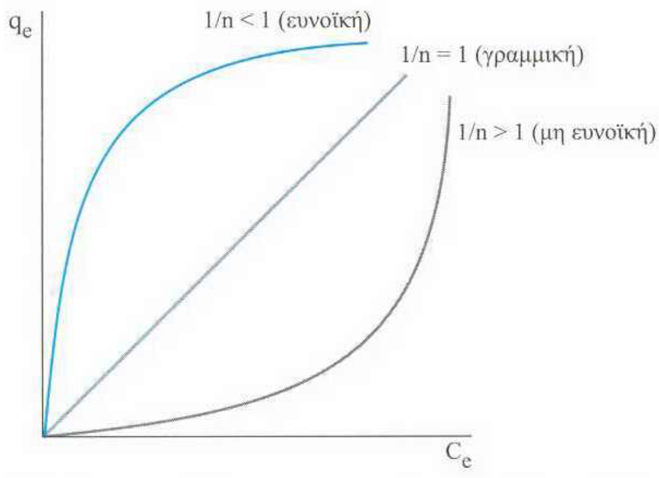
C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί, (προσροφητική ικανότητα)[$(M/M)(M/L^3)^{-1/n}$]

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

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (Διάγραμμα 5) :

- αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (σε αυτήν την περίπτωση το K ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Διάγραμμα 5 : Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο 1/n [129]

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich προκύπτει με λογαρίθμηση της εξίσωσης :

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

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση [97].

<u>Ισόθερμη Langmuir</u>

Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις [105, 125, 129, 130, 131]:

- οι ουσίες προσροφώνται σε έναν σταθερό αριθμό σαφώς καθορισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή
- η προσρόφηση περιορίζεται σε ένα μόνο επίπεδο ή στοιβάδα (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας)
- η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του
- όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε όλες τις θέσεις είναι ίδια και ανεξάρτητη από την παρουσία προσροφημένων ουσιών σε γειτονικές θέσεις (επιφανειακή κάλυψη)
- δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων
- η θερμότητα προσρόφησης (ΔΗ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι η ακόλουθη [97, 125] :

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

όπου : q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που εκφράζει την μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ουσίας [M/M]

b = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή [L^3/ M]

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατόν να γίνει γραμμική με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εξής εξίσωση:

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

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $1/Q$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1/b \cdot Q$ είναι η τεταγμένη της ευθείας [97].

Τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμης Langmuir μπορούν να εκφραστούν σε όρους ενός αδιάστατου συντελεστή διαχωρισμού (παράμετρος ισορροπίας) R_L, που ορίζεται ως [57, 112]:

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

Σύμφωνα με την τιμή του R_L, καθορίζεται το σχήμα της ισόθερμης και προβλέπεται εάν ένα σύστημα προσρόφησης είναι ευνοϊκό ή μη ευνοϊκό (Πίνακας 7) [57, 112].

Πίνακας 7 : Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Langmuir με βάση την παράμετρο R_L [57]

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

3.2.3 Κινητική Προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή [130]. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή με το χρόνο [125, 130]. Η αργή κινητική, είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητή [130].

Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του προσροφητή, το μέγεθος των πόρων του προσροφητή, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει μία κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωρά αργά [130].

Για την εξέταση του βήματος που δυνητικά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης, χρησιμοποιούνται αρκετά κινητικά μοντέλα, όπως το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης [112, 125].

<u>**Μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης**</u>

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren, συνήθως εκφράζεται ως εξής :

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

όπου : q_e και q_t = οι ποσότητες μετάλλου που έχουν προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t, αντίστοιχα [M/M]

k_1 = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης [T^{-1}] [125]

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες $q_t = 0$ για $t = 0$ και $q_t = q_t$ για $t = t$, η εξίσωση γίνεται :

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

και μετά από λογαρίθμηση προκύπτει :

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

Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης

Η εξίσωση του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής :

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

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες η εξίσωση γίνεται :

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

ή αλλιώς :

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

όπου : k_2 = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας [M/(M·T)]

$k_2{q_e}^2$ = ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης [M/(M·T)] [125]

Συνήθως, η εφαρμοσιμότητα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή [3, 109].

Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης

Ο μηχανισμός προσρόφησης μιας ουσίας, σε ένα προσροφητικό υλικό, αποτελείται από 3 κυρίως στάδια: διάχυση μέσω της διεπιφάνειας, διάχυση μέσω των πόρων και διασωματιδιακή διάχυση, με το πιο αργό στάδιο να ελέγχει την διεργασία. Γενικά, σε διεργασίες διαλείποντος έργου, τα ρυθμιστικά στάδια είναι συνήθως η διάχυση μέσω των πόρων και η διασωματιδιακή διάχυση, ενώ σε διεργασίες συνεχούς ροής, το ρυθμιστικό στάδιο είναι πιθανότερο να είναι η διάχυση στην διεπιφάνεια.

Η πιθανότητα επηρεασμού της προσρόφησης από την αντίσταση της διασωματιδιακής διάχυσης, εξετάζεται με τη χρήση του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης :

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

Όπου k_{id}, είναι η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης και C, είναι μια σταθερά. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η σχέση μεταξύ $t^{1/2}$ και q_t, φανερώνει την ύπαρξη ενός ή περισσότερων ρυθμιστικών σταδίων στην προσρόφηση. Η απόκλιση των ευθειών από τα πειραματικά σημεία ή ο σχηματισμός περισσότερων ευθειών υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορών στον ρυθμό της προσρόφησης στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας, καθώς επίσης και ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ρυθμιστικό στάδιο [112, 113].

3.2.4 Εφαρμογές Προσρόφησης – Είδη Προσροφητών

3.2.4.1 Εφαρμογές

Οι κύριες εφαρμογές της προσρόφησης είναι [130] :

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

Όσον αφορά στην απομάκρυνση τοξικών ουσιών και συγκεκριμένα βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα, η προσρόφηση σε στερεή φάση είναι μια διεργασία, που αποδεικνύεται αποτελεσματική, ιδιαίτερα όταν τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα υγρά απόβλητα [2, 105, 106, 111]. Πράγματι, έχει εξελιχθεί ως μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες και προτιμώμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων, τα οποία δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλες μεθόδους [109, 126]. Μερικά πλεονεκτήματα της προσρόφησης είναι: η υψηλή αποδοτικότητα, η λειτουργική ευκολία, η απλότητα σχεδιασμού, η διαθεσιμότητα διαφορετικών προσροφητών και η οικονομική αποδοτικότητα [110, 126, 127].

3.2.4.2 Είδη Προσροφητών

<u>Εμπορικοί Προσροφητές</u>

Για τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων έχουν μελετηθεί εκτενώς πολλά υλικά ως προσροφητές. Μερικοί από τους συνηθέστερους και σημαντικότερους προσροφητές του εμπορίου είναι : silica gel, ενεργοποιημένη αλούμινα, ζεόλιθοι και ενεργός άνθρακας [104, 127]. Έχουν μελετηθεί επίσης και άλλα λιγότερο συνηθισμένα υλικά, όπως διάφορα οξείδια μετάλλων και ρητίνες ιοντανταλλαγής, τα οποία έχουν βρεθεί αποτελεσματικά, π.χ. στην μείωση των ιόντων μετάλλου από διαλύματα [104, 105, 108].

- **Silica Gel**

Το silica gel ταξινομείται σε τρεις κατηγορίες : κανονικής, μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας gels. Το silica gel κανονικής πυκνότητας παρασκευάζεται σε όξινο μέσο και εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ. 750m^2/g). Τα μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας silica gel έχουν μικρή ειδική επιφάνεια (300-350 και 100-200m^2/g, αντίστοιχα). Το συγκεκριμένο υλικό θεωρείται ένας καλός προσροφητής και χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες. Τροποποιημένες μορφές του υλικού αυτού, έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση ποικιλίας ρύπων [127].

- **Ενεργοποιημένη Αλούμινα**

Η ενεργοποιημένη αλούμινα περιλαμβάνει μια σειρά μερικώς υδροξυλιομένων και όχι σε ισορροπία, οξειδίων αργιλίου, Al_2O_3. Γενικά, καθώς ένας ένυδρος πρόδρομος αλούμινας θερμαίνεται, οι υδροξυλομάδες απομακρύνονται, αφήνοντας μια πορώδη δομή ενεργοποιημένης αλούμινας. Χρησιμοποιείται επίσης για την αφαίρεση νερού από οργανικά υγρά, συμπεριλαμβανομένων της βενζίνης, της κηροζίνης, των ελαίων, των αρωματικών υδρογονανθράκων και πολλών χλωριωμένων υδρογονανθράκων, έχοντας μια ειδική επιφάνεια να κυμαίνεται από 200 έως $300 m^2/g$ [127].

- **Ζεόλιθοι**

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά με λόγο Si/Al μεταξύ 1 και απείρου. Υπάρχουν 40 φυσικοί και πάνω από 100 συνθετικοί ζεόλιθοι. Θεωρούνται επίσης εκλεκτικοί προσροφητές. Τα υλικά που έχουν ως βάση ζεόλιθους, είναι εξαιρετικά ευπροσάρμοστα και οι κύριες χρήσεις τους περιλαμβάνουν: παραγωγή απορρυπαντικού και ρητινών ιοντανταλλαγής, καταλυτικές εφαρμογές στην βιομηχανία πετρελαίου, διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. μοριακά κόσκινα) και χρήση ως προσροφητές για νερό, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο. Διάφοροι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ρύπων [127].

- **Ενεργός Άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών. Η Φυσική Ενεργοποίηση (Physical Activation), συνήθως λαμβάνει χώρα με ανθρακοποίηση και στη συνέχεια ενεργοποίηση του υλικού, με χρήση ατμού ή CO_2. Κατά την ανθρακοποίηση, το υλικό πυρολύεται για την αφαίρεση των μη-ανθρακούχων στοιχείων. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες με εύρος από 700 έως 1100°C, με τη χρήση αερίων που αναπτύσσουν το πορώδες του ανθρακοποιημένου υλικού. Η Χημική Ενεργοποίηση (Chemical Activation), είναι μια μέθοδος ενός σταδίου για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές χημικές ουσίες ενεργοποίησης, οι οποίες βοηθούν στην ανάπτυξη του πορώδους του ενεργού άνθρακα, μέσω αφυδάτωσης και υποβάθμισης. Το μίγμα των χημικών και του άνθρακα, θερμαίνεται σε μια μέγιστη θερμοκρασία, κοντά στους 750°C [56, 127].

Το προϊόν που προκύπτει από τις παραπάνω διεργασίες είναι γνωστό ως ενεργός άνθρακας και γενικά έχει μια αρκετά πορώδη δομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 600 έως $2000 m^2/g$. Ο ενεργός άνθρακας έχει αποδειχθεί ως ένας ευέλικτος και εξαιρετικά αποτελεσματικός προσροφητής, ο οποίος μπορεί να απομακρύνει διαφορετικά είδη ρύπων, όπως ιόντα μετάλλων (π.χ. το εξασθενές χρώμιο, ο υδράργυρος κ.α.) τα οποία είναι συμπλοκοποιημένα με οργανικούς συνδέτες, ανιόντα, βαφές, φαινόλες, απορρυπαντικά, φυτοφάρμακα, χουμικές ουσίες, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και πολλά άλλα χημικά και οργανισμούς. Παρά τις άφθονες χρήσεις του ενεργού άνθρακα, οι εφαρμογές του μερικές φορές είναι περιορισμένες, εξαιτίας του υψηλού κόστους του. Ως εκ τούτου, οι ερευνητές αναζητούν προσροφητές χαμηλού κόστους για τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων, όπου ο παράγοντας του κόστους παίζει σημαντικό ρόλο [104, 105, 117, 127].

<u>Προσροφητές Χαμηλού Κόστους</u>

Τα υψηλά κόστη κεφαλαίου και αναγέννησης των συμβατικών προσροφητών του εμπορίου και κυρίως του ενεργού άνθρακα, περιορίζουν την ευρεία χρήση τους [2, 108, 117, 127]. Η ανάγκη για αποτελεσματική και οικονομική απομάκρυνση τοξικών ουσιών και κυρίως των ιόντων βαρέων μετάλλων, έχει στρέψει το ενδιαφέρον των επιστημόνων στην έρευνα σχετικά με την παραγωγή εναλλακτικών προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, για την αντικατάσταση των υπόλοιπων δαπανηρών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων [106, 108, 117, 127].

Οι προσροφητές χαμηλού κόστους μπορούν να παραχθούν από ποικιλία ακατέργαστων υλικών, τα οποία είναι άφθονα, φθηνά, με υψηλό οργανικό περιεχόμενο (άνθρακας) και χαμηλό ανόργανο περιεχόμενο και μπορούν εύκολα να ενεργοποιηθούν, απαιτώντας μικρή επεξεργασία. Τα υλικά αυτά, μπορούν να ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως: βιομηχανικά, αστικά και αγροτικά ή αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, απόβλητα ζυμώσεων, καθώς και διάφορα είδη βιολογικών υλικών (φύκη, βακτήρια, μύκητες) [14, 106, 108, 117, 127]. Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει αποδειχθεί ότι η παραγωγή προσροφητών χαμηλού κόστους από απόβλητα (υπο-προϊόντα αποβλήτων) και η χρήση μεγάλων ποσοτήτων από αυτούς για την επεξεργασία ρυπασμένου νερού, είναι μια υποσχόμενη επιλογή, με διπλό όφελος για το περιβάλλον, καθώς και με οικονομικό όφελος [106, 126, 127].

- **Βιομηχανικά και αστικά απόβλητα**

Υλικά που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία και έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση υδάτων είναι: ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου, απόβλητα βιομηχανίας λιπασμάτων, απόβλητα βιομηχανιών δέρματος, απόβλητα βιομηχανίας χάλυβα, απόβλητα βιομηχανίας χαρτιού, διαφορετικά είδη λάσπης αποβλήτων [127].

- **Αγροτικά και Αγρο-βιομηχανικά απόβλητα**

Όταν σε διεργασίες προσρόφησης, χρησιμοποιούνται τέτοιου είδους προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους, τα οποία κατά βάση αποτελούνται από βιομάζα, συχνά χρησιμοποιείται ο όρος βιο-προσρόφηση (biosorption) [117]. Η εφαρμογή της βιο-προσρόφησης στην περιβαλλοντική επεξεργασία, έχει μετατραπεί σε έναν σημαντικό τομέα έρευνας, τα τελευταία 10 χρόνια.

Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της βιο-προσρόφησης, σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας περιλαμβάνουν: κυρίως χαμηλό κόστος, υψηλή αποδοτικότητα, ελαχιστοποίηση χημικής ή/και βιολογικής λάσπης, αναγέννηση του προσροφητή, μηδενική απαίτηση πρόσθετων θρεπτικών, καθώς και πιθανότητα ανάκτησης μετάλλων. Το πλεονέκτημα του κόστους της βιο-προσρόφησης, εξασφαλίζει μια δυναμική διείσδυση στην μεγάλη αγορά των βιομηχανιών που ρυπαίνουν με βαρέα μέταλλα [2].

Τα βασικά συστατικά των αγροτικών και αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, λιπίδια, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες (άμυλο), απλά σάκχαρα, νερό και υδρογονάνθρακες και περιέχουν ποικιλία λειτουργικών ομάδων. Τα δύο κύρια συστατικά τους όμως, είναι η λιγνίνη και η κυτταρίνη, ως εκ τούτου μπορούν να θεωρηθούν λιγνοκυτταρινικά [2, 108, 127].

Γενικά, τα ακατέργαστα λιγνοκυτταρινικά υλικά, τροποποιούνται μέσω διαφόρων μεθόδων, για την αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας, διότι η δέσμευση μεταλλικών ιόντων από λιγνοκυτταρινικούς προσροφητές, θεωρείται ότι γίνεται μέσω των χημικών λειτουργικών τους ομάδων, όπως οι καρβοξυλομάδες, οι αμινομάδες, οι φαινολικές, οι θειικές και οι φωσφορικές ομάδες. Συγκεκριμένα, αυτού του είδους τα απόβλητα μπορεί να περιλαμβάνουν και άλλες πολικές λειτουργικές ομάδες της λιγνίνης, όπως οι αλκοόλες, οι αλδεΰδες, οι κετόνες και οι αιθερομάδες. Αυτές οι ομάδες έχουν την ικανότητα, σε κάποιο βαθμό, να δεσμεύουν μέταλλα, μέσω της προσφοράς ενός ζεύγους ηλεκτρονίων, για την δημιουργία συμπλόκων με τα ιόντα των μετάλλων στα διαλύματα [2, 108]. Είναι πιθανό, τα μέταλλα να δεσμεύονται σε διαφορετικά είδη θέσεων. Γενικά, η προσρόφηση μετάλλων συνίσταται από ορισμένους μηχανισμούς, που ποσοτικά και ποιοτικά, διαφέρουν ανάλογα με τα είδη μετάλλων στο διάλυμα και με την προέλευση και επεξεργασία του εκάστοτε προσροφητή [108]. Αξίζει να αναφερθεί, ότι θα αποκτούσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη και η δοκιμή των αγροτικών υπο-προϊόντων, για την προσρόφηση διαφόρων βαρέων μετάλλων, με σκοπό την συνεχή εξέταση της εκλεκτικότητάς τους για την δέσμευση ορισμένων μεταλλικών ιόντων [107].

Τα αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα και υπο-προϊόντα έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα: είναι οικονομικά (χαμηλό κόστος) και φιλικά προς το περιβάλλον, έχουν μοναδική χημική σύνθεση (π.χ. χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα) και υψηλό βαθμό σκληρότητας, είναι άφθονα διαθέσιμα στη φύση, είναι ανανεώσιμα και έχουν χαμηλή επικινδυνότητα. Εξαιτίας των παραπάνω πλεονεκτημάτων, τα υλικά αυτά αποτελούν μια πλούσια πηγή για την παραγωγή προσροφητικών υλικών, καθώς και μια βιώσιμη και υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή τόσο για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η αποκατάσταση υδάτων και υγρών αποβλήτων, όσο και για την μείωση του κόστους παραγωγής [108, 117, 127]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι αυτοί οι προσροφητές φαίνεται να έχουν εφαρμογή ως παράγοντες προεμπλουτισμού, αφού η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου μετάλλου θα μπορούσε να επιτευχθεί, κατά την αφομοίωσή του [108].

Κάποια από τα στερεά αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα και υπο-προϊόντα, που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, για την παραγωγή προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους είναι : απόβλητα καφέ και τσαγιού (π.χ. κατακάθια καφέ, φύλλα τσαγιού), κελύφη φουντουκιού, αμυγδάλου και φυστικιού, φλούδες φυστικιού, απόβλητα καρυδιού, πριονίδια (π.χ. κόκκινου ελάτου και σφενδάμου) και ξύλο, ακατέργαστος και τροποποιημένος φλοιός διαφόρων δέντρων (π.χ. πεύκου), φλοιός από πυρήνα φοίνικα και φλοιός καρύδας, ίνες ελαιοφοίνικα, τσαμπιά από φρούτα φοίνικα, πευκοβελόνες, τροποποιημένα κυτταρινικά υλικά και κυτταρίνη, τροποποιημένη λιγνίνη, χημικά τροποποιημένο βαμβάκι, φλούδες βαμβακόσπορου και σόγιας, απόβλητα επεξεργασίας δημητριακών (π.χ. φλούδες ρυζιού, πίτουρο ρυζιού και σιταριού, ακατέργαστος και τροποποιημένος αραβόσιτος, φύλλα καλαμποκιού), απόβλητα μήλου, απόβλητα μαλλιού (π.χ. ίνες μαλλιού ή μαλλί), απόβλητα ελιάς (π.χ. ελαιόμαζα, στερεό υπόλειμμα ελαιοτριβείων), διάφορα φύλλα (π.χ. κάκτου), κάρβουνο, κελύφη, φλούδες και κουκούτσια από φρούτα (π.χ. μπανάνες, πορτοκάλια, βερίκοκα, κεράσια), μπανανόψιχα, τροποποιημένος ή ακατέργαστος πολτός ζαχαρότευτλων, πολτός ζαχαροκάλαμων, τροποποιημένοι ή ακατέργαστοι μίσχοι ηλιοτροπίων και σταφυλιών, τύρφη διαφορετικών ειδών (π.χ. βρύα τύρφης σφαγνός), κελύφη κάβουρα, λάσπη από την επεξεργασία θαλασσινών, μερικά υδρόβια φυτά, ιστοί και ρίζες διαφόρων φυτών (π.χ.

φτέρη), κόμποστ, βιομάζα φελλού, κλπ. Αυτά τα αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, έχουν χρησιμοποιηθεί, τόσο στην φυσική τους μορφή, όσο και μετά από κάποια φυσική ή χημική τροποποίηση [2, 57, 104, 107, 108, 112, 117, 119, 127].

Οι περισσότερες περιπτώσεις επιβεβαίωσαν, ότι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων αγροτικών και αγρο-βιομηχανικών προϊόντων, για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων και υγρών αποβλήτων, είναι μια ελκυστική και υποσχόμενη λύση, με διπλό όφελος για το περιβάλλον [107] :

- ✓ μείωση των αποβλήτων, των οποίων η διάθεση είναι ένα σημαντικό και υψηλού κόστους πρόβλημα
- ✓ μετατροπή των αποβλήτων σε χρήσιμα και φθηνά προσροφητικά υλικά, για την εξυγίανση υδάτων και υγρών αποβλήτων

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Σύντομη Περιγραφή

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή βιο-εξανθρακώματος (biochar) από τέσσερα διαφορετικά είδη υλικών (φλούδες ρυζιού, πυρηνόξυλο, υπολείμματα πορτοκαλιού και κόμποστ), μετά από επεξεργασία τους με τις μεθόδους της υδροθερμικής επεξεργασίας και της πυρόλυσης, καθώς και η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης Cu(II), τόσο για τα biochar, όσο και για τα ανεπεξέργαστα υλικά. Η προέλευση των τεσσάρων ακατέργαστων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας ήταν: για τις φλούδες ρυζιού, μια βιομηχανία επεξεργασίας ρυζιού, η οποία βρίσκεται στην Ινδία, για το πυρηνόξυλο, ένα ελαιουργείο που βρίσκεται στον Δήμο Ακρωτηρίου του Νομού Χανίων, για τα υπολείμματα (φλούδες) πορτοκαλιού, το εργοστάσιο των Χανίων της βιομηχανίας παραγωγής χυμών ΒΙΟΧΥΜ Α.Ε. και τέλος για το κόμποστ, η μονάδα κομποστοποίησης ΑΣΑ των Χανίων.

Αρχικά έλαβαν χώρα ξήρανση, άλεσμα και χαρακτηρισμός των τεσσάρων ακατέργαστων υλικών, με τον τελευταίο να περιλαμβάνει προσδιορισμό υγρασίας, τέφρας και πτητικής ύλης, μέτρηση pH και στοιχειακή ανάλυση. Τα υλικά αυτά, αργότερα υπέστησαν υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση, για την παραγωγή διαφορετικών ειδών βιο-εξανθρακώματος (biochar). Η υδροθερμική επεξεργασία των υλικών έλαβε χώρα σε κλειστό αντιδραστήρα όπου τοποθετήθηκαν ορισμένες ποσότητες απιονισμένου νερού και του εκάστοτε ακατέργαστου υλικού. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έλαβε χώρα αντίδραση στους 300°C, μετά το πέρας της οποίας προέκυψε υλικό, που τελικά μετατράπηκε στο επιθυμητό biochar. Η πυρόλυση των τεσσάρων υλικών έλαβε χώρα σε δύο θερμοκρασίες, στους 300°C και στους 600°C, με αποτέλεσμα, μετά από περαιτέρω επεξεργασία να προκύψουν δύο είδη biochar για το καθένα. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα χαρακτηρισμός όλων των biochar που προέκυψαν, ως προς το pH και την στοιχειακή τους σύνθεση. Τέλος, έγιναν πειράματα προσρόφησης για τα τρία είδη biochar του κάθε υλικού, καθώς και για τα ανεπεξέργαστα υλικά.

4.2 Χαρακτηρισμός Υλικών

Αρχικά, τα τέσσερα υλικά, τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105 – 110°C για 24h, με σκοπό την ξήρανσή τους. Μέσω αυτής της διαδικασίας έγινε η μέτρηση του περιεχομένου υγρασίας των υλικών, σύμφωνα με την μέθοδο E790-87 της American Society for Testing and Materials (ASTM), καθώς στον φούρνο τοποθετήθηκαν και ζυγισμένες ποσότητες υλικών. Μετά την ξήρανσή τους και την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας τους, αυτές οι ποσότητες υλικών ζυγίστηκαν ξανά. Το ποσοστό υγρασίας υπολογίζεται μέσω της απώλειας μάζας των υλικών, σύμφωνα με τη σχέση :

$$Υγρασία\ \% = \frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{fin}} \cdot 100$$

όπου : W_{in} = η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

W_{fin} = η τελική μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση, (g)

Έπειτα από την ξήρανσή τους, τα υλικά αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο "Pulverisette 19" της Fritsch, ώστε τα σωματίδιά τους να έχουν μέγεθος μικρότερο από 500μm και στη συνέχεια φυλάχτηκαν σε κλειστά δοχεία, για την χρήση τους στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε τέφρα, υιοθετήθηκε η μέθοδος E830-87 της ASTM, σύμφωνα με την οποία χρησιμοποιήθηκαν χωνευτήρια από πορσελάνη χωρίς καπάκι, τα οποία είχαν ζυγιστεί, και σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε περίπου 1g του εκάστοτε υλικού. Τα χωνευτήρια στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κλίβανο στους 550°C για 1h και τέλος ζυγίστηκαν ξανά. Το ποσοστό τέφρας των υλικών υπολογίζεται από τη σχέση :

$$Τέφρα\,\% = \frac{F - G}{W} \cdot 100$$

όπου : F = η μάζα του χωνευτηρίου και της τέφρας, (g)

G = η μάζα του χωνευτηρίου, (g)

W = η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε πτητική ύλη επί ξηρού έγινε σύμφωνα με την μέθοδο E897-88 της ASTM. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν χωνευτήρια από πορσελάνη, τα οποία όμως διαθέτουν καπάκι. Τα χωνευτήρια ζυγίστηκαν και αφού προστέθηκε σε αυτά περίπου 1g του εκάστοτε υλικού, τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 950°C για 7min. Τέλος ζυγίστηκαν ξανά τα χωνευτήρια με το υπόλειμμα του δείγματος. Η σχέση υπολογισμού του ποσοστού πτητικής ύλης είναι :

$$Πτητική\ Υλη\ επί\ ξηρού\,\% = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

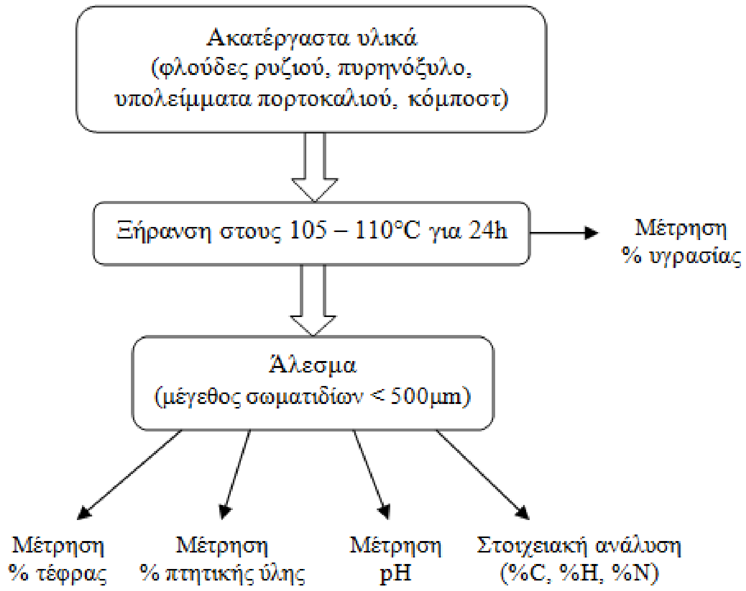
όπου : A = η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

B = η τελική μάζα του δείγματος μετά την καύση, (g)

Για την μέτρηση του pH των υλικών, χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή "PH 25" της εταιρείας "CRISON INSTRUMENTS, S.A", με την βαθμονόμηση της συσκευής, πριν από κάθε ανάλυση. Η μέτρηση του pH έγινε με βάση την μέθοδο D6851-02 της ASTM, σύμφωνα με την οποία, ορισμένη ποσότητα του εκάστοτε υλικού αναμειγνύεται με απιονισμένο νερό με αναλογία, υλικό/νερό = 0.1. Στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύεται για 10 λεπτά και τέλος, μετράται το pH του.

Ακολούθησε η στοιχειακή ανάλυση, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O και περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των ποσοστών άνθρακα (C), υδρογόνου (H) και αζώτου (N) των υλικών. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα υλικά ήταν ήδη ξηραμένα όταν πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή ανάλυση, επομένως τα αποτελέσματα αναφέρονται σε μάζα επί ξηρού.

Η προαναφερόμενη διαδικασία περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6 : Σχηματική περιγραφή της διαδικασίας χαρακτηρισμού των ακατέργαστων υλικών

4.3 Υδροθερμική Επεξεργασία

Η υδροθερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός ειδικού αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας 4740 Alloy 230 του οίκου Parr Instruments (USA) (Εικόνα 7) [132]. Ο υδροθερμικός αντιδραστήρας αποτελείται από τα εξής μέρη [132]:

- Αντιδραστήρας/Οβίδα (Model C276)
- Κυλινδρικός αγωγός θέρμανσης για λειτουργία έως 800°C
- Μανόμετρο
- Βαλβίδα εκτόνωσης
- Ηλεκτρονικός ρυθμιστής θερμοκρασίας 230V (Temperature Controller 4836 - Parr Instrument Company)

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κράμα νικελίου-χρωμίου-μολυβδαινίου και αποτελείται ποσοστιαία από τα στοιχεία Fe (6.5%), Ni (53%), Cr (15.5%), Mo (16%), Mn (1%). Έχει την κωδική ονομασία Alloy C-276 και είναι ικανός σε αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Η ισχύς του είναι 400W [132].

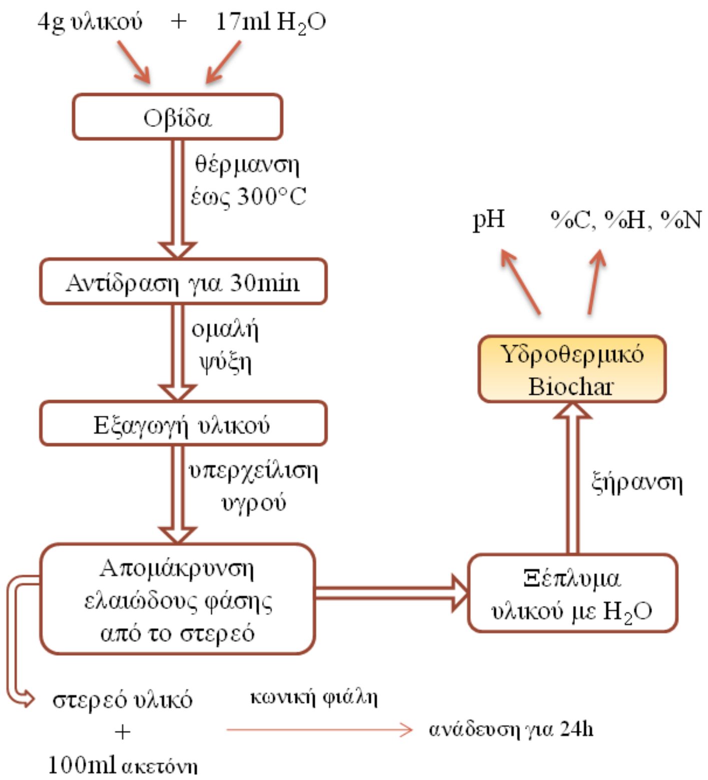
Το εύρος τιμών των παραμέτρων λειτουργίας της πειραματικής διάταξης είναι [132] :

- Μέγιστη πίεση λειτουργίας : 138bar
- Χωρητικότητα/Όγκος : 0.075L ή 75ml
- Εύρος θερμοκρασιών : -10°C – 800°C

Εικόνα 7 : Πειραματική διάταξη Υδροθερμικής Επεξεργασίας. Στο πλαίσιο φαίνεται η οβίδα εισαγωγής του δείγματος προς επεξεργασία. [132]

Για την υδροθερμική επεξεργασία ακολουθείται μια διαδικασία (Εικόνα 8), η οποία είναι ίδια για το καθένα από τα τέσσερα υλικά. Αρχικά, τοποθετούνται στην οβίδα κατά σειρά, 4g του εκάστοτε υλικού και 17ml απιονισμένου νερού. Αφού η οβίδα κλειστεί και τοποθετηθεί στην διάταξη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7, τίθεται σε λειτουργία ο αγωγός θέρμανσης ώστε να θερμάνει την οβίδα, μέχρι να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία των 300°C. Από την στιγμή που επιτυγχάνεται τιμή θερμοκρασίας 300°C, ο αντιδραστήρας αφήνεται για 30min, ώστε να λάβει χώρα η υδροθερμική διεργασία και να παραχθεί το επιθυμητό υλικό. Μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει την επιθυμητή τιμή, καθώς και κατά τη διάρκεια της διεργασίας, η πίεση και η θερμοκρασία στο εσωτερικό της οβίδας μεταβάλλονται σταδιακά, παίρνοντας διαφορετικές τιμές για το κάθε υλικό στις διάφορες χρονικές στιγμές. Σε ορισμένες περιπτώσεις και κυρίως κατά τη διάρκεια της διεργασίας των 30min, παρατηρούνται αυξομειώσεις αυτών των δύο μεταβλητών. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου, ο αγωγός θέρμανσης απενεργοποιείται και απομακρύνεται από την οβίδα, έτσι ώστε αυτή να ψυχθεί με ομαλό τρόπο. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα πρώτα βήματα της παραπάνω διαδικασίας ακολουθήθηκαν και για κενό πείραμα, μόνο με απιονισμένο νερό. Οι συνθήκες στο εσωτερικό της οβίδας, δηλαδή οι τιμές θερμοκρασίας και πίεσης, καταγράφονται για κάθε πείραμα από την έναρξη, έως το τέλος του, ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητά τους για κάθε υλικό. Οι μετρήσεις αυτές παρατίθενται στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Αφού η οβίδα ψυχθεί, ανοίγεται και γίνεται η εξαγωγή του υλικού, το οποίο αποτελείται από τρεις φάσεις, την αέρια, την υγρή και την στερεά. Η αέρια φάση απομακρύνεται με το άνοιγμα της οβίδας, ενώ η υγρή και η στερεή, αφού εξαχθούν από την οβίδα τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως, όπου και αφήνονται μέχρι να διαχωριστούν, δηλαδή να καθιζάνει το στερεό. Όταν γίνει αυτό η υγρή φάση απομακρύνεται με υπερχείλιση και λαμβάνεται το στερεό υλικό που απομένει. Στη συνέχεια, με σκοπό την απομάκρυνση της ελαιώδους φάσης του, το στερεό υλικό τοποθετείται σε κωνική φιάλη μαζί με 100ml ακετόνης. Οι κωνικές φιάλες που περιέχουν τα διαλύματα των εκάστοτε υλικών με ακετόνη, τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης (shaker table), όπου αναδεύονται έντονα για 24h. Μετά την ανάδευσή τους, οι κωνικές φιάλες αφήνονται σε ηρεμία μέχρι να γίνει διαχωρισμός της στερεής και της υγρής φάσης, με την τελευταία να περιέχει την ελαιώδη φάση. Έπειτα, η υγρή φάση απομακρύνεται με υπερχείλιση. Τέλος, τα εναπομείναντα στερεά υλικά ξεπλένονται αρκετές φορές με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται σε φούρνο για ξήρανση, μετά από την οποία τα biochars φυλάσσονται σε πλαστικά φιαλίδια (Falcon). Αυτά τα παραγόμενα υλικά, στη συνέχεια χαρακτηρίζονται ως προς το pH και την στοιχειακή τους σύνθεση.



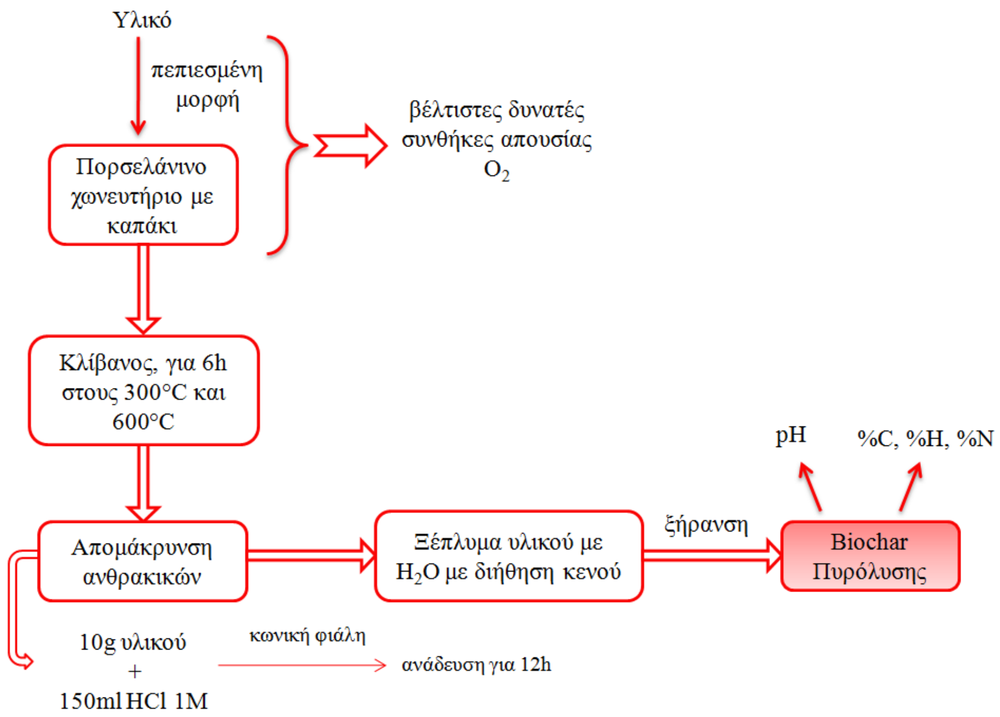
Εικόνα 8 : Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας της Υδροθερμικής Επεξεργασίας

4.4 Πυρόλυση

Η επεξεργασία των υλικών με πυρόλυση έλαβε χώρα σε δύο θερμοκρασίες, στους 300°C και στους 600°C, αντίστοιχα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε (Εικόνα 9) ήταν η ίδια και στις δύο περιπτώσεις και περιγράφεται παρακάτω.

Το κάθε υλικό τοποθετείται σε χωνευτήριο από πορσελάνη, σε πεπιεσμένη μορφή. Στη συνέχεια τα χωνευτήρια, τα οποία έχουν πληρωθεί με τα υλικά, καλύπτονται με ειδικά πορσελάνινα καπάκια. Τόσο η πεπιεσμένη μορφή των υλικών, όσο και η κάλυψη των γεμάτων χωνευτηρίων με καπάκια, έχουν ως σκοπό την επίτευξη των βέλτιστων δυνατών συνθηκών απουσίας οξυγόνου. Τα καλυμμένα χωνευτήρια στη συνέχεια τοποθετούνται σε κλίβανο για 6h στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία.

Μετά το πέρας των 6 ωρών, τα υλικά επεξεργάζονται περαιτέρω με σκοπό την απομάκρυνση των ανθρακικών που περιέχονται σε αυτά. Σε κωνικές φιάλες τοποθετούνται 10gr του εκάστοτε πυρολυμένου υλικού με 150ml διαλύματος HCl 1M και στη συνέχεια, οι φιάλες αυτές τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης, όπου αναδεύονται έντονα για 12h. Έπειτα, αφού τα διαλύματα αφεθούν σε ηρεμία, ώστε να καθιζάνει το στερεό, η υγρή φάση απομακρύνεται με υπερχείλιση. Στη συνέχεια το στερεό που απομένει στις φιάλες, ξεπλένεται αρκετές φορές με απιονισμένο νερό με την ταυτόχρονη διήθησή του, με τη βοήθεια αντλίας κενού. Τα προϊόντα της διήθησης, τοποθετούνται σε φούρνο για την ξήρανσή τους και τέλος τα biochars φυλάσσονται σε πλαστικά φιαλίδια. Αυτά τα παραγόμενα υλικά, στη συνέχεια χαρακτηρίζονται ως προς το pH και την στοιχειακή τους σύνθεση.



Εικόνα 9 : Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας της Πυρόλυσης

4.5 Πειράματα Προσρόφησης

Για το κάθε ένα από τα 12 παραγόμενα υλικά (biochars), καθώς και για τα τέσσερα ανεπεξέργαστα υλικά, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch). Σε αυτές τις σειρές πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδραση α) της δόσης του εκάστοτε προσροφητή, β) του pH, γ) του χρόνου επαφής, και δ) της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού, στην προσρόφηση Cu(II). Στον Πίνακα 8 φαίνονται αναλυτικά οι συνθήκες στην κάθε σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 8 : Συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης

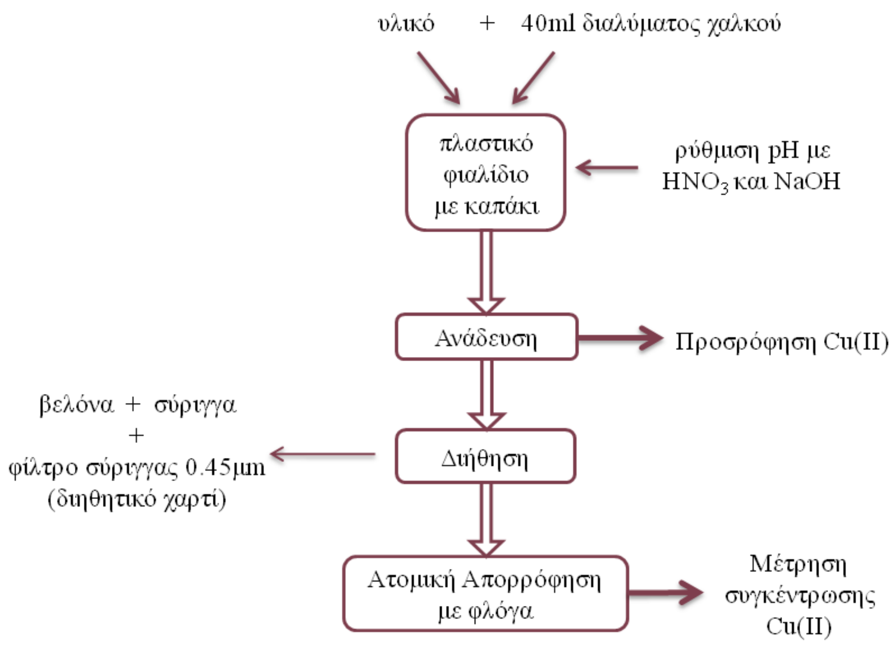
Σειρά Πειραμάτων	Αρχική Συγκέντρωση Cu(II) (ppm)	pH	Δόση Προσροφητή (g/40ml)	Χρόνος Επαφής
Επίδραση Δόσης Προσροφητή	20	5	0.1, 0.2, 0.5, 1	2h
Επίδραση pH	20	2, 3, 4, 5, 6, 7	0.2	2h
Επίδραση Χρόνου Επαφής	20	5	0.2	15min, 30min, 1h, 2h, 4h, 24h
Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II)	1, 5, 10, 20, 30, 50	5	0.2	2h

4.5.1 Γενική Μεθοδολογία

Σε όλα τα πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα χαλκού, τα οποία ετοιμάστηκαν διαλύοντας σε απιονισμένο νερό, ορισμένη ποσότητα $Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$. Η ποσότητα αυτή ήταν κάθε φορά κατάλληλη, ώστε τα διαλύματα να έχουν την εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, οι επιθυμητές συγκεντρώσεις επιτεύχθηκαν με την πραγματοποίηση αραίωσης των διαλυμάτων μεγαλύτερης συγκέντρωσης, ώστε ενδεχομένως να υπάρχει το ίδιο σφάλμα σε όλα τα διαλύματα.

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε στα πειράματα προσρόφησης (Εικόνα 10) ήταν ίδια για τις 4 σειρές πειραμάτων, με ελάχιστες διαφοροποιήσεις. Αρχικά, σε πλαστικά φιαλίδια με καπάκι τοποθετείται η καθορισμένη ποσότητα προσροφητή με τη βοήθεια χωνιού και στη συνέχεια, σε κάθε φιαλίδιο προστίθενται 40ml (σταθερή ποσότητα σε όλα τα πειράματα) από το εκάστοτε διάλυμα Cu(II) που έχει προετοιμαστεί. Έπειτα, γίνεται ρύθμιση του pH των διαλυμάτων στα φιαλίδια με την προσθήκη των απαιτούμενων μικροποσοτήτων HNO_3 και NaOH. Μετά την ρύθμιση του pH, τα φιαλίδια τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης, όπου αναδεύονται έντονα (150 – 160rpm) για τον εκάστοτε απαιτούμενο χρόνο. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα διαλύματα διηθούνται, με τη βοήθεια μιας βελόνας, μιας σύριγγας και ενός φίλτρου σύριγγας 0.45μm (διηθητικό χαρτί) (Εικόνα 11), για την απομάκρυνση των στερεών προσροφητών. Στη συνέχεια, γίνεται ανάλυση των διηθημάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Cu(II) που έχει απομείνει σε αυτά μετά την προσρόφηση, με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή PERKIN-ELMER AAnalyst 100. Για την βαθμονόμηση του αναλυτή, ετοιμάζονται ορισμένα πρότυπα διαλύματα Cu(II) με συγκεντρώσεις 1, 2.5, 5 και 10ppm.

Για λόγους επαναληψιμότητας και ακρίβειας, όλα τα πειράματα προσρόφησης έγιναν εις τριπλούν. Επίσης, το σύνολο των πειραμάτων προσρόφησης έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου (22 ± 2°C).



Εικόνα 10 : Σχηματική περιγραφή της διαδικασίας των πειραμάτων προσρόφησης

4.5.2 Επίδραση Δόσης Προσροφητή

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδραση της δόσης προσροφητή στην προσρόφηση Cu(II). Σε αυτά τα πειράματα το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στην τιμή 5 και η αρχική συγκέντρωση Cu(II) του διαλύματος ήταν 20ppm. Οι μάζες ή δόσεις προσροφητών που προστέθηκαν στα 40ml διαλύματος ήταν 0.1, 0.2, 0.5 και 1g και ο χρόνος επαφής 2h.

4.5.3 Επίδραση pH

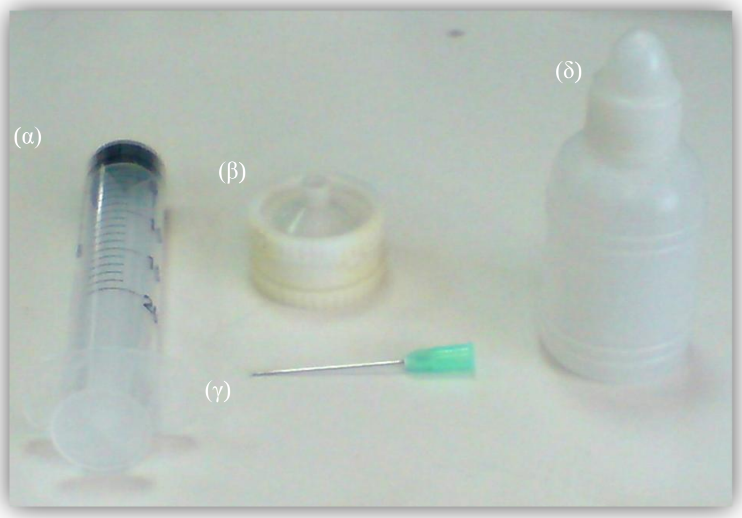
Η δεύτερη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε, ήταν αυτή για την μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cu(II). Σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 0.2g προσροφητή και 40ml διαλύματος Cu(II) 20ppm. Η προσρόφηση Cu(II) μελετήθηκε σε τιμές pH 2, 3, 4, 5, 6 και 7, μετά από ανάδευση των φιαλιδίων στην τράπεζα ανάδευσης για 2h.

4.5.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής

Σκοπός της τρίτης σειράς πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής των προσροφητών με τα διαλύματα, στην προσρόφηση Cu(II), καθώς και η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης Cu(II). Η μάζα προσροφητή που προστέθηκε σε κάθε φιαλίδιο ήταν 0.2g και η αρχική συγκέντρωση Cu(II) των 40ml διαλύματος, 20ppm. Στα πειράματα αυτά το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 5. Οι χρόνοι επαφής που εξετάστηκαν ήταν 15min, 30min, 1h, 2h, 4h και 24h.

4.5.5 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα

Μέσω της τέταρτης σειράς πειραμάτων, έγινε μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα, στην τελική προσρόφηση Cu(II) στους προσροφητές, αλλά και της ισορροπίας της προσρόφησης Cu(II). Η μάζα προσροφητή που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε φιαλίδιο ήταν 0.2g και ο όγκος του διαλύματος Cu(II), 40ml. Το pH ρυθμίστηκε ξανά στην τιμή 5 και ο χρόνος επαφής ήταν 2h. Όσον αφορά στις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις Cu(II) των διαλυμάτων, αυτές ήταν 1, 5, 10, 20, 30 και 50ppm.



Εικόνα 11 : Εξοπλισμός πειραμάτων προσρόφησης, α) σύριγγα, β) διάταξη φίλτρου σύριγγας, γ) βελόνα, δ) πλαστικό φιαλίδιο με καπάκι

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Χαρακτηρισμός Υλικών

Από την πειραματική διαδικασία χαρακτηρισμού των ακατέργαστων υλικών προέκυψαν τα δεδομένα που αναφέρονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9 : Χαρακτηριστικά των ακατέργαστων υλικών

Πρώτες Ύλες	Υγρασία %	Τέφρα %	Πτητική Ύλη %	pH (± 0.05)	C %	H %	N %
Φλούδες Ρυζιού	6.06	19.56	66.53	6.07	38.02	4.96	1.91
Πυρηνόξυλο	12.85	3.76	79.01	5.42	49.84	6.05	3.14
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	84.21	3.56	74.98	3.66	48.39	5.31	2.26
Κόμποστ	30.06	60.92	46.55	7.3	24.39	2.62	3.34

Παρατηρείται ότι το υλικό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία είναι τα υπολείμματα πορτοκαλιού (84.21%), μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας έχει το κόμποστ (60.92%), ενώ μεγαλύτερο ποσοστό πτητικής ύλης, το πυρηνόξυλο (79%). Ακόμα, όλα τα υλικά έχουν όξινο pH, εκτός από το κόμποστ. Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι η στοιχειακή σύνθεση ακολουθεί την ίδια σειρά για όλα τα υλικά, με κύριο συστατικό τον άνθρακα (C).

5.2 Υδροθερμική Επεξεργασία

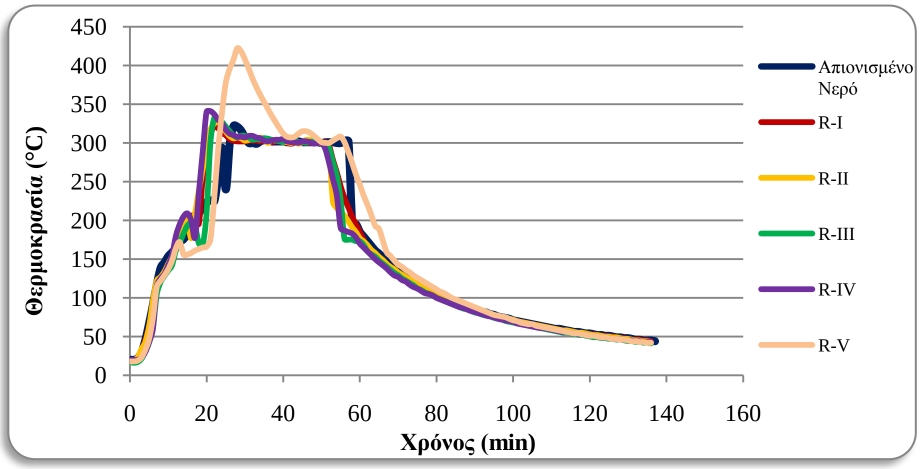
Τα αποτελέσματα της υδροθερμικής επεξεργασίας των ακατέργαστων υλικών, παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων. Σε αυτά τα διαγράμματα φαίνεται η διακύμανση της θερμοκρασίας και της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα/οβίδας, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Οι ονομασίες των υλικών στα υπομνήματα έχουν κωδικοποιηθεί και αναγράφονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10 : Κωδικοποιημένες ονομασίες υπομνημάτων

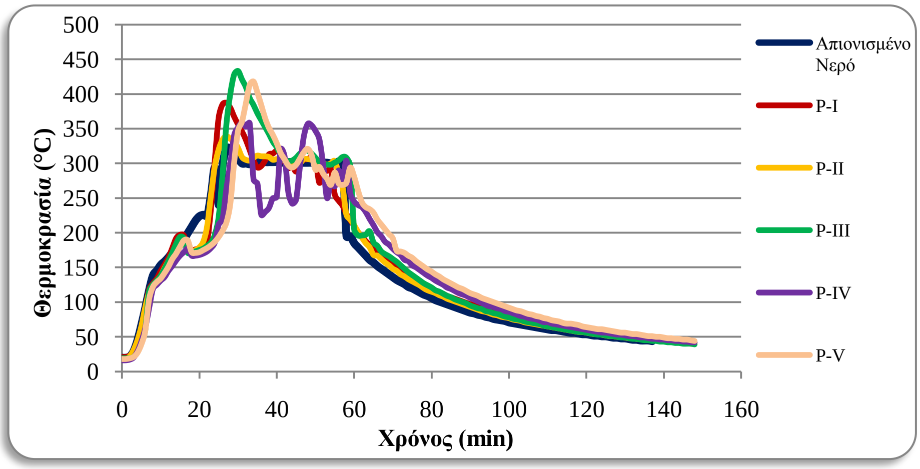
Αριθμός Πειράματος	Υλικά			
	Φλούδες Ρυζιού (Rice Husks, R)	Πυρηνόξυλο (Dried Olive Pomace, P)	Υπολείμματα Πορτοκαλιού (Orange Waste, O)	Κόμποστ (Compost, C)
1	R-I	P-I	O-I	C-I
2	R-II	P-II	O-II	C-II
3	R-III	P-III	O-III	C-III
4	R-IV	P-IV	O-IV	C-IV
5	R-V	P-V	O-V	C-V

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω, φαίνονται τα δεδομένα για τα πρώτα 5 πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας που έγιναν για το κάθε υλικό. Στην πραγματικότητα, ο αριθμός των πειραμάτων που εκτελέστηκαν για το κάθε υλικό, ώστε να συγκεντρωθεί η απαιτούμενη ποσότητα προϊόντος, ήταν διαφορετικός. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι παρόλο που η αρχική μάζα των υλικών προς επεξεργασία σε κάθε πείραμα ήταν η ίδια (~4g), η μάζα του στερεού προϊόντος της υδροθερμικής επεξεργασίας για το κάθε υλικό ήταν διαφορετική, πιθανόν εξαιτίας των διαφορετικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των υλικών (σύσταση, πυκνότητα κ.α.).

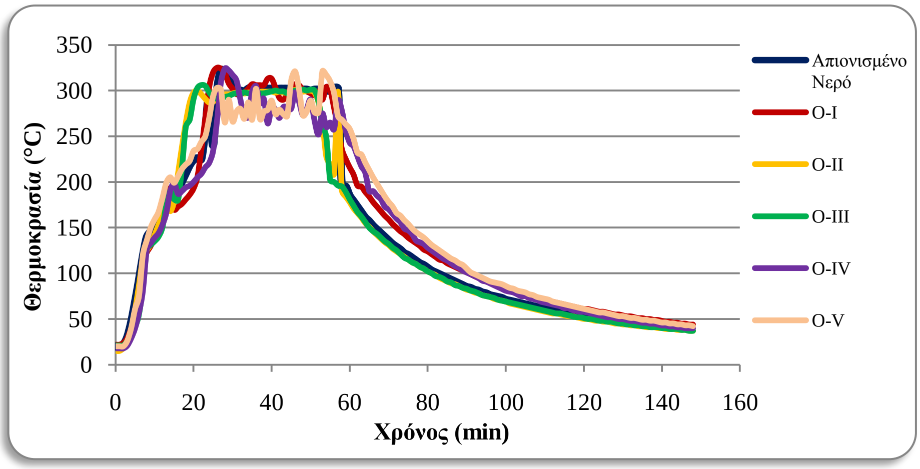
<u>Διαγράμματα Διακύμανσης Θερμοκρασίας</u>



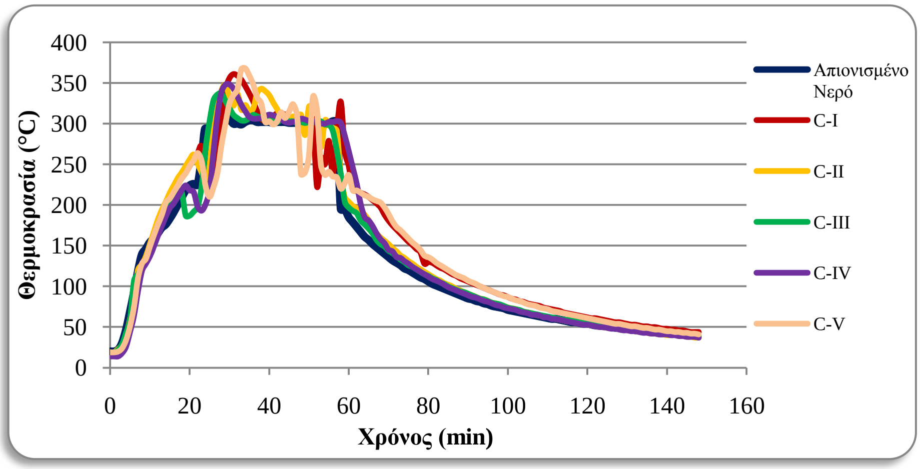
Διάγραμμα 6 : Διακύμανση Θερμοκρασίας – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 7 : Διακύμανση Θερμοκρασίας – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 8 : Διακύμανση Θερμοκρασίας – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 9 : Διακύμανση Θερμοκρασίας – Κόμποστ

Τα παραπάνω διαγράμματα (6 – 9) δείχνουν την διακύμανση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της οβίδας για τα τέσσερα εξεταζόμενα υλικά, καθώς και για το απιονισμένο νερό. Παρατηρείται ότι για όλα τα υλικά ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας των 300°C, κυμαίνεται από 20 έως 30 λεπτά λειτουργίας του οργάνου. Σε αυτή τη χρονική περίοδο, η θερμοκρασία αρχικά αυξάνεται σταδιακά, στη συνέχεια, περίπου στα δύο τρίτα της περιόδου, υφίσταται μια αυξομείωση και στο υπόλοιπο της περιόδου συνεχίζει να αυξάνεται σταδιακά μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει ή και να ξεπεράσει τους 300°C.

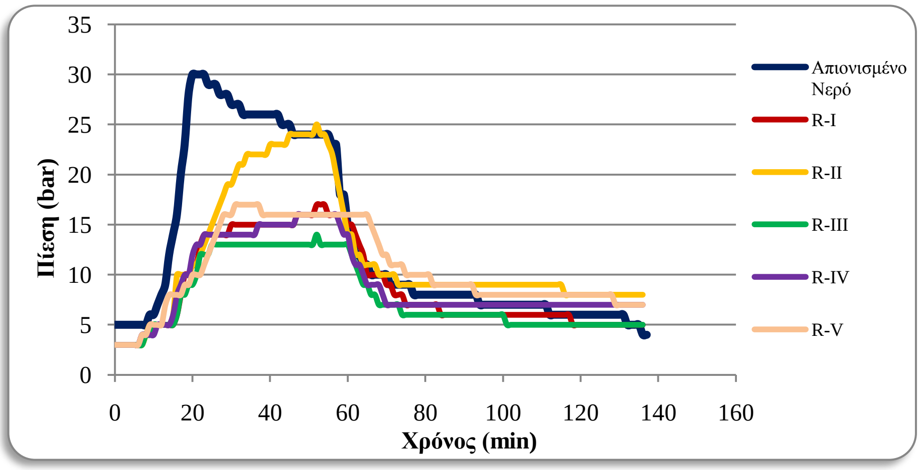
Στην περίοδο των 30 λεπτών στην οποία λαμβάνει χώρα η υδροθερμική διεργασία, η θερμοκρασία δεν παραμένει εντελώς σταθερή, αλλά υφίσταται διακυμάνσεις στην περιοχή των 300°C. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται διπλασιασμός της θερμοκρασίας. Ενδεικτικά, τα εύρη των θερμοκρασιακών διακυμάνσεων την περίοδο αυτή, για τα τέσσερα υλικά είναι: 298-422°C για τις φλούδες ρυζιού, 226-433°C για το πυρηνόξυλο, 252-325°C για τα υπολείμματα πορτοκαλιού και 220-368°C για το κόμποστ. Τα εύρη αυτά απαρτίζονται από την μέγιστη και ελάχιστη τιμή που επιτεύχθηκε σε αυτό το χρονικό διάστημα, στο σύνολο των πειραμάτων για κάθε υλικό, και όχι από κάποιο μέσο όρο τιμών. Ως εκ τούτου, οι μέγιστες θερμοκρασίες των 422 και 433°C, αποτελούν περιπτώσεις μεμονωμένων πειραμάτων. Γενικότερα, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στα 30 λεπτά της υδροθερμικής διεργασίας, μπορούν να χαρακτηριστούν μικρής κλίμακας, με αποτέλεσμα να μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν υπήρξαν ουσιαστικές διαφορές στον τρόπο παρασκευής των υλικών στο κάθε πείραμα. Όμως, ακόμα και να υπήρξαν κάποιες ελάχιστες διαφορές, αυτές εξαλείφονται από τη στιγμή που, για το κάθε υλικό, πριν την περαιτέρω χρήση του στα πειράματα προσρόφησης, τα δείγματα που προέκυψαν από τα διαφορετικά πειράματα αναμείχθηκαν μεταξύ τους, ώστε να ομογενοποιηθούν.

Μετά το πέρας της υδροθερμικής διεργασίας, το όργανο απενεργοποιείται και η θερμοκρασία μειώνεται σταδιακά.

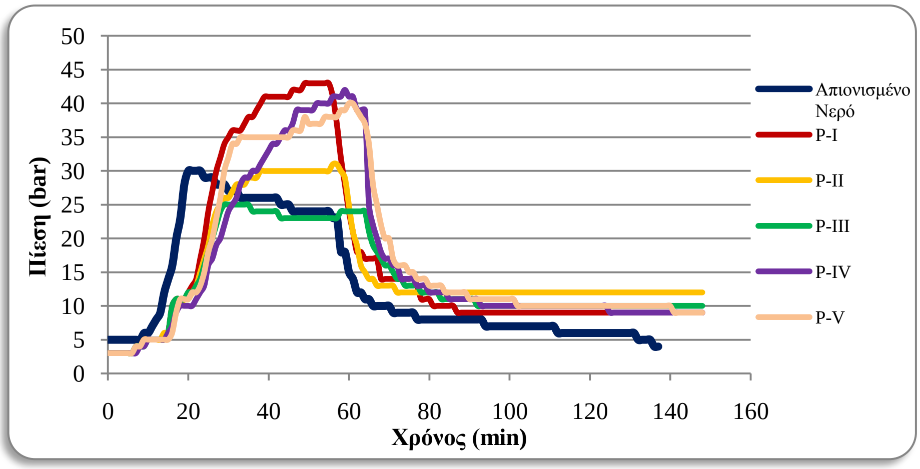
Όσον αφορά σε κάθε διάγραμμα ξεχωριστά, αξίζει να σημειωθεί ότι για το κάθε υλικό, οι καμπύλες των διαφορετικών πειραμάτων επικαλύπτονται στα περισσότερα σημεία τους, με ορισμένες μεμονωμένες εξαιρέσεις, πράγμα που σημαίνει ότι οι συνθήκες θερμοκρασίας σε όλα τα πειράματα ήταν παραπλήσιες. Αυτό εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα των πειραμάτων υδροθερμικής επεξεργασίας, σε σχέση με την θερμοκρασία.

Επιπλέον, συγκρίνοντας τις καμπύλες των επιμέρους πειραμάτων για το κάθε υλικό με την καμπύλη του κενού πειράματος με απιονισμένο νερό, παρατηρείται ότι η τελευταία ακολουθεί σχεδόν εξ' ολοκλήρου, την ίδια πορεία με τις άλλες. Αυτό σημαίνει, ότι οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της οβίδας δεν επηρεάζονται από την ύπαρξη πρόσθετων υλικών εκτός του απιονισμένου νερού.

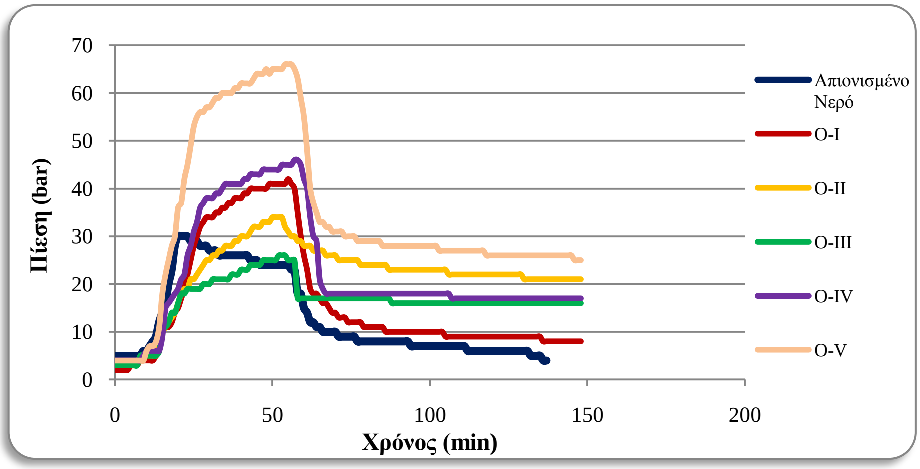
<u>Διαγράμματα Διακύμανσης Πίεσης</u>



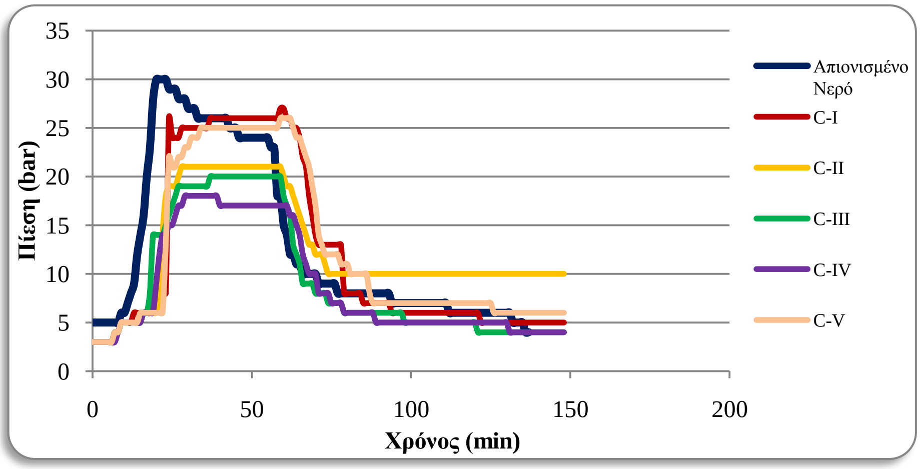
Διάγραμμα 10 : Διακύμανση Πίεσης – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 11 : Διακύμανση Πίεσης – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 12 : Διακύμανση Πίεσης – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 13 : Διακύμανση Πίεσης – Κόμποστ

Τα Διαγράμματα 10 – 13 δείχνουν την διακύμανση της πίεσης στο εσωτερικό της οβίδας για τα τέσσερα εξεταζόμενα υλικά και για το απιονισμένο νερό. Παρατηρείται ότι για όλα τα υλικά, στο χρονικό διάστημα των 20 – 30 λεπτών που μεσολαβεί μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας των 300°C, η πίεση στο εσωτερικό της οβίδας αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό, κυρίως προς το τέλος της χρονικής περιόδου.

Από τη χρονική στιγμή στην οποία η θερμοκρασία φτάνει τους 300°C και μέχρι το πέρας των 30 λεπτών της υδροθερμικής διεργασίας, κατά την οποία η θερμοκρασία διατηρείται περίπου σταθερή, ο ρυθμός αύξησης της πίεσης ελαττώνεται σε μεγάλο βαθμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται ακόμα και διατήρηση της πίεσης σε σταθερή ή περίπου σταθερή τιμή. Συγκεκριμένα για τις φλούδες ρυζιού, σε γενικές γραμμές, η πίεση διατηρείται περίπου σταθερή με μικρές διακυμάνσεις από 10 έως 17bar. Όσον αφορά στο πυρηνόξυλο, η πίεση στο εσωτερικό της οβίδας κατά την υδροθερμική διεργασία, έχει μια γενική ανοδική τάση στην πλειοψηφία των πειραμάτων και στο τέλος της διεργασίας καταλήγει σε παραπλήσιες τιμές. Γενικά, το εύρος τιμών πίεσης που παρατηρείται, κυμαίνεται από τα 19 έως τα 43bar. Στην περίπτωση που το υλικό τροφοδοσίας ήταν τα υπολείμματα πορτοκαλιού, σε όλα τα πειράματα παρατηρείται μια ανοδική τάση της πίεσης κατά την διάρκεια της υδροθερμικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, για το σύνολο των πειραμάτων, η πίεση σε αυτό το χρονικό διάστημα κυμαίνεται από 18 έως 66bar. Τέλος, όσον αφορά στο κόμποστ, η πίεση στο διάστημα των 30 λεπτών της διεργασίας, διατηρείται σχεδόν σταθερή σε όλα τα επιμέρους πειράματα. Συγκεκριμένα στα 3 από αυτά η πίεση κυμαίνεται από 17 έως 21 bar, ενώ στα άλλα 2, από 23 έως 27bar.

Μετά την ολοκλήρωση της υδροθερμικής διεργασίας και την απενεργοποίηση του οργάνου, η πίεση μειώνεται σταδιακά, φτάνοντας σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, στις αρχικές τιμές της.

Όσον αφορά στα τέσσερα διαγράμματα πίεσης ξεχωριστά, παρατηρείται ότι οι καμπύλες των επιμέρους πειραμάτων για το κάθε υλικό, παρά την παρόμοια μορφή τους σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν επικαλύπτονται. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κάποιες πιθανές διαφορές στον όγκο του νερού και στην μάζα του εκάστοτε υλικού, που τοποθετήθηκαν στην οβίδα, οι οποίες με τη σειρά τους μπορεί να προκαλέσουν διαφορές στον τρόπο παρασκευής των υλικών. Αυτές οι πιθανές διαφορές όμως, οφείλονται κυρίως σε πειραματικά σφάλματα και εξαλείφονται μέσω της ομογενοποίησης των δειγμάτων των επιμέρους πειραμάτων, για το κάθε υλικό.

Παρατηρώντας την καμπύλη πίεσης του απιονισμένου νερού, σε σχέση με τις καμπύλες των επιμέρους πειραμάτων και για τα τέσσερα υλικά, φαίνεται ότι η καμπύλη του νερού, τουλάχιστον κατά τη φάση λειτουργίας του οργάνου, δεν συμπίπτει σχεδόν σε κανένα σημείο με τις υπόλοιπες καμπύλες. Επιπλέον, στην χρονική περίοδο κατά την οποία λαμβάνει χώρα η υδροθερμική διεργασία, η πορεία που ακολουθεί η καμπύλη του νερού είναι αντίθετη με την πορεία των υπολοίπων. Από την παραπάνω σύγκριση, προκύπτει ότι οι συνθήκες πίεσης στο εσωτερικό της οβίδας επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των υλικών που προστίθενται στο νερό.

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, τα υλικά που προέκυψαν από την υδροθερμική επεξεργασία, υπέστησαν περεταίρω επεξεργασία με ακετόνη και μέσω αυτής μετατράπηκαν σε υδροθερμικά biochar. Τα biochar αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς το pH και την στοιχειακή τους σύνθεση. Στον Πίνακα 11 φαίνονται οι τιμές αυτών των παραμέτρων, για τα υδροθερμικά biochar.

Πίνακας 11 : Χαρακτηριστικά των υδροθερμικών biochar

Υδροθερμικά Biochar	pH (±0.05)	C %	H %	N %
Φλούδες Ρυζιού	4.85	38.47	3.77	1.47
Πυρηνόξυλο	7.02	71.12	4.03	3.57
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	4.7	62.04	4.23	2.86
Κόμποστ	7.03	22.97	0.96	2.49

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του Πίνακα 9, ο οποίος αναφέρεται στα χαρακτηριστικά των ανεπεξέργαστων υλικών, παρατηρείται ότι μετά την υδροθερμική επεξεργασία των υλικών, υπήρξαν μεταβολές τόσο στις τιμές του pH όσο και στην στοιχειακή σύνθεση των υλικών.

Όσον αφορά στο pH, οι τιμές των δύο εκ των τεσσάρων υλικών μειώθηκαν, ενώ οι τιμές των άλλων δύο αυξήθηκαν. Συγκεκριμένα, το pH των φλουδών ρυζιού και του κόμποστ μειώθηκε, χωρίς να επηρεαστεί κατά πολύ ο όξινος και βασικός χαρακτήρας τους, αντίστοιχα. Αντίθετα, το pH των υπολειμμάτων πορτοκαλιού και του πυρηνόξυλου αυξήθηκε, με το πρώτο να διατηρεί τον όξινο χαρακτήρα του και το δεύτερο να γίνεται από όξινο, βασικό.

Σχετικά με την στοιχειακή ανάλυση των υλικών, παρατηρείται ότι οι φλούδες ρυζιού υπέστησαν μικρή αύξηση στην περιεκτικότητα C και μείωση, όσον αφορά στα υπόλοιπα στοιχεία, η οποία ήταν σημαντικότερη για το H παρά για το N. Για το πυρηνόξυλο και τα υπολείμματα πορτοκαλιού παρατηρείται αύξηση των ποσοστών C και N και μείωση του ποσοστού H. Τέλος, σχετικά με το κόμποστ, παρατηρείται μείωση του ποσοστού όλων των στοιχείων.

Με σκοπό την ενδεικτική αξιολόγηση της ενεργειακής κατανάλωσης της μεθόδου της Υδροθερμικής Επεξεργασίας, λαμβάνεται υπόψη η ισχύς του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα, η οποία είναι 400W, καθώς και ο χρόνος λειτουργίας του ανά πείραμα, που είναι 1h. Έτσι, προκύπτει ότι για κάθε πείραμα υδροθερμικής επεξεργασίας καταναλώνεται ενέργεια:

$$E = I \cdot t_{πειρ.} = 400W \cdot 1h = 0.4kWh$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι, με τον συγκεκριμένο τύπο αντιδραστήρα και στις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, οι ποσότητες παραγόμενου υλικού είναι περιορισμένες. Επομένως, σε περίπτωση υιοθέτησης αυτής της μεθόδου για την μαζική παρασκευή υδροθερμικών biochar, ενδεχομένως να πρέπει να χρησιμοποιηθεί διαφορετική διάταξη ή ακόμα και διαφορετικές συνθήκες.

5.3 Πυρόλυση

Με τη διεργασία της πυρόλυσης, τόσο στους 300°C, όσο και στους 600°C, παρατηρείται απώλεια μάζας στα επεξεργαζόμενα υλικά, γεγονός που οφείλεται στην αποσύνθεση του οργανικού περιεχομένου τους και στην παραγωγή αερίων προϊόντων κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Έτσι, όπως παρατηρήθηκε και για την υδροθερμική επεξεργασία, η μάζα στερεού προϊόντος μετά την πυρόλυση είναι μικρότερη από αυτήν των ανεπεξέργαστων υλικών προς επεξεργασία. Στον Πίνακα 12 αναγράφονται τα ποσοστά απώλειας μάζας, κατά μέσο όρο. Παρατηρείται ότι το κόμποστ είναι το υλικό με την μικρότερη απώλεια μάζας.

Πίνακας 12 : Απώλειες μάζας υλικών, μετά την Πυρόλυση

Υλικά	Απώλεια Μάζας μετά την Πυρόλυση (%)	
	Πυρόλυση 300°C	Πυρόλυση 600°C
Φλούδες Ρυζιού	67.2	65.8
Πυρηνόξυλο	60.7	73.3
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	60.4	67.2
Κόμποστ	21.3	54.0

Τα υλικά που προέκυψαν από τις δύο διεργασίες πυρόλυσης, υπέστησαν περεταίρω επεξεργασία με HCl, μέσω της οποίας μετατράπηκαν σε biochar πυρόλυσης. Όπως και τα υδροθερμικά, αυτά τα biochar επίσης χαρακτηρίστηκαν ως προς το pH και την στοιχειακή τους σύνθεση. Οι τιμές αυτών των παραμέτρων για τα biochar των δύο διεργασιών πυρόλυσης, φαίνονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13 : Χαρακτηριστικά των biochar πυρόλυσης

Biochar Πυρόλυσης	pH (± 0.05)	C %	H %	N %
Πυρόλυση – 300°C				
Φλούδες Ρυζιού	2.92	29.68	1.93	2.49
Πυρηνόξυλο	2.96	67.28	3.98	4.67
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	2.42	67.67	3.34	3.75
Κόμποστ	3.5	32.5	1.95	5.63
Πυρόλυση – 600°C				
Φλούδες Ρυζιού	3.3	21.42	0.45	3.62
Πυρηνόξυλο	3.65	74.77	1.94	4.51
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	4.84	78.68	1.75	3.75
Κόμποστ	5.57	24.51	0	3.77

Συγκρίνοντας τα δεδομένα του Πίνακα 13 με αυτά του Πίνακα 9, τα οποία αφορούν στα ανεπεξέργαστα υλικά, παρατηρούνται κάποιες διαφορές στις τιμές του pH αλλά και στην στοιχειακή σύνθεση των υλικών, μετά την πυρόλυση, τόσο στους 300°C, όσο και στους 600°C.

Μετά την πυρόλυση των υλικών στους 300°C, παρατηρείται ότι οι τιμές pH των τεσσάρων biochar είναι μικρότερες από αυτές των ανεπεξέργαστων υλικών και ανήκουν στην όξινη περιοχή. Το τελευταίο είναι αναμενόμενο, εξαιτίας της επεξεργασίας των υλικών με HCl. Επίσης, οι τιμές αυτές είναι παραπλήσιες μεταξύ τους. Σχετικά με την στοιχειακή σύνθεση των υλικών, παρατηρούνται μεταβολές μεγάλης κλίμακας. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά H μειώθηκαν, ενώ τα ποσοστά C και N αυξήθηκαν, με μόνη εξαίρεση το ποσοστό C των φλουδών ρυζιού που μειώθηκε.

Μετά την πυρόλυση των υλικών στους 600°C, το pH του συνόλου των biochar παρατηρείται στην όξινη περιοχή, και πάλι εξαιτίας της επεξεργασίας των υλικών με HCl. Αξίζει να σημειωθεί όμως, ότι ενώ οι τιμές pH των biochar των φλουδών ρυζιού, του πυρηνόξυλου και του κόμποστ είναι μικρότερες από αυτές των ανεπεξέργαστων, η τιμή pH του biochar των υπολειμμάτων πορτοκαλιού είναι μεγαλύτερη από αυτή των ανεπεξέργαστων. Οι μεταβολές στην στοιχειακή σύνθεση των υλικών μετά την πυρόλυση στους 600°C, είναι παρόμοιες με αυτές των υλικών μετά την πυρόλυση στους 300°C, με την έννοια ότι υπήρξε αύξηση και μείωση στα ίδια σημεία. Οι τιμές τους όμως διαφέρουν στις περισσότερες περιπτώσεις.

Θέλοντας να αξιολογηθεί ενεργειακά και η μέθοδος της Πυρόλυσης, τόσο στους 300°C, όσο και στους 600°C, ακολουθείται η ίδια διαδικασία, με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για την υδροθερμική επεξεργασία. Σε αυτή την περίπτωση η ισχύς του κλιβάνου που χρησιμοποιήθηκε είναι 2.4kW, ενώ ο χρόνος λειτουργίας του ανά πείραμα είναι 6h. Έτσι, προκύπτει ότι για κάθε πείραμα πυρόλυσης καταναλώνεται ενέργεια :

$$E = I \cdot t_{\pi\varepsilon\iota\rho.} = 2.4kW \cdot 1h = 2.4kWh$$

5.4 Πειράματα Προσρόφησης

Στα πειράματα προσρόφησης μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραμέτρων, συγκεκριμένα, του pH, του χρόνου επαφής, της δόσης του προσροφητή και της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, στην προσρόφηση Cu(II) στα 16 χρησιμοποιούμενα υλικά (Πίνακας 8). Επίσης, μελετήθηκαν η κινητική και η ισορροπία της προσρόφησης.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων, όπου ομαδοποιούνται τόσο ανά **είδος υλικού** (φλούδες ρυζιού, πυρηνόξυλο, υπολείμματα πορτοκαλιού, κόμποστ), όσο και ανά **κατηγορία υλικού** (ανεπεξέργαστα υλικά, υδροθερμικά biochar, biochar πυρόλυσης στους 300°C, biochar πυρόλυσης στους 600°C). Τα δεδομένα με βάση τα οποία προέκυψαν τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας. Οι ονομασίες των διαφορετικών υλικών στα υπομνήματα των διαγραμμάτων είναι κωδικοποιημένες. Αυτές οι ονομασίες χρησιμοποιούνται και στον σχολιασμό των διαγραμμάτων. Η επεξήγηση των κωδικοποιημένων ονομασιών φαίνεται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14 : Κωδικοποιημένες ονομασίες υλικών

Υλικά	Κωδικοποιημένες Ονομασίες			
	Ανεπεξέργαστα Υλικά (Raw)	Υδροθερμικά (Hydrothermal) Biochar	Biochar Πυρόλυσης (Pyrolysis) 300°C	Biochar Πυρόλυσης (Pyrolysis) 600°C
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600

Η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας του εκάστοτε υλικού υπολογίστηκε μέσω της σχέσης [58, 112, 126]:

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

όπου : q_e = η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή, ή αλλιώς η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (mg/g)

C_0 *και* C_e = αντίστοιχα η αρχική και η τελική συγκέντρωση Cu(II) στο διάλυμα (mg/L)

V = ο όγκος του διαλύματος, δηλαδή τα 40ml του κάθε φιαλιδίου (L)

m = η μάζα του προσροφητή (g)

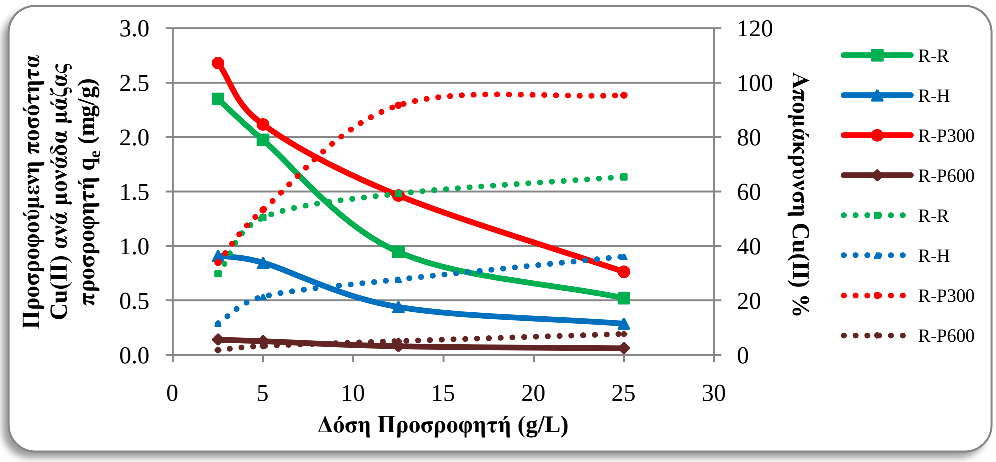
Η απομάκρυνση χαλκού υπολογίζεται με βάση τη σχέση [110, 112, 126] :

$$Απομάκρυνση\ \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

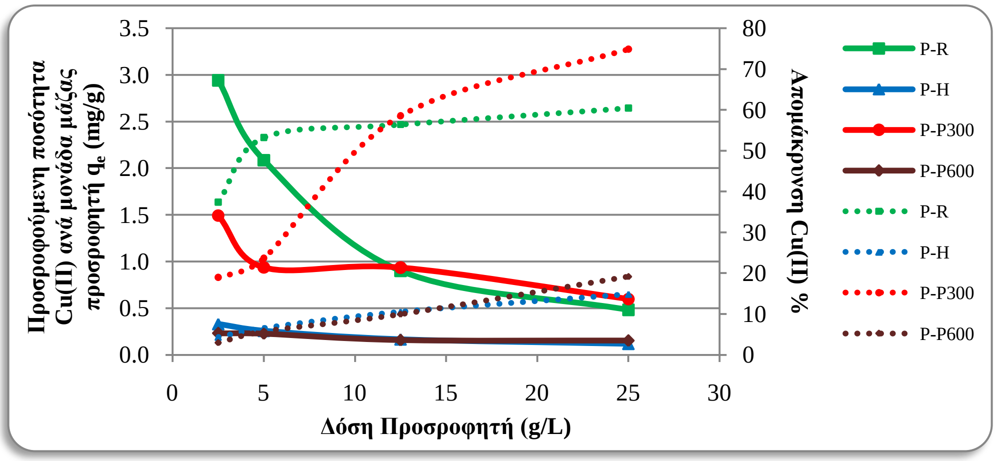
5.4.1 Επίδραση Δόσης Προσροφητή

Μια από τις παραμέτρους που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την διεργασία της προσρόφησης, είναι η χρησιμοποιούμενη ποσότητα προσροφητή. Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι αρκετά σημαντική, αφού καθορίζει την ικανότητα ενός προσροφητή, για μια δεδομένη αρχική συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας [112, 123].

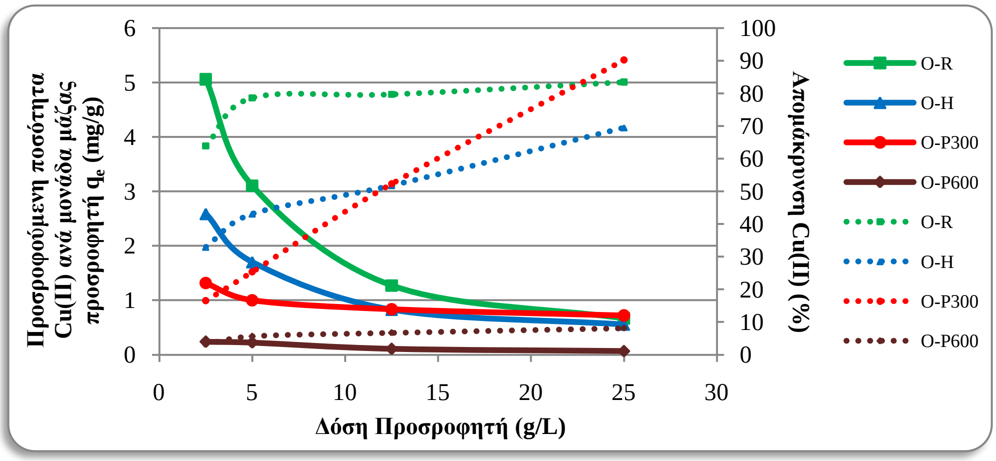
Ακολουθούν τα Διαγράμματα 14 – 17, που περιγράφουν την επίδραση της ποσότητας/δόσης των χρησιμοποιούμενων υλικών ανά λίτρο (L) διαλύματος, στην προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας (g) υλικού (συνεχόμενη γραμμή), καθώς και στο ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) από το διάλυμα (διακεκομμένη γραμμή). Τα δεδομένα στα διαγράμματα ομαδοποιούνται ανά είδος υλικού. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι οι δόσεις προσροφητή αποδίδονται σε μονάδες g/L, για καλύτερη σύγκριση. Έτσι, οι τιμές δόσης προσροφητή που φαίνονται στον Πίνακα 8 μετατρέπονται από 0.1, 0.2, 0.5 και 1g/40ml σε 2.5, 5, 12.5 και 25g/L, αντίστοιχα.



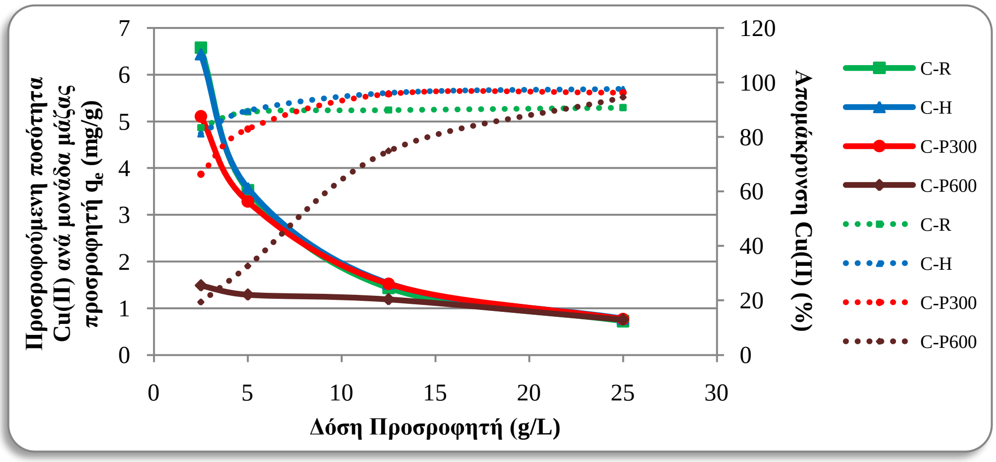
Διάγραμμα 14 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 15 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 16 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 17 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Κόμποστ

Τα δεδομένα των Διαγραμμάτων 14 – 17, δείχνουν ότι, με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα, αυξάνεται ταυτόχρονα το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) από το διάλυμα. Συγκεκριμένα, για μικρές δόσεις υλικού παρατηρείται απότομη αύξηση, εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερων ενεργών θέσεων ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας στο διάλυμα, ενώ για μεγαλύτερες δόσεις υλικού παρατηρείται αύξηση μικρότερου ρυθμού, εξαιτίας της μείωσης των διαθέσιμων (ελεύθερων) ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των υλικών, λόγω του κορεσμού τους. Αντίθετα, όσον αφορά στην προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά g προσροφητή (q_e), παρατηρείται ότι αυτή μειώνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα των προσροφητών στο διάλυμα, αρχικά με μεγάλο και στη συνέχεια με μικρότερο ρυθμό, εξαιτίας της ύπαρξης μη κορεσμένων ενεργών θέσεων, στην επιφάνεια των υλικών. Με λίγα λόγια, όταν η δόση προσροφητή είναι μεγαλύτερη, τότε η ποσότητα Cu(II) στο διάλυμα "μοιράζεται" μεταξύ περισσότερων σωματιδίων, με αποτέλεσμα να επέρχεται μερικός και όχι ολοκληρωτικός κορεσμός του καθενός [112, 123, 126]. Η συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων συνάδει με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν σε αρκετές βιβλιογραφικές πηγές, ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες: [14, 58, 110, 112, 123, 126].

Για τις φλούδες ρυζιού (Διάγραμμα 14) παρατηρείται ότι μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού επιτυγχάνεται με χρήση του R-P300, με εύρος 33.93 – 95.45%, ενώ μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης επιτυγχάνεται με χρήση του R-P600, με εύρος

1.78 – 7.65%. Όσον αφορά στα άλλα δύο υλικά το R-R έχει εύρος απομάκρυνσης 29.81 – 65.41%, ενώ το R-H, 11.59 – 36.12%. Σχετικά με την προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά g προσροφητή (q_e), οι τιμές της για το R-P300, κυμαίνονται από 2.682mg/g έως 0.763mg/g, από μικρότερες σε μεγαλύτερες δόσεις προσροφητή. Για τα υπόλοιπα υλικά, το εύρος τιμών για την προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) είναι 2.352 – 0.522mg/g, 0.912 – 0.288mg/g και 0.141 – 0.061mg/g, για τα R-R, R-H και R-P600, αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 15, που αφορά στο πυρηνόξυλο, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά των καμπυλών στα διαστήματα 0.1 – 0.5g/L και 0.5 – 1g/L. Στο διάστημα 0.1 – 0.5g/L, μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II), καθώς και μεγαλύτερη q_e, παρατηρείται για το P-R, με τα υπόλοιπα να ακολουθούν κατά σειρά P-P300 > P-H > P-P600. Στο σημείο όπου η δόση προσροφητή είναι 12.5g/L, οι τέσσερις καμπύλες του ποσοστού απομάκρυνσης, καθώς και οι τέσσερις της q_e, τέμνονται ανά δύο (P-R, P-P300 και P-H, P-P600). Στο διάστημα 0.5 – 1g/L, παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης χαλκού για τα P-P300 και P-P600, ενώ για τα P-R και P-H παραμένει σχεδόν σταθερή. Τα εύρη τιμών του ποσοστού απομάκρυνσης και της q_e των διαφορετικών μορφών πυρηνόξυλου είναι : 37.38 – 60.44% και 2.941 – 0.482mg/g για το P-R, 4.33 – 14.84% και 0.33 – 0.119mg/g για το P-H, 18.97 – 74.85% και 1.491 – 0.598mg/g για το P-P300 και 2.97 – 19.14% και 0.231 – 0.153mg/g για το P-P600.

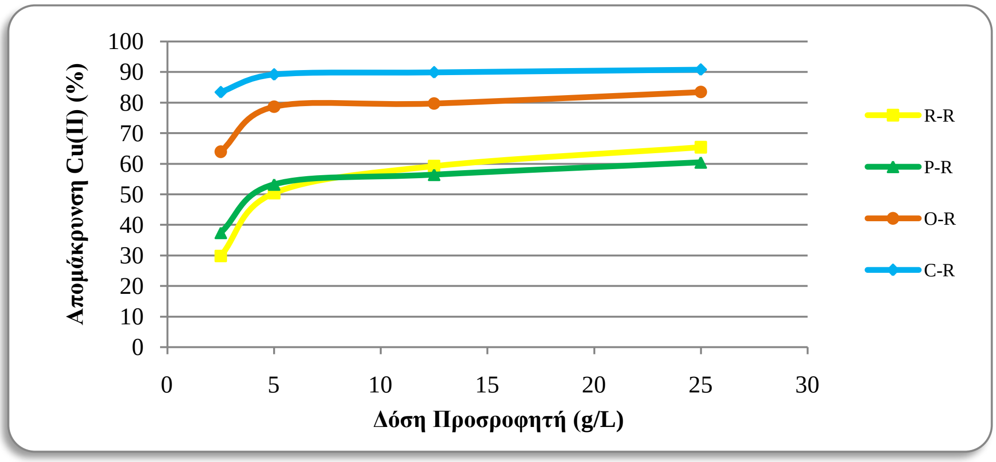
Στην περίπτωση των υπολειμμάτων πορτοκαλιού, στο Διάγραμμα 16, παρατηρείται ότι το O-R, τουλάχιστον μέχρι και την δόση των 12.5g/L, αποτελεί το υλικό με το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II), με εύρος τιμών, για το σύνολο των δόσεων, 63.94 – 83.47%. Το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) από την χρήση O-H, κυμαίνεται από 32.94 έως 69.54%, ενώ το O-P600 προκαλεί απομάκρυνση που κυμαίνεται από 3.15 έως 8.13%, αποτελώντας το υλικό με την μικρότερη αποτελεσματικότητα σε αυτή την περίπτωση. Όσον αφορά στο O-P300, η διακύμανση του ποσοστού απομάκρυνσης χαλκού εξαιτίας αυτού, ακολουθεί γραμμική πορεία, με εύρος τιμών 16.54 – 90.25%. Τα εύρη τιμών της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) για τα O-R, O-H, O-P300 και O-P600 είναι 5.06 – 0.667mg/g, 2.589 – 0.554mg/g, 1.316 – 0.721mg/g και 0.239 – 0.065mg/g, αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 17, οι καμπύλες του ποσοστού απομάκρυνσης των 3 εκ των 4 υλικών (C-R, C-H, C-P300), συγκεντρώνονται σε όλο τους το εύρος, σε μια περιοχή τιμών, ενώ η άλλη καμπύλη (C-P600) ξεκινάει από χαμηλότερες τιμές και καταλήγει στην ίδια περιοχή τιμών. Οι καμπύλες της q_e, χωρίζονται επίσης σε δύο ομάδες, αφού οι 3 από τις 4 σχεδόν ταυτίζονται, ενώ η τέταρτη συγκλίνει με τις υπόλοιπες μόνο στις τελευταίες τιμές της. Συγκεκριμένα τα εύρη τιμών του ποσοστού απομάκρυνσης και της q_e για το κάθε υλικό του διαγράμματος είναι : 83.42 – 90.79% και 6.579 – 0.724mg/g για το C-R, 81.15 – 97.62% και 6.444 – 0.779mg/g για το C-H, 66.31 – 96.26% και 5.108 – 0.767mg/g για το C-P300 και 19.38 – 94.54% και 1.488 – 0.755mg/g για το P-P600.

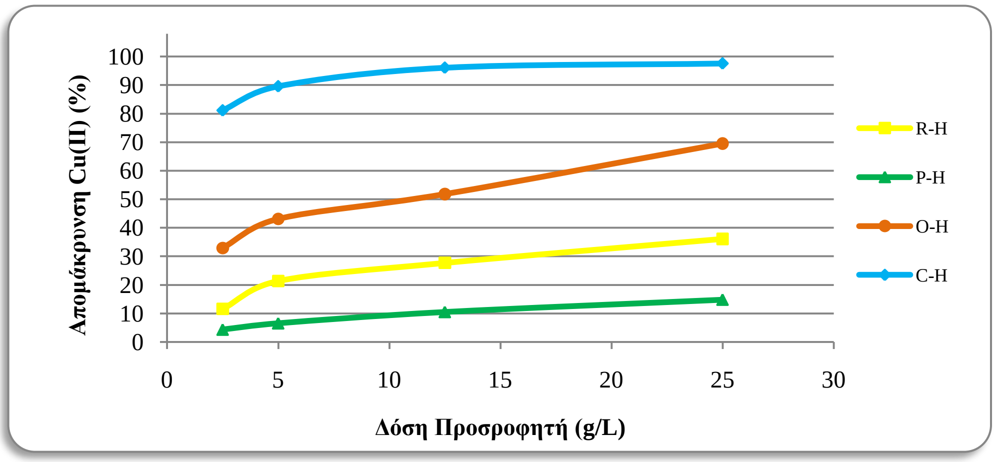
Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι, οι καμπύλες της q_e, ακολουθούν την ίδια σειρά προτίμησης με τις καμπύλες του ποσοστού απομάκρυνσης. Επίσης, οι κλίσεις τους υποδηλώνουν ότι η q_e επηρεάζεται από τη δόση προσροφητή, σε ίδιο βαθμό με την απομάκρυνση.

Σε γενικές γραμμές, τα υλικά που επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από την μεταβολή της δόσης προσροφητή στο διάλυμα, είναι τα Biochar της Πυρόλυσης στους 300°C. Ακόμα, οι δύο κατηγορίες επεξεργασμένων υλικών, για τα οποία εμφανίζεται μεγαλύτερη απομάκρυνση χαλκού σε συνθήκες δόσης προσροφητή 2.5 – 25g/L, είναι τόσο τα Biochar της Πυρόλυσης στους 300°C, όσο και τα Υδροθερμικά Biochar.

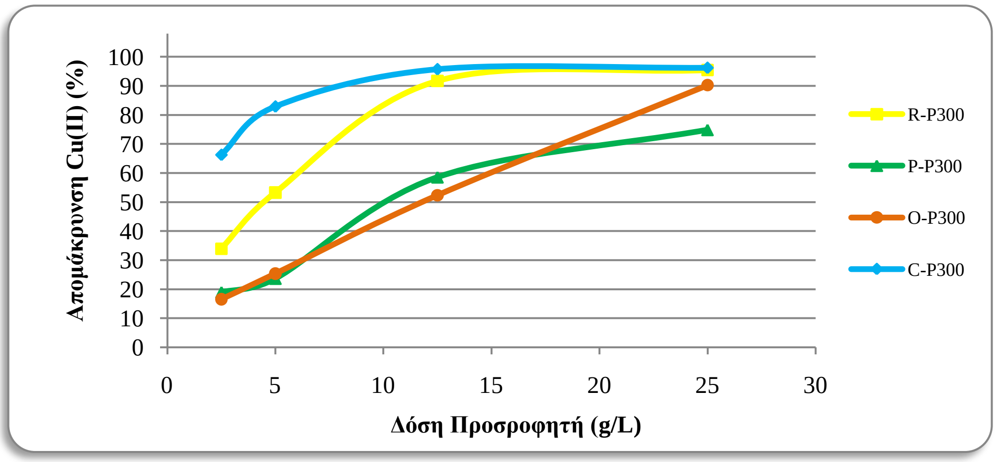
Ακολουθούν τα Διαγράμματα 18 – 21, που περιγράφουν την μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) συναρτήσει της δόσης προσροφητή, όπου τα δεδομένα ομαδοποιούνται ανά κατηγορία υλικού.



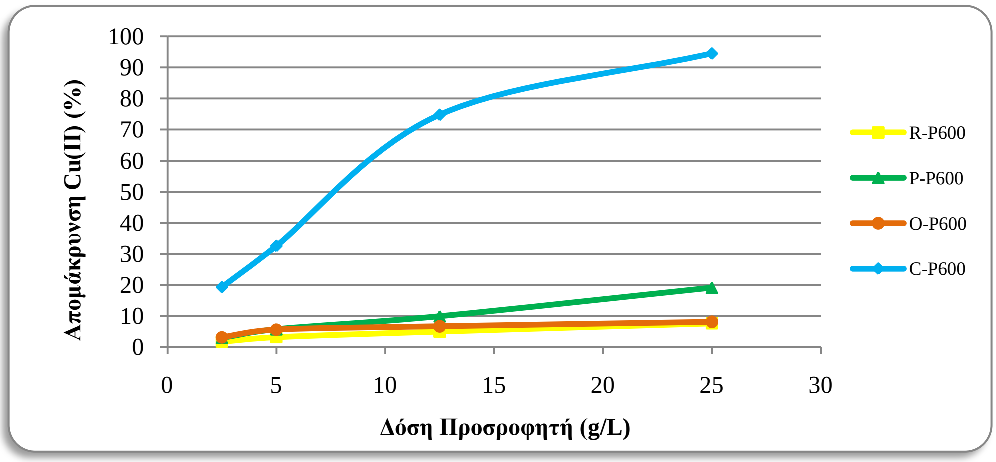
Διάγραμμα 18 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή - Ανεπεξέργαστα Υλικά



Διάγραμμα 19 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Υδροθερμικά Biochar



Διάγραμμα 20 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Biochar Πυρόλυσης στους 300°C



Διάγραμμα 21 : Επίδραση Δόσης Προσροφητή – Biochar Πυρόλυσης στους 600°C

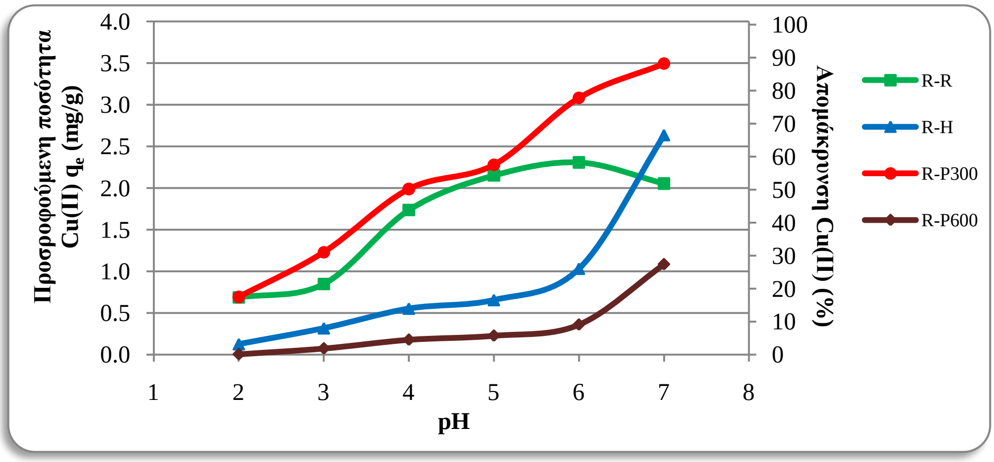
Για όλες τις κατηγορίες υλικών (Διαγράμματα 18 – 21), το κόμποστ είναι το είδος υλικού για το οποίο παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II), με μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης ~98%, στην περίπτωση του C-H, σε δόση προσροφητή 25g/L. Όσον αφορά στα εξεταζόμενα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, η μετέπειτα σειρά των υλικών διαφέρει ανάλογα με την εκάστοτε κατηγορία. Συγκεκριμένα, για τα ανεπεξέργαστα υλικά παρατηρείται ότι με τα υπολείμματα πορτοκαλιού επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση, ενώ οι τιμές για τις φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο είναι παραπλήσιες. Αντίθετα για τα υδροθερμικά biochar η σειρά προτίμησης της προσρόφησης είναι O > R > P, ενώ για τα biochar της πυρόλυσης στους 300°C οι φλούδες ρυζιού υπερβαίνουν τα υπολείμματα πορτοκαλιού και το πυρηνόξυλο, τα οποία εναλλάσσονται, έχοντας στα περισσότερα σημεία παραπλήσιες τιμές. Σχετικά με τα biochar της πυρόλυσης στους 600°C, παρατηρείται ότι οι τιμές ποσοστού απομάκρυνσης για τα τρία αυτά υλικά είναι παραπλήσιες και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις δεν ξεπερνούν το ποσοστό του 10%.

Τέλος, στο σύνολο των διαγραμμάτων αυτής της ενότητας προκύπτει ότι, για τα περισσότερα υλικά, η απομάκρυνση Cu(II) είναι ικανοποιητική ή σταθεροποιείται σε δόση προσροφητή 5 – 12.5g/L, ή αλλιώς 0.2 – 0.5g/40ml. Έτσι, για την πραγματοποίηση των υπόλοιπων πειραμάτων προσρόφησης επιλέχτηκε η τιμή των 0.2g/40ml (5g/L).

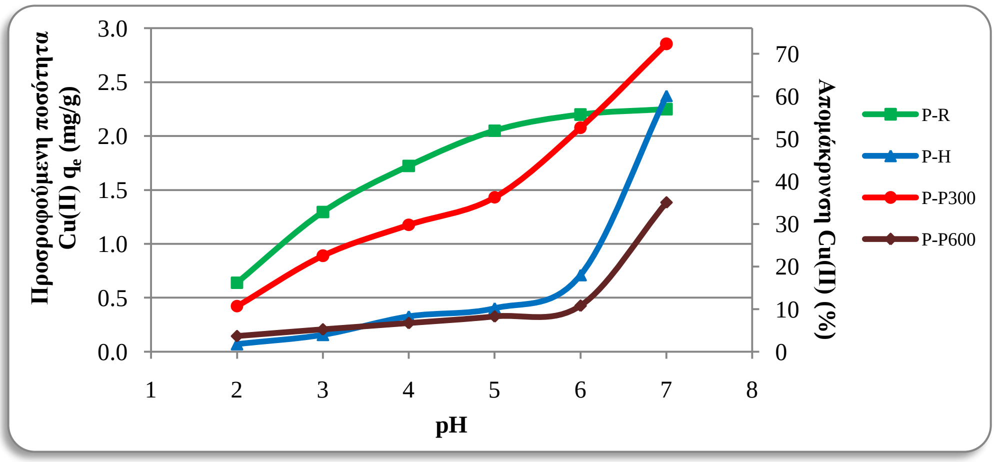
5.4.2 Επίδραση pH

Το pH είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που ελέγχουν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα [14, 112, 123, 126]. Συγκεκριμένα, αναγνωρίζεται ως η πιο σημαντική μεταβλητή, που διέπει την προσρόφηση σε υδατικά διαλύματα. Αυτό γίνεται εν μέρει, εξαιτίας του γεγονότος, ότι τα ίδια τα ιόντα υδρογόνου είναι ισχυρά ανταγωνιστικές προσροφούμενες ουσίες και εν μέρει εξαιτίας της επίδρασης του pH του διαλύματος στον βαθμό ιονισμού και ειδογένεσης των μεταλλικών ιόντων, καθώς και στην επιφανειακή φόρτιση του προσροφητή [108, 110, 112].

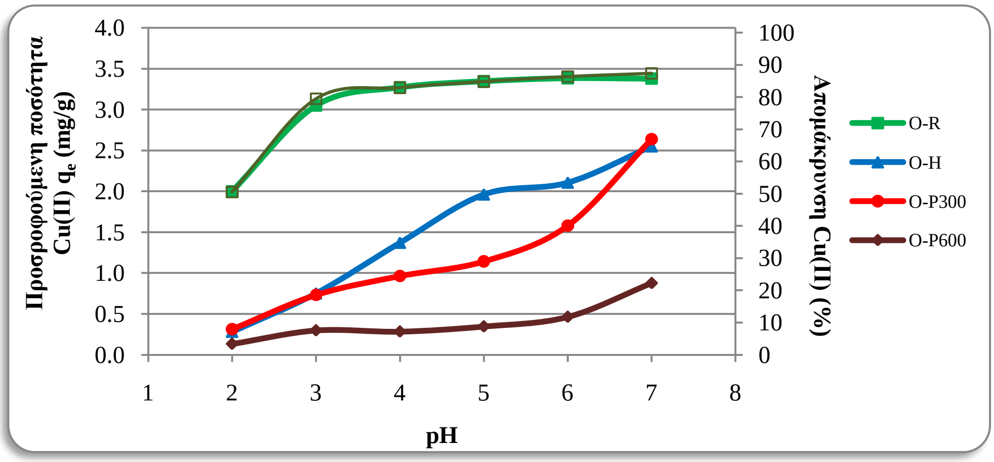
Στη συνέχεια παρατίθενται τα Διαγράμματα 22 – 25, που περιγράφουν την μεταβολή της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή και του ποσοστού απομάκρυνσής του, συναρτήσει του pH, με τα δεδομένα τους ομαδοποιημένα ανά είδος υλικού.



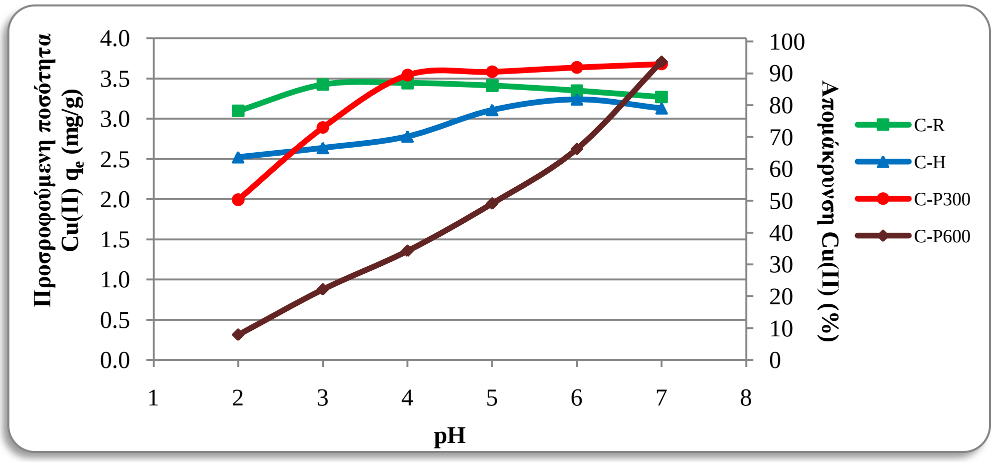
Διάγραμμα 22 : Επίδραση pH – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 23 : Επίδραση pH – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 24 : Επίδραση pH – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 25 : Επίδραση pH – Κόμποστ

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 22 – 25, προκύπτει το γενικό συμπέρασμα ότι, τόσο η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά g υλικού (ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα υλικά), όσο και η % απομάκρυνση Cu(II), επηρεάζεται από την μεταβολή του pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, με την αύξηση του pH, στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται συνεχής αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II). Υπάρχουν όμως και κάποιες περιπτώσεις, στις οποίες παρατηρείται αρχικά αύξηση και στη συνέχεια μείωση των δύο αυτών παραμέτρων, στις περισσότερο αυξημένες τιμές pH. Η μειωμένη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) σε χαμηλές τιμές pH, οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ιόντων H^+ στο διάλυμα, τα οποία έχουν υψηλή κινητικότητά και δρουν ανταγωνιστικά με τα ιόντα Cu^{2+}, μειώνοντας έτσι την διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης. Ειδικότερα, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις H^+, η επιφάνεια των προσροφητών φορτίζεται θετικά, μειώνοντας την έλξη μεταξύ του προσροφητή και των ιόντων του μετάλλου. Αντίθετα, καθώς το pH αυξάνεται, η επιφάνεια του προσροφητή φορτίζεται αρνητικά και γίνεται ξανά διαθέσιμη για τα ιόντα του μετάλλου. Η μείωση της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) σε μεγαλύτερες τιμές pH (σε αυτή την περίπτωση, 5 – 7), πιθανόν να οφείλεται στον σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων υδροξυλίου [14, 55, 57, 112, 123, 126]. Παρόλα αυτά υπάρχει η πιθανότητα να οφείλεται και σε κάποιο πειραματικό σφάλμα. Τα προαναφερόμενα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αντίστοιχα μεγάλου αριθμού βιβλιογραφικών δεδομένων, ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες: [3, 14, 55, 57, 58, 108, 110, 112, 123, 126].

Στο Διάγραμμα 22, που αναφέρεται στις φλούδες ρυζιού, το υλικό που παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) είναι το R-P300, με μέγιστες τιμές 3.492mg/g και 87.57%, αντίστοιχα, σε pH 7, ενώ τις μικρότερες τιμές παρουσιάζει το R-P600, φτάνοντας μέχρι τα 1.085mg/g και 27.23%, πάλι σε pH 7. Όσον αφορά στα άλλα δύο ενδιάμεσα υλικά, στο εύρος τιμών pH 2 – 6, μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζει το R-R, ενώ σε pH 7, οι τιμές προσροφούμενης ποσότητας και απομάκρυνσης Cu(II) για το R-H (2.633mg/g και 66.03%), υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές του R-R, το οποίο παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές του σε pH 6 (2.053mg/g και 52.18%). Επίσης παρατηρείται, ότι οι καμπύλες των R-H, R-P300 και R-P600 έχουν μια συνεχή αύξουσα πορεία σε όλες τις τιμές pH, μάλιστα ραγδαία στην τελευταία τιμή για τα R-H και R-P600 σε σχέση με τις προηγούμενες τιμές, όπου ο ρυθμός αύξησης είναι μικρός. Αντίθετα, η καμπύλη του R-R φθίνει στο διάστημα pH 6 – 7.

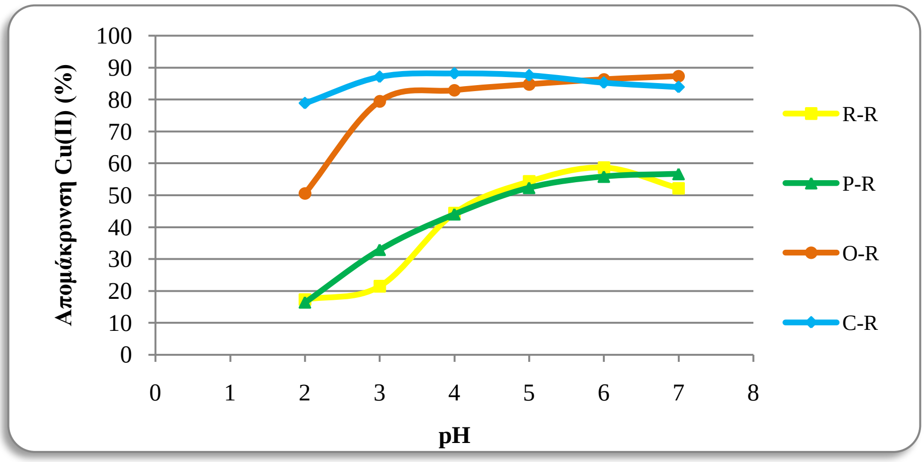
Το Διάγραμμα 23, αφορά στο πυρηνόξυλο. Παρατηρείται ότι όλες οι καμπύλες έχουν αύξουσα τάση από την αρχή μέχρι το τέλος, παρουσιάζουν όμως διαφορετική συμπεριφορά σε διαφορετικά εύρη τιμών. Συγκεκριμένα σε τιμές pH 2 – 6, μεγαλύτερες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) εμφανίζονται για το P-R, με το P-P300 να ακολουθεί. Οι άλλες δύο καμπύλες εναλλάσσονται στο διάστημα αυτό, σε χαμηλότερες τιμές από αυτές των άλλων υλικών, με την καμπύλη του P-H να υπερβαίνει αυτή του P-P600 στα περισσότερα σημεία. Σε pH 7, όπου οι καμπύλες συναντούν τις μέγιστες τιμές τους, η προαναφερόμενη σειρά αλλάζει έχοντας πλέον ως εξής: P-P300 με 2.855mg/g και 72.32% > P-H με 2.373mg/g και 60.03% > P-R με 2.249mg/g και 56.6% > P-P600 με 1.384mg/g και 35.1%. Σε αυτή την περίπτωση επίσης, παρατηρείται ραγδαία αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) στην τελευταία τιμή pH για τα P-H και P-P600.

Όσον αφορά στα υπολείμματα πορτοκαλιού, στο Διάγραμμα 24 παρατηρείται ότι μεγαλύτερες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) παρουσιάζει το O-R, φτάνοντας τις μέγιστες τιμές 3.385mg/g και 87.34%, αντίστοιχα για το πρώτο σε pH 6 και για το δεύτερο σε pH 7. Σε pH 5 και 7 οι τιμές της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) είναι ελαφρά χαμηλότερες από την μέγιστη (3.348mg/g και 3.379mg/g αντίστοιχα), γεγονός που υποδεικνύει ότι ουσιαστικά υφίσταται σταθεροποίηση της τιμής, ήδη από pH 5 – 6. Σχετικά με τις καμπύλες των O-H και O-P300, στο διάγραμμα φαίνεται ότι, ενώ για pH 2 – 3 οι τιμές τους είναι παραπλήσιες, για pH 3 – 7 οι καμπύλες απομακρύνονται μεταξύ τους, με αυτήν του O-H να υπερβαίνει αυτήν του O-P300. Σε pH 7, οι δύο καμπύλες πλησιάζουν ξανά, παίρνοντας τις μέγιστες τιμές τους, 2.551mg/g και 64.44% για το O-H και 2.638mg/g και 66.41% για το O-P300. Οι τιμές της καμπύλης του O-P600 στο διάστημα pH 2 – 6, αυξάνονται με πολύ μικρό ρυθμό, γεγονός που σημαίνει ότι στην ουσία παραμένουν σχεδόν σταθερές. Η διαφορά επέρχεται σε pH 7 όπου παρατηρείται αύξηση, ίδιου μεγέθους με την συνολική αύξηση που παρατηρήθηκε στο διάστημα pH 2 – 6.

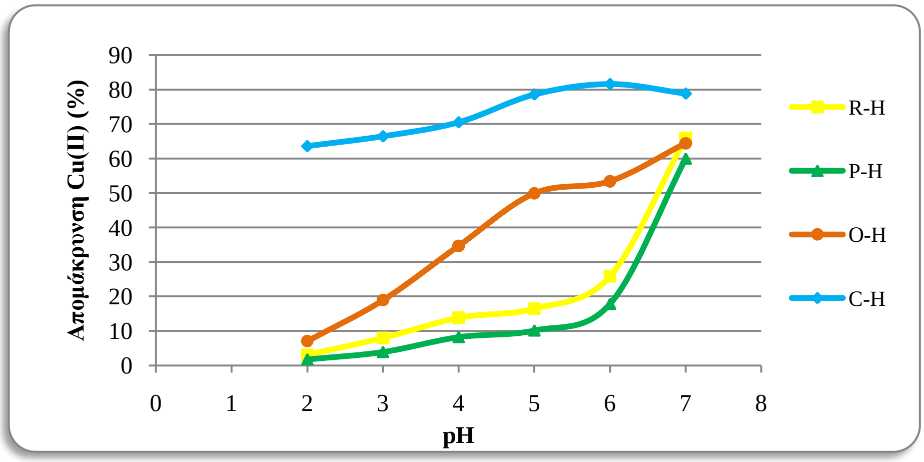
Τέλος, στο Διάγραμμα 25, που παρουσιάζει τα δεδομένα που αφορούν στο κόμποστ, αρχικά μπορεί να παρατηρηθεί μια συγκέντρωση των καμπυλών C-R, C-H και C-P300 στην ίδια περιοχή τιμών. Συγκεκριμένα, η προσροφούμενη ποσότητα και το ποσοστό απομάκρυνσης για το C-P300 αυξάνονται ραγδαία στο διάστημα pH 2 – 4, ενώ από εκεί και έπειτα ο ρυθμός αύξησής τους ελαττώνεται αρκετά μέχρι το pH 7, όπου η καμπύλη παίρνει τις μέγιστες τιμές της, 3.68mg/g και 93.09%, αντίστοιχα. Διαφορετική είναι η συμπεριφορά της καμπύλης του C-R, η οποία είναι αύξουσα στο διάστημα pH 2 – 4, φτάνοντας τις μέγιστες τιμές της 3.444mg/g και 88.23%, ενώ στη συνέχεια αποκτά φθίνουσα τάση. Παρόμοια συμπεριφέρεται και η καμπύλη του C-H, η οποία όμως είναι αύξουσα στο διάστημα pH 2 – 6, με μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) 3.24mg/g και μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 81.63%, και φθίνουσα στο διάστημα pH 6 – 7. Η καμπύλη του C-P600 από την άλλη, είναι σχεδόν γραμμική και παρουσιάζει τον υψηλότερο ρυθμό αύξησης, παίρνοντας τις μέγιστες τιμές όλων 3.709mg/g και 93.15%, σε pH 7.

Γενικά, σε όλα τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι τα υλικά που δέχθηκαν την μεγαλύτερη επιρροή από την μεταβολή του pH ήταν τα Biochar της Πυρόλυσης, τόσο στους 300°C όσο και στους 600°C. Επιπλέον, για τις φλούδες ρυζιού, το πυρηνόξυλο και το κόμποστ, η κατηγορία υλικών με τις μεγαλύτερες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) στο διάστημα pH 4 – 7, όσον αφορά στα επεξεργασμένα υλικά, είναι αυτή των Biochar της Πυρόλυσης στους 300°C. Από την άλλη για τα υπολείμματα πορτοκαλιού, αυτή την θέση λαμβάνει το Υδροθερμικό Biochar.

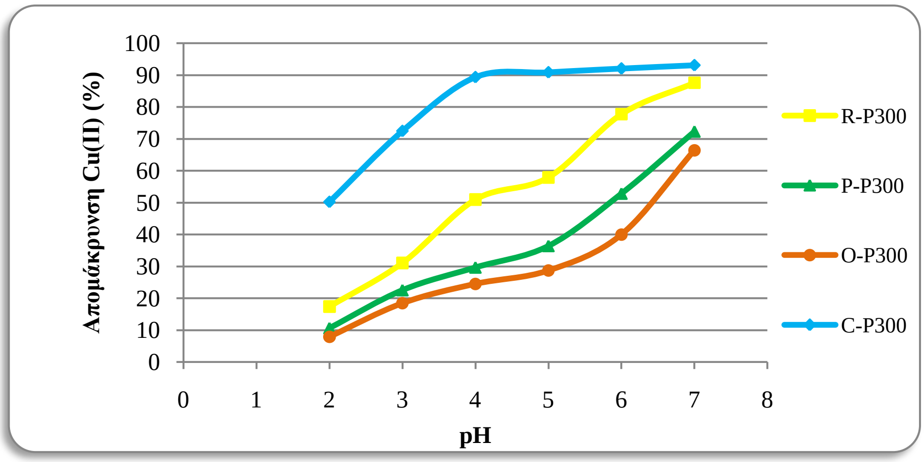
Ακολουθούν τα Διαγράμματα 26 – 29, που περιγράφουν την μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) συναρτήσει του pH, όπου τα δεδομένα ομαδοποιούνται ανά κατηγορία υλικού.



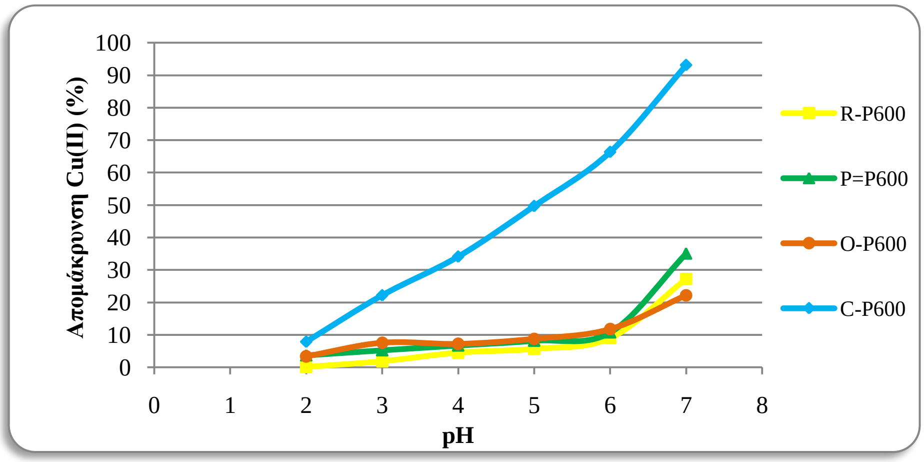
Διάγραμμα 26 : Επίδραση pH – Ανεπεξέργαστα Υλικά



Διάγραμμα 27 : Επίδραση pH – Υδροθερμικά Biochar



Διάγραμμα 28 : Επίδραση pH – Biochar Πυρόλυσης στους 300°C



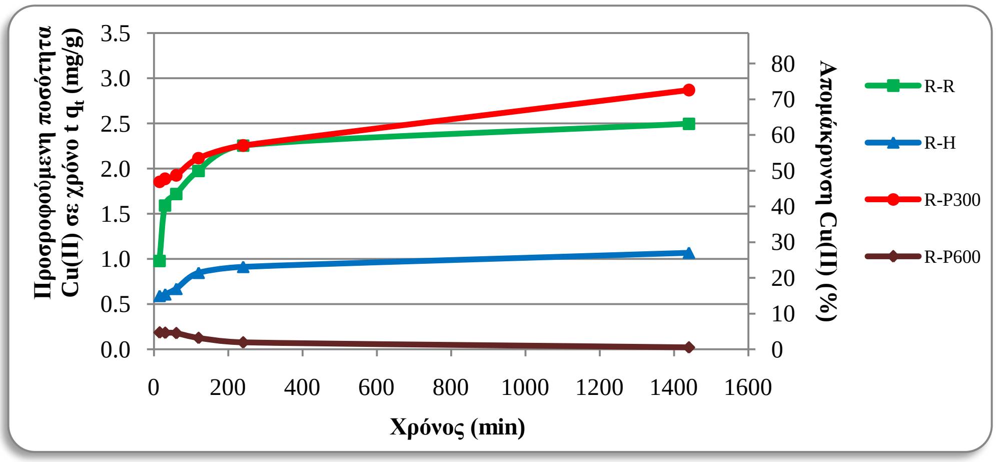
Διάγραμμα 29 : Επίδραση pH – Biochar Πυρόλυσης στους 600°C

Από παρατήρηση των Διαγραμμάτων 26 – 29, προκύπτει ότι σε όλες τις κατηγορίες υλικών, το είδος υλικού που προκαλεί σε γενικές γραμμές την μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II), στις εξεταζόμενες τιμές pH είναι το κόμποστ, με μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 93.15%, στην περίπτωση του C-P600, σε pH 7. Η μετέπειτα σειρά των υλικών αλλάζει από κατηγορία σε κατηγορία. Για τα ανεπεξέργαστα υλικά παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II) με χρήση υπολειμμάτων πορτοκαλιού, ενώ οι φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο, προκαλούν περίπου ίδιου βαθμού απομάκρυνση, καθώς μεταβάλλεται το pH. Όσον αφορά στην κατηγορία των υδροθερμικών biochar, η σειρά προτίμησης για την απομάκρυνση Cu(II) είναι O > R > P, ενώ για τα biochar της πυρόλυσης στους 300°C ισχύει R > P > O. Στο Διάγραμμα 29 παρατηρείται ότι η χρήση των biochar της πυρόλυσης των υπό μελέτη αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων στους 600°C, έχει ως αποτέλεσμα παραπλήσιες τιμές ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II), οι οποίες σε pH 2 – 6 περιορίζονται μέχρι ένα ποσοστό 10%, ενώ σε pH 7 αυξάνονται, χωρίς όμως να ξεπερνούν το 40%.

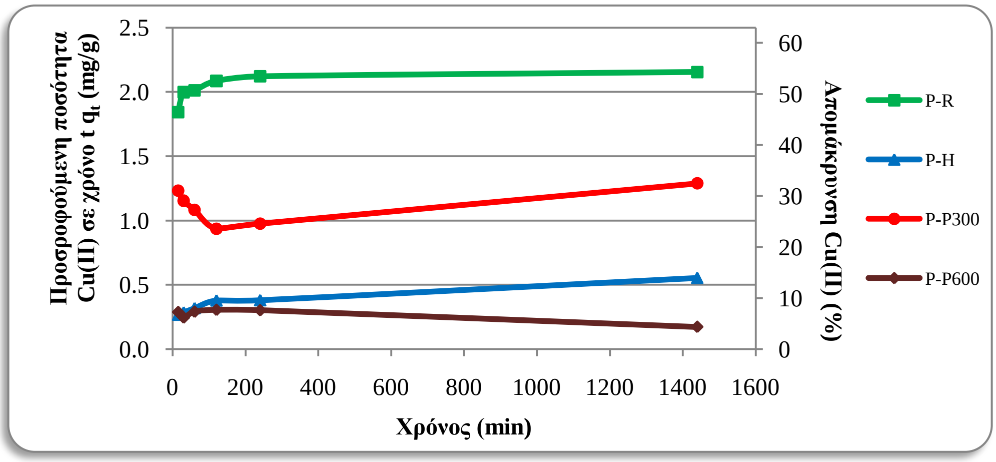
Ένα επιπλέον σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από την παρατήρηση των διαγραμμάτων, είναι το γεγονός ότι η απομάκρυνση του Cu(II) από το διάλυμα, στις περισσότερες περιπτώσεις, αρχίζει να σταθεροποιείται σε τιμή pH 5 – 6. Έτσι, για την πραγματοποίηση των υπόλοιπων πειραμάτων προσρόφησης επιλέχθηκε τιμή pH 5. Συγκεκριμένα, επειδή σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μείωση της απομάκρυνσης Cu(II) σε pH 5 – 7, καθώς επίσης, επειδή από βιβλιογραφικά δεδομένα [54, 108] είναι γνωστό ότι σε τιμές pH > 6.2, λαμβάνει χώρα χημική κατακρήμνιση για $Cu(OH)_2$ (s). Για τους παραπάνω λόγους θεωρήθηκε ότι με αρχικό pH 5, κάποια πιθανή αύξηση του pH κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, δεν θα είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της απομάκρυνσης Cu(II).

5.4.3 Επίδραση Χρόνου Επαφής

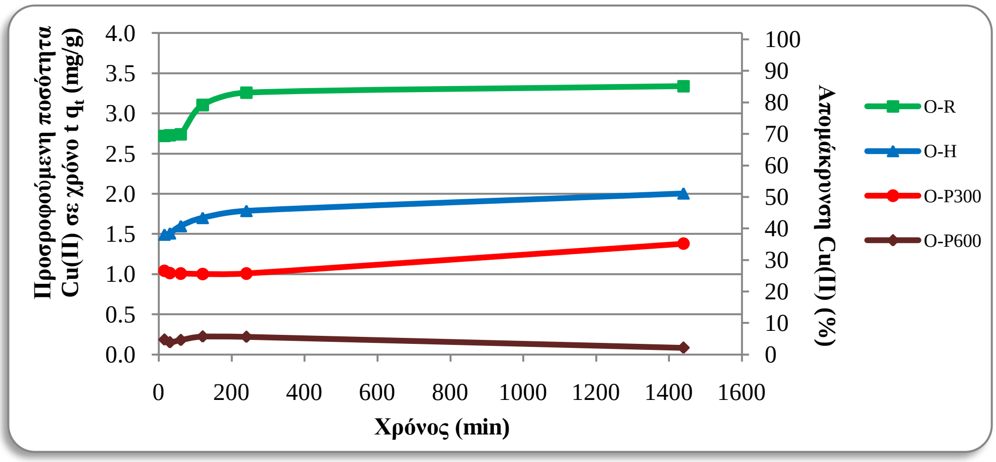
Στα Διαγράμματα 30 – 33, φαίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης του χρόνου επαφής, στην προσρόφηση χαλκού στα χρησιμοποιούμενα υλικά, ομαδοποιημένα ανά είδος υλικού.



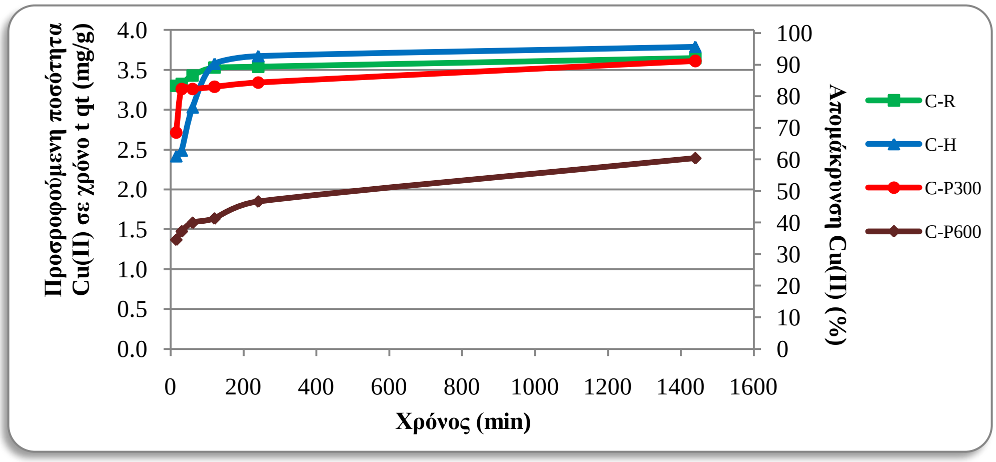
Διάγραμμα 30 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 31 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 32 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 33 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Κόμποστ

Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι, με την αύξηση του χρόνου επαφής, η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά g υλικού, καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II), υφίστανται αύξηση, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση χαλκού λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια, ένα σχετικά γρήγορο στην αρχή, το οποίο φαίνεται να διαρκεί για τις πρώτες 2 – 4 ώρες ανάδευσης, και ένα αργό στη συνέχεια. Το γεγονός ότι ο ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) στο αρχικό στάδιο είναι αρκετά υψηλός, δικαιολογείται από την ύπαρξη περισσότερων διαθέσιμων ενεργών θέσεων ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής, επέρχεται κορεσμός των ενεργών θέσεων της επιφάνειας των προσροφητών, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) [112]. Το γεγονός ότι η προσρόφηση Cu(II) λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια, συμφωνεί με αρκετές βιβλιογραφικές πηγές παρόμοιου περιεχομένου, ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες: [3, 14, 55, 57, 58, 110, 112, 123, 126].

Στο Διάγραμμα 30 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) στις διάφορες μορφές φλουδών ρυζιού. Για τα 3 από τα 4 υλικά, R-R, R-H και R-P300, οι καμπύλες ακολουθούν την προαναφερόμενη πορεία δύο σταδίων ενός γρήγορου και ενός αργού, με επίτευξη της ισορροπίας μεταξύ 2 – 4h και με μέγιστες προσροφούμενες ποσότητες χαλκού σε χρόνο 24h, 2.496mg/g, 1.069mg/g και 2.87mg/g, αντίστοιχα. Επίσης, οι μέγιστες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού για αυτά τα υλικά είναι αντίστοιχα 63.31%, 27.05% και 72.35%. Η καμπύλη του R-P600, έχει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά, αφού παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου ακολουθεί ελαφρώς φθίνουσα πορεία. Επειδή όμως το εύρος των τιμών της καμπύλης είναι πολύ μικρό θεωρείται ότι ουσιαστικά δεν υπάρχουν σημαντικές μεταβολές στην προσρόφηση Cu(II) σε αυτό το υλικό και μάλιστα οι μέγιστες τιμές που παρατηρούνται για τα δύο εξεταζόμενα μεγέθη είναι 0.187mg/g και 4.72%. Ακόμα παρατηρείται ότι καθ' όλη τη διάρκεια της προσρόφησης, οι τιμές τόσο της προσροφούμενης ποσότητας, όσο και του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) στο R-P300, είναι μεγαλύτερες από αυτές στο R-R, οι οποίες με τη σειρά τους υπερβαίνουν τις τιμές του R-H και του R-P600.

Στο Διάγραμμα 31, παρατηρείται ότι μόνο οι καμπύλες των P-R και P-H ακολουθούν την πορεία δύο σταδίων, επιτυγχάνοντας την κατάσταση ισορροπίας σε χρόνο επαφής 2-4h. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, παρατηρείται ελάχιστη ή σχεδόν μηδαμινή μεταβολή στις τιμές των καμπυλών τους, με τις μέγιστες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) να είναι αντίστοιχα 2.155mg/g και 54.83% για το P-R και 0.554mg/g και 14.02% για το P-H. Όσον αφορά στα biochar από την πυρόλυση του πυρηνόξυλου, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά. Το P-P600, συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο με το R-P600, του Διαγράμματος 30, δηλαδή με την αύξηση του χρόνου επαφής, η προσροφούμενη ποσότητα και η απομάκρυνση Cu(II), υφίστανται κάποιες αυξομειώσεις και καταλήγουν σε μια ελάχιστη τιμή. Μέγιστες τιμές της συγκεκριμένης καμπύλης παρατηρούνται σε χρόνο επαφής 2h και είναι 0.305mg/g και 7.73%. Για την καμπύλη του P-P300 παρατηρείται, ότι η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II), καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσής του, σε χρονικό διάστημα 0 – 2h, μειώνονται σταδιακά, ενώ στο διάστημα 2 – 24h, αυξάνονται, φτάνοντας στις μέγιστες τιμές τους 1.289mg/g και 32.59%, οι οποίες είναι παραπλήσιες με τις αντίστοιχες αρχικές τιμές. Η συμπεριφορά της συγκεκριμένης καμπύλης, κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε κάποιο πειραματικό σφάλμα. Επιπλέον παρατηρείται ότι σε αυτό το διάγραμμα, μεγαλύτερες τιμές εμφανίζει η καμπύλη του P-R, με τις άλλες να ακολουθούν σε σειρά: P-P300 > P-H > P-P600.

Στο Διάγραμμα 32, παρατηρείται ότι οι επιμέρους καμπύλες των διαφόρων μορφών υπολειμμάτων πορτοκαλιού, έχουν παρόμοια μορφή με τις καμπύλες των αντίστοιχων μορφών πυρηνόξυλου στο Διάγραμμα 31. Παρόλα αυτά δεν έχουν την ίδια σειρά. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση Cu(II) στο ανεπεξέργαστο υλικό O-R, και στο υδροθερμικά επεξεργασμένο υλικό O-H, συνίσταται από ένα γρήγορο στάδιο που διαρκεί τις πρώτες 2 – 4h, καθώς και από ένα αργό στάδιο, κατά το οποίο παραμένει σχεδόν σταθερή με μέγιστες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης 3.338mg/g και 84.81%, για το O-R και 2.006mg/g και 50.77%, για το O-H. Όσον αφορά τα biochar της πυρόλυσης, οι καμπύλες των O-P300 και O-P600 ακολουθούν ακριβώς την ίδια πορεία με τις αντίστοιχες του Διαγράμματος 31, αλλά με λιγότερο έντονο ρυθμό (μικρότερες κλίσεις) και σε διαφορετικά εύρη τιμών, έχοντας μέγιστες τιμές 1.38mg/g και 35.18%, και 0.223mg/g και 5.63%, αντίστοιχα. Εδώ, όπως και στο Διάγραμμα 31, η μορφή της καμπύλης του O-P300 πιθανόν να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Η σειρά προτίμησης της προσρόφησης Cu(II) στα υλικά αυτά με την πάροδο του χρόνου, έχει ως εξής: O-R > O-H > O-P300 > O-P600.

Στο Διάγραμμα 33, καταρχάς παρατηρείται ότι όλες οι καμπύλες έχουν την ίδια μορφή, που σημαίνει ότι η προσρόφηση Cu(II), για όλα τα υλικά, ακολουθεί την ίδια περίπου πορεία δύο σταδίων. Ακόμα, όπως και στα διαγράμματα 17 και 25, οι καμπύλες των C-R, C-H και C-P300, συγκεντρώνονται σε μια περιοχή τιμών, επιτυγχάνοντας την ισορροπία, τόσο στον ίδιο περίπου χρόνο επαφής, που είναι οι 2 – 4h, όσο και σε παραπλήσιες μέγιστες τιμές προσροφούμενης ποσότητας και ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II), αφού αυτές είναι 3.647mg/g και 92.47%, 3.789mg/g και 95.02%, 3.611mg/g και 91.62%, για τα C-R, C-H και C-P300, αντίστοιχα. Από την άλλη, η καμπύλη του C-P600, κυμαίνεται σε χαμηλότερες τιμές, επιτυγχάνοντας την ισορροπία επίσης σε χρόνο επαφής 2 – 4h και αποκτώντας τις μέγιστες τιμές των 2.392mg/g και 60.74%, σε χρόνο επαφής 24h. Εδώ η σειρά προτίμησης προσρόφησης Cu(II) με την πάροδο του χρόνου και κυρίως μετά τις 2h, είναι: C-H > C-R > C-P300 > C-P600.

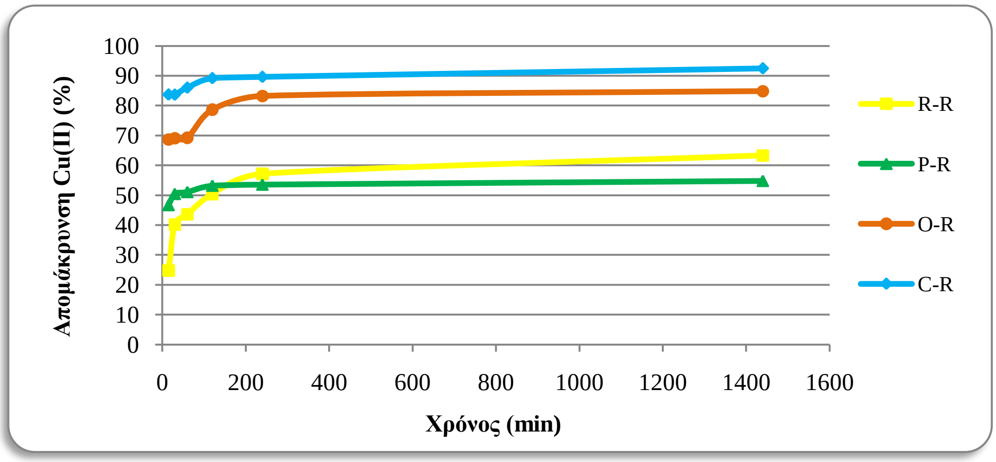
Γενικά, συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 30 – 33, διαπιστώνεται ότι η κατηγορία επεξεργασμένων υλικών για την οποία επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσροφούμενη ποσότητα, αλλά και μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής, είναι τα Biochar της Πυρόλυσης στους 300°C, για τις φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο και τα Υδροθερμικά Biochar για τα υπολείμματα πορτοκαλιού και το κόμποστ.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, για το κάθε προσροφητικό υλικό, προκύπτει η πειραματική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας, $q_{e,exp}$. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν οι τιμές στην χρονική στιγμή των 24h, για όλα τα υλικά, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 15.

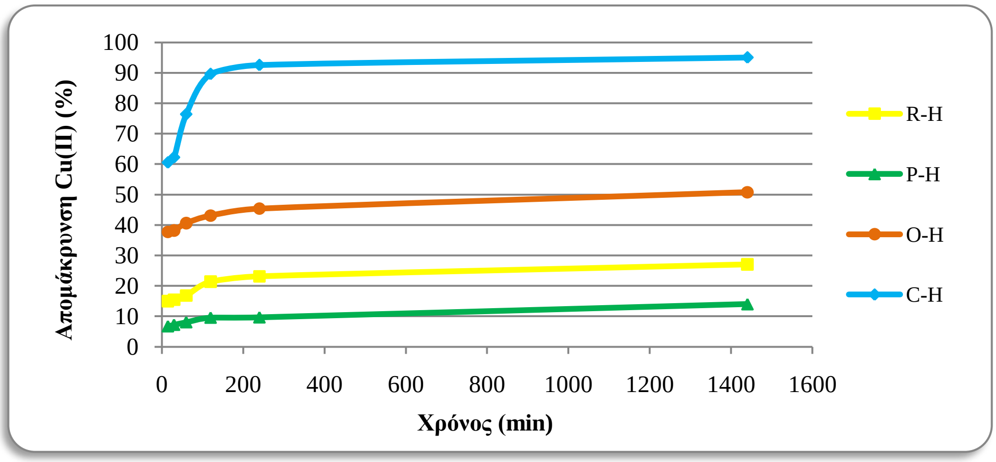
Πίνακας 15 : Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή, σε κατάσταση ισορροπίας

Υλικό	$q_{e, exp}$ (mg/g)
Φλούδες Ρυζιού	
R-R	2.496
R-H	1.069
R-P300	2.870
R-P600	0.021
Πυρηνόξυλο	
P-R	2.155
P-H	0.554
P-P300	1.289
P-P600	0.173
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	
O-R	3.338
O-H	2.006
O-P300	1.380
O-P600	0.084
Κόμποστ	
C-R	3.647
C-H	3.789
C-P300	3.611
C-P600	2.392

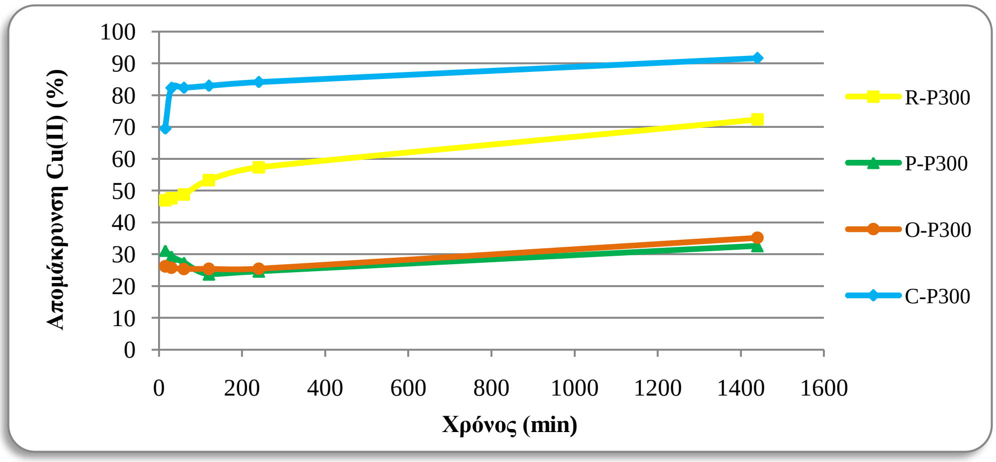
Στη συνέχεια παρατίθενται τα Διαγράμματα 34 – 37, που περιγράφουν την μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) από το διάλυμα συναρτήσει του χρόνου επαφής, στα οποία τα δεδομένα ομαδοποιούνται ανά κατηγορία υλικού.



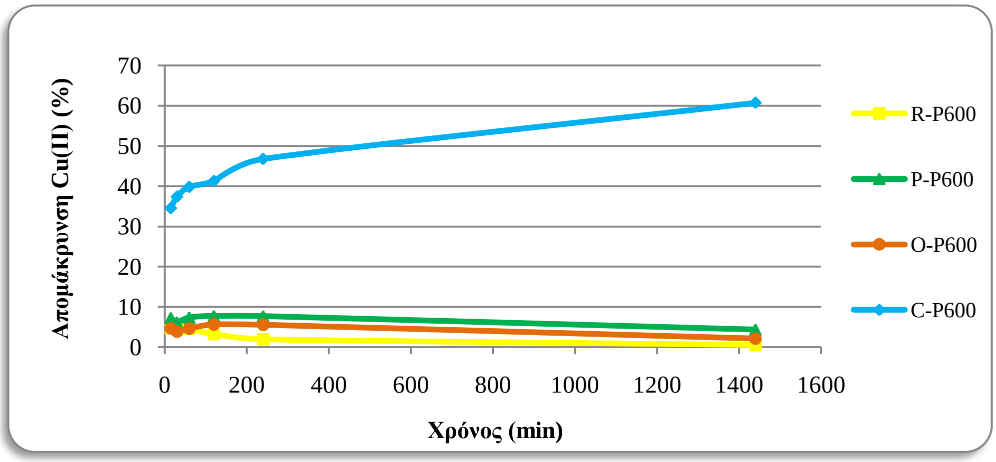
Διάγραμμα 34 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Ανεπεξέργαστα Υλικά



Διάγραμμα 35 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Υδροθερμικά Biochar



Διάγραμμα 36 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Biochar Πυρόλυσης στους 300°C



Διάγραμμα 37 : Επίδραση Χρόνου Επαφής – Biochar Πυρόλυσης στους 600°C

Μετά από παρατήρηση των Διαγραμμάτων 34 – 37, προκύπτει ότι σε κάθε περίπτωση, το είδος υλικού για το οποίο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II), σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας προσρόφησης είναι το κόμποστ, με την μέγιστη απομάκρυνση να συναντάται για το C-H, με ποσοστό ~95% σε χρόνο επαφής 24h. Η μετέπειτα σειρά προτίμησης της προσρόφησης Cu(II) ανά κατηγορία υλικών, κυρίως μετά τις 2h, μεταβάλλεται. Για τα ανεπεξέργαστα υλικά, καθώς και για τα υδροθερμικά biochar παρατηρείται η ίδια σειρά, δηλαδή: O > R > P, αλλά οι αντίστοιχες καμπύλες στα δύο διαγράμματα (34, 35) δεν κινούνται στα ίδια εύρη τιμών. Όσον αφορά στα biochar της πυρόλυσης στους 300°C, παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II) με χρήση φλουδών ρυζιού, ενώ με τη χρήση υπολειμμάτων πορτοκαλιού και πυρηνόξυλου επιτυγχάνονται χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης, παραπλήσια μεταξύ τους. Τέλος, για τα biochar της πυρόλυσης των R-P600, P-P600 και O-P600 στους 600°C μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης Cu(II) είναι παραπλήσια μεταξύ τους και ανά υλικό παραμένουν σχεδόν σταθερά σε ποσοστό κάτω του 10%.

Στα διαγράμματα αυτής της ενότητας παρατηρείται ότι, για τα περισσότερα υλικά, η απομάκρυνση Cu(II) αρχίζει να σταθεροποιείται μετά από χρόνο επαφής 2 – 4h, όπως έχει ήδη προαναφερθεί. Έτσι, για την πραγματοποίηση των υπόλοιπων πειραμάτων προσρόφησης επιλέχτηκε χρόνος επαφής 2h.

<u>Μελέτη Κινητικής Προσρόφησης</u>

Ακολουθεί η μελέτη της κινητικής των μηχανισμών προσρόφησης Cu(II) στα 16 υπό μελέτη υλικά, για την πραγματοποίηση της οποίας χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των παραπάνω διαγραμμάτων (30 – 37) . Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν τρία κινητικά μοντέλα: το μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης, το μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης και το μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης. Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν για την εφαρμογή του κάθε μοντέλου και στη συνέχεια, παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των κινητικών μελετών (Πίνακας 16). Αξίζει να σημειωθεί ότι η κινητική μελέτη που πραγματοποιείται στην παρούσα εργασία δεν αντιπροσωπεύει και δεν περιγράφει με πλήρη ακρίβεια την κινητική του μηχανισμού προσρόφησης Cu(II) στα εξεταζόμενα υλικά, από τη στιγμή που για να γίνει κάτι τέτοιο, απαιτείται πολύ μεγαλύτερος αριθμός πειραμάτων, αλλά και πολύ πιο εξειδικευμένα μοντέλα κινητικής. Παρόλα αυτά όμως, τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν δίνουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα.

- **Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης**

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης περιγράφεται από την σχέση :

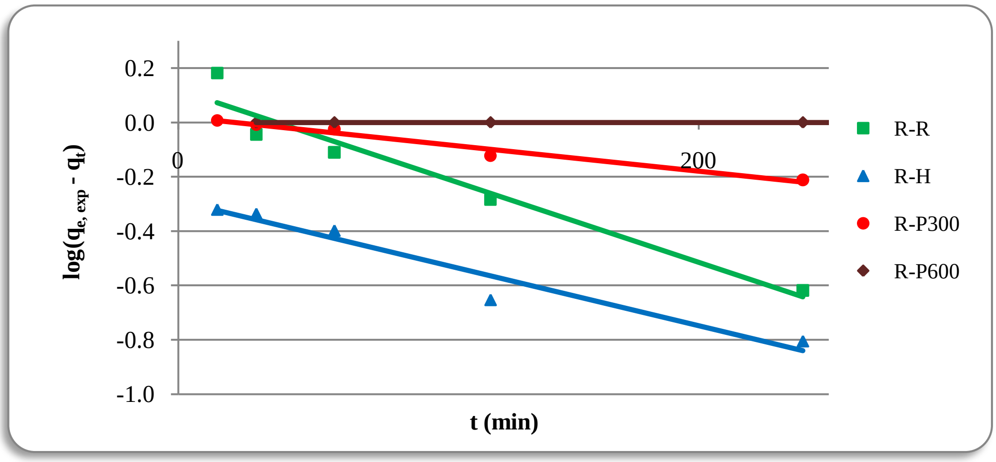
$$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right) \Rightarrow \log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$$

ή αλλιώς :

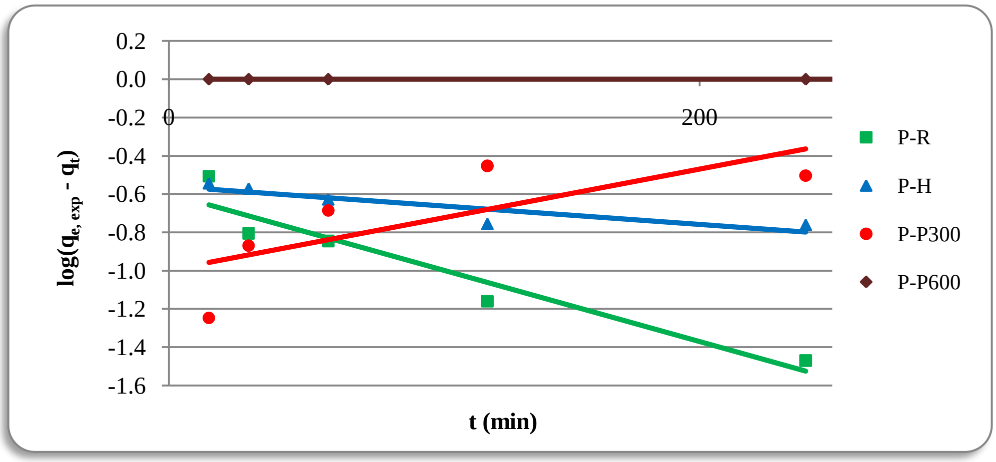
$$\log\left(q_{e,exp.} - q_t\right) = \log\left(q_{e,calc}\right) - \frac{k_1}{2.303}t$$

όπου: $q_{e,exp.}$ είναι η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας, που προκύπτει πειραματικά (Πίνακας 15), ενώ $q_{e,calc}$, είναι η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας που υπολογίζεται μέσω της ευθείας.

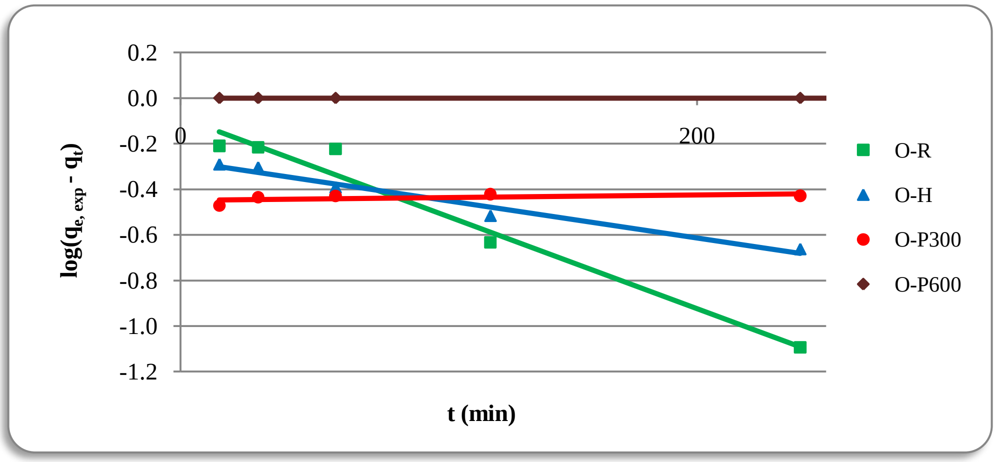
Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του $\log\left(q_{e,exp} - q_t\right)$ συναρτήσει του χρόνου t. Από την κλίση της κάθε ευθείας προκύπτει η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου k_1 και από την τεταγμένη της, η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_{e,calc}$.



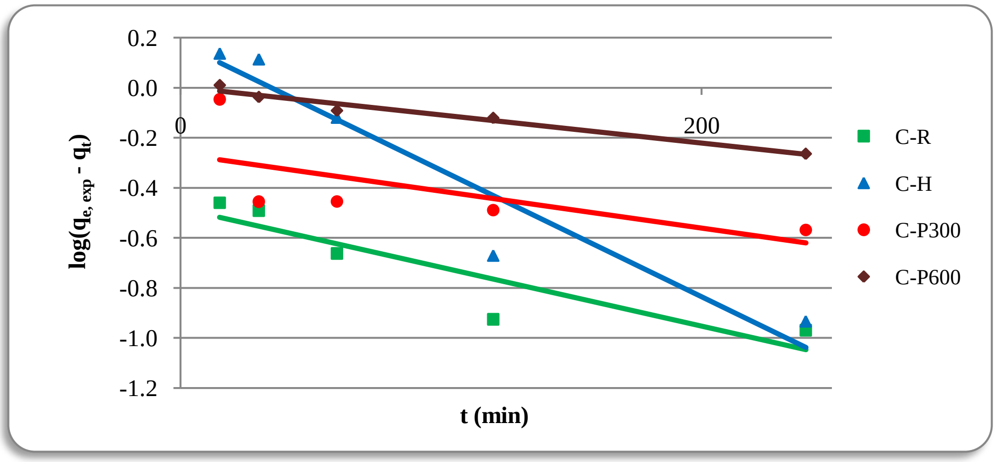
Διάγραμμα 38 : Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 39 : Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 40 : Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 41 : Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης – Κόμποστ

Όπως προκύπτει τόσο από τα Διαγράμματα 38 – 41, όσο και από τον Πίνακα 16, τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης δεν είναι αρκετά ικανοποιητικά. Παρατηρείται ότι σε ορισμένες περιπτώσεις οι συντελεστές συσχέτισης των επιμέρους ευθειών έχουν τιμές $R^2 < 0.90$, ενώ στις υπόλοιπες ισχύει $0.90 < R^2 < 0.98$. Παρόλα αυτά όμως σε κάθε περίπτωση, οι τιμές της παραμέτρου $q_{e,calc}$, που υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις των ευθειών, είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της παραμέτρου $q_{e,exp}$. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις των R-P600, P-P600 και O-P600, δεν ήταν δυνατή η εφαρμογή του συγκεκριμένου μοντέλου, εξαιτίας της φθίνουσας τάσης των δεδομένων με την πάροδο του χρόνου (Διάγραμμα 37). Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης Cu(II), δεν ακολουθούν εξολοκλήρου το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.

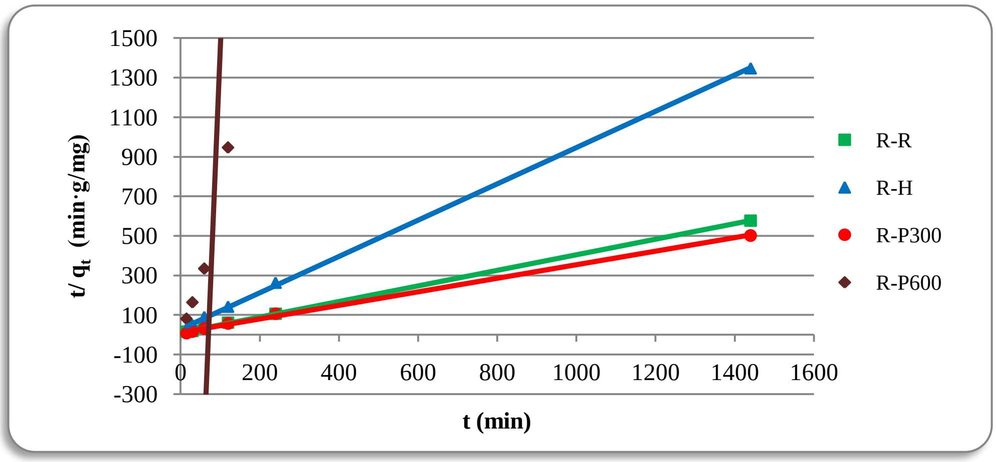
Στην πραγματικότητα όμως, κατά πάσα πιθανότητα το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται στα αρχικά στάδια των εξεταζόμενων συστημάτων προσρόφησης, δηλαδή πριν αρχίσουν να σταθεροποιούνται οι καμπύλες των Διαγραμμάτων 30 – 33. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, σε όποια από αυτά τα συστήματα μπορεί να εφαρμοστεί, κυρίως σε αυτά όπου ισχύει $0.90 < R^2 < 0.98$, περιγράφει αρκετά καλά την προσρόφηση Cu(II), δεδομένου ότι μετά την χρονική στιγμή των 4h, διάστημα στο οποίο το μοντέλο δεν εφαρμόζεται, αυτή πρακτικά σχεδόν παύει να υφίσταται.

- **Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης**

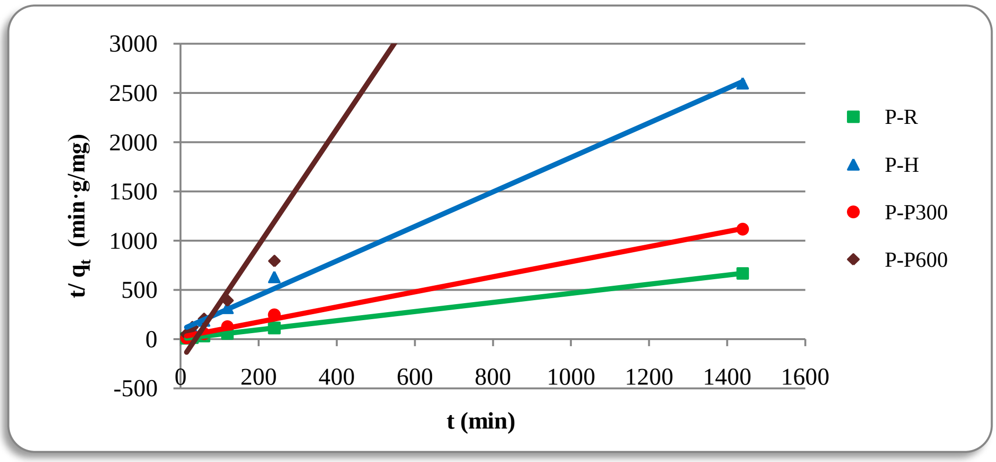
Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφεται από την σχέση :

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

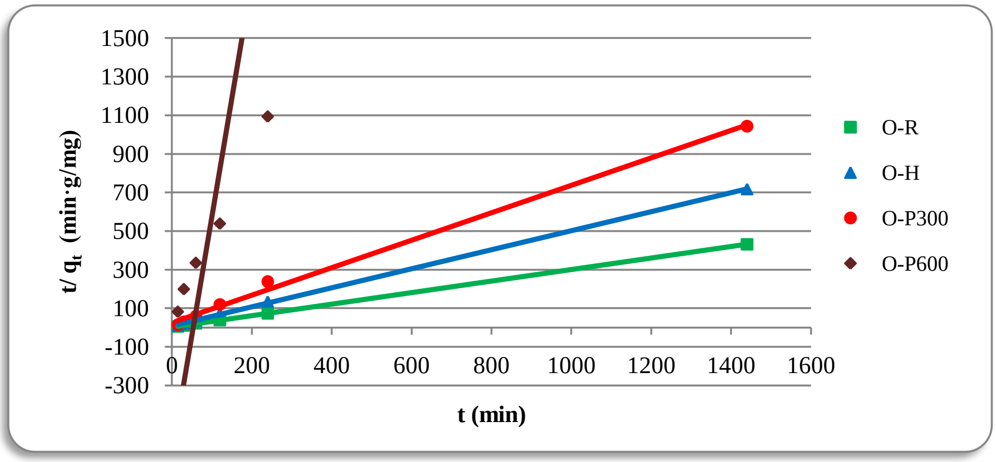
Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t. Από την κλίση της εκάστοτε ευθείας προκύπτει η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας q_e, ενώ από την τεταγμένη της, ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης Cu(II), $h = k_2 {q_e}^2$.



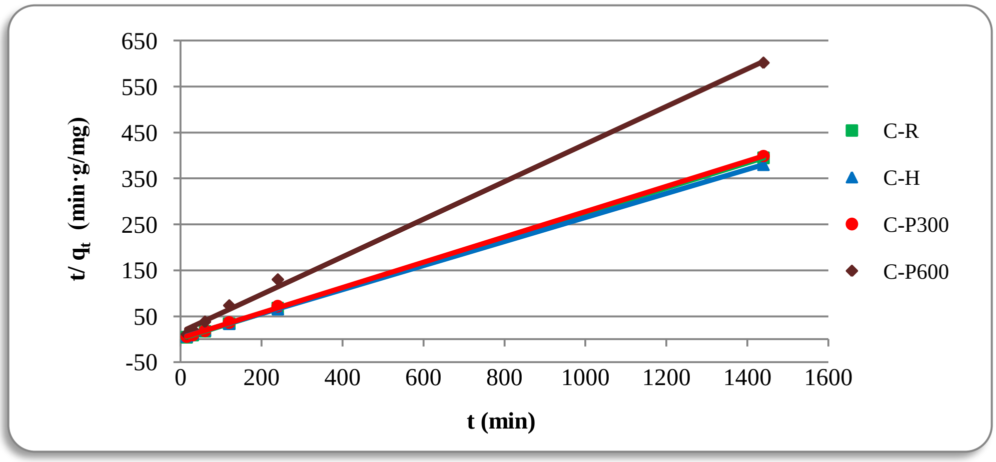
Διάγραμμα 42 : Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 43 : Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 44 : Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 45 : Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης – Κόμποστ

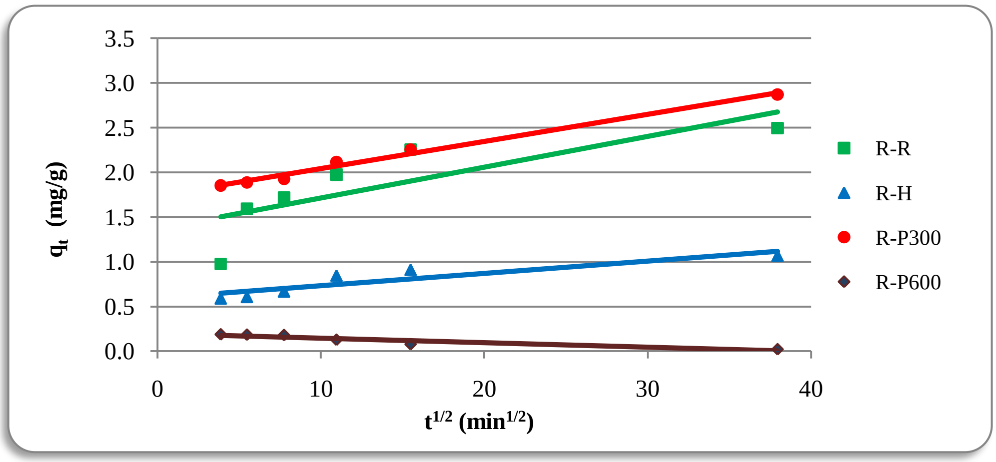
Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης (Διαγράμματα 42 – 45 και Πίνακας 16) έδειξαν ότι οι συντελεστές συσχέτισης για όλα τα εξεταζόμενα υλικά έχουν τιμές $0.98 < R^2 \leq 1$. Επίσης, οι τιμές της παραμέτρου q_e , που υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις των ευθειών, έχουν πολύ μικρή απόκλιση από τις πειραματικές τιμές της παραμέτρου $q_{e,exp}$. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόζεται με τον βέλτιστο δυνατό τρόπο στα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης Cu(II). Από αυτό το γεγονός προκύπτει ότι, σε αυτή την περίπτωση, το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης Cu(II) στα υπό μελέτη υλικά, είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ των ιόντων χαλκού και του εκάστοτε προσροφητικού υλικού. Αυτό, συνάδει με τα αποτελέσματα αρκετών βιβλιογραφικών πηγών, με ενδεικτικές τις [3, 55, 57, 112]. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα biochar της πυρόλυσης στους 600°C και για τα 4 είδη υλικών, παρατηρούνται αρνητικές τιμές, τόσο της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης σε ισορροπία k_2 , όσο και του αρχικού ρυθμού προσρόφησης Cu(II) $h = k_2 {q_e}^2$. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην φθίνουσα τάση που έχουν τα δεδομένα των συγκεκριμένων υλικών, με την πάροδο του χρόνου (Διάγραμμα 37). Το γεγονός αυτό όμως, δεν επηρεάζει την εφαρμοσιμότητα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για τα υλικά αυτά.

- **Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης**

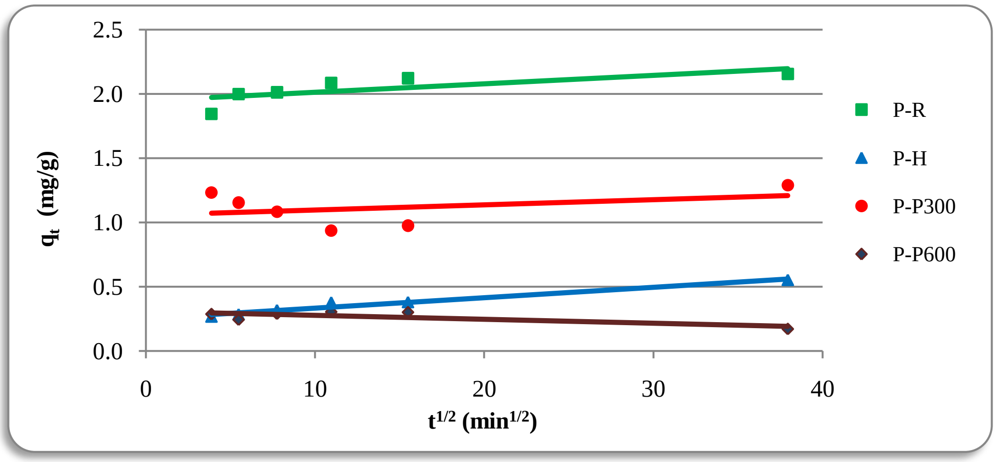
Το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης περιγράφεται από την σχέση :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

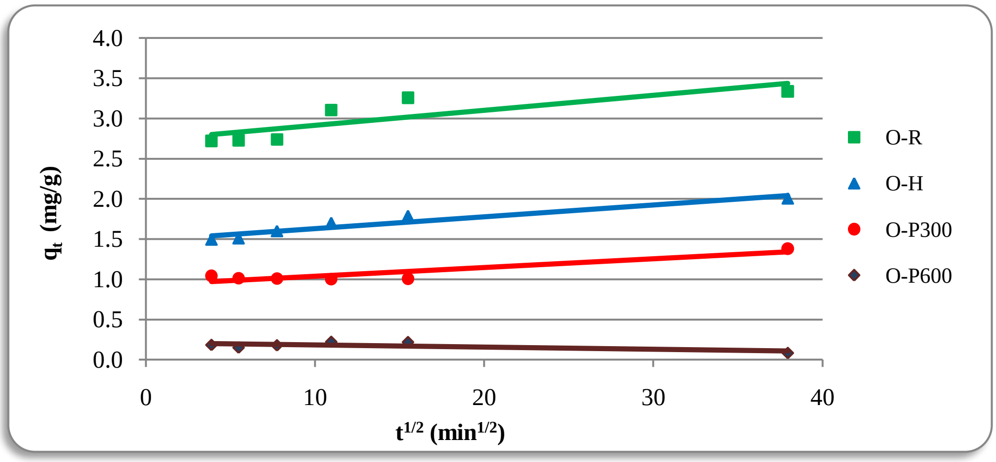
Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$. Από την κλίση της κάθε ευθείας προκύπτει η σταθερά του ρυθμού σωματιδιακής διάχυσης k_{id} .



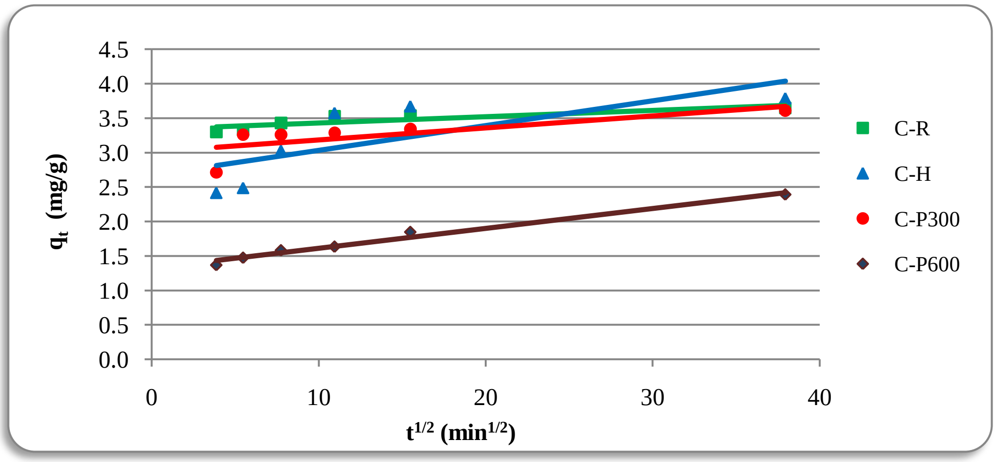
Διάγραμμα 46 : Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 47 : Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 48 : Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 49 : Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης – Κόμποστ

Τόσο από την παρατήρηση των Διαγραμμάτων 46 – 49, όσο και από τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης (Πίνακας 16), για τις περισσότερες των οποίων ισχύει $R^2 < 0.90$, φαίνεται ότι το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης δεν εφαρμόζεται απόλυτα στα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης Cu(II). Αυτό σημαίνει ότι, όπως αποδείχθηκε και με την εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως, συγκεκριμένα για τα R-P300, P-H, O-H και C-P600, παρατηρείται ότι για τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης ισχύει $R^2 > 0.90$. Αυτό πιθανόν να σημαίνει, ότι η διασωματιδιακή διάχυση, παίζει σημαντικότερο ρόλο στην προσρόφηση Cu(II) στην επιφάνεια αυτών των υλικών, σε σχέση με αυτόν που παίζει για τα άλλα υλικά, χωρίς όμως να υπερβαίνει την σημασία της χημειορόφησης (μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης).

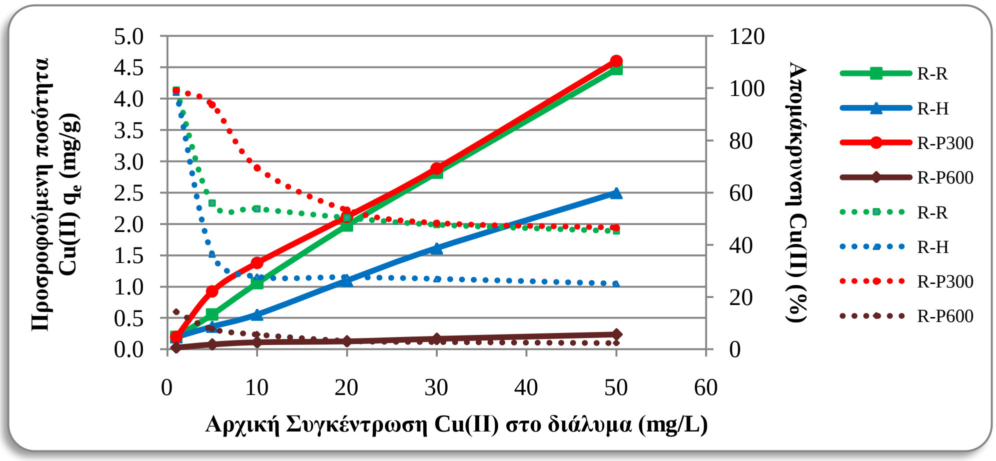
Πίνακας 16 : Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Cu(II)

Υλικό	$q_{e,\ exp}$ (mg/g)	Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης			Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης				Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,\ calc}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	$h= k_2q_e^2$ (mg/min·g)	R^2	k_3 ($mg/g\cdot min^{1/2}$)	C	R^2
Φλούδες Ρυζιού											
R-R	2.4957	0.007	1.319	0.9459	**0.037**	**2.540**	**0.241**	**0.9999**	0.035	1.3678	0.6573
R-H	1.0691	0.005	0.514	0.9442	**0.033**	**1.089**	**0.039**	**0.9995**	0.014	0.5956	0.827
R-P300	2.8701	0.002	1.051	0.9767	**0.030**	**2.923**	**0.257**	**0.9984**	0.030	1.7404	0.9901
R-P600	0.0214	-	-	-	**-0.014**	**0.021**	**-0.00001**	**0.9886**	-0.005	0.1977	0.8717
Πυρηνόξυλο											
P-R	2.1548	0.009	0.252	0.9198	**0.279**	**2.160**	**1.303**	**1**	0.007	1.9466	0.5473
P-H	0.5537	0.002	0.276	0.7917	**0.019**	**0.570**	**0.006**	**0.9958**	0.008	0.2538	0.9663
P-P300	1.2890	-0.006	0.101	0.5633	**0.037**	**1.305**	**0.062**	**0.9969**	0.004	1.0575	0.1289
P-P600	0.1728	-	-	-	**-0.027**	**0.170**	**-0.00077**	**0.9956**	-0.003	0.3094	0.5951
Υπολείμματα Πορτοκαλιού											
O-R	3.3378	0.010	0.823	0.9693	**0.123**	**3.357**	**1.381**	**1**	0.019	2.7284	0.6785
O-H	2.0060	0.004	0.530	0.9735	**0.060**	**2.026**	**0.246**	**0.9997**	0.015	1.4831	0.9171
O-P300	1.3803	-0.0002	0.357	0.2943	**0.029**	**1.404**	**0.057**	**0.9965**	0.011	0.9271	0.8453
O-P600	0.0836	-	-	-	**-0.019**	**0.081**	**-0.00012**	**0.9908**	-0.003	0.2107	0.4515
Κόμποστ											
C-R	3.6468	0.006	0.329	0.8205	**0.248**	**3.655**	**3.314**	**1**	0.009	3.3358	0.7467
C-H	3.7894	0.012	1.501	0.9166	**0.085**	**3.821**	**1.240**	**1**	0.036	2.6744	0.5547
C-P300	3.6112	0.003	0.543	0.4374	**0.107**	**3.630**	**1.412**	**0.9999**	0.018	3.0078	0.5684
C-P600	2.3918	0.003	1.008	0.9661	**0.026**	**2.444**	**0.15406**	**0.998**	0.029	1.3242	0.9816

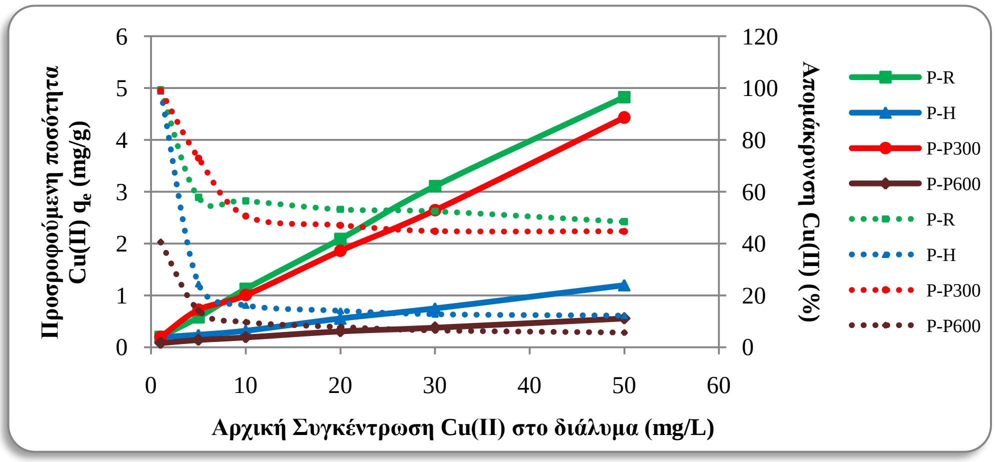
5.4.4 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) στο Διάλυμα

Η αρχική συγκέντρωση ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται ο μηχανισμός απομάκρυνσης των ιόντων του μετάλλου [112, 123].

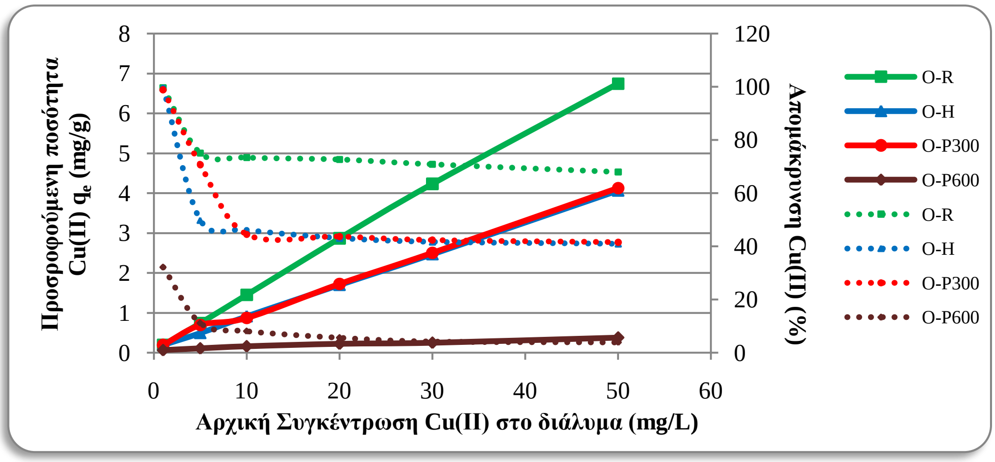
Στη συνέχεια παρατίθενται τα Διαγράμματα 50 – 53, που περιγράφουν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα, στην προσροφούμενη ποσότητα (συνεχόμενη γραμμή) και στο ποσοστό απομάκρυνσής του (διακεκομμένη γραμμή), όπου τα δεδομένα είναι ομαδοποιημένα ανά είδος υλικού.



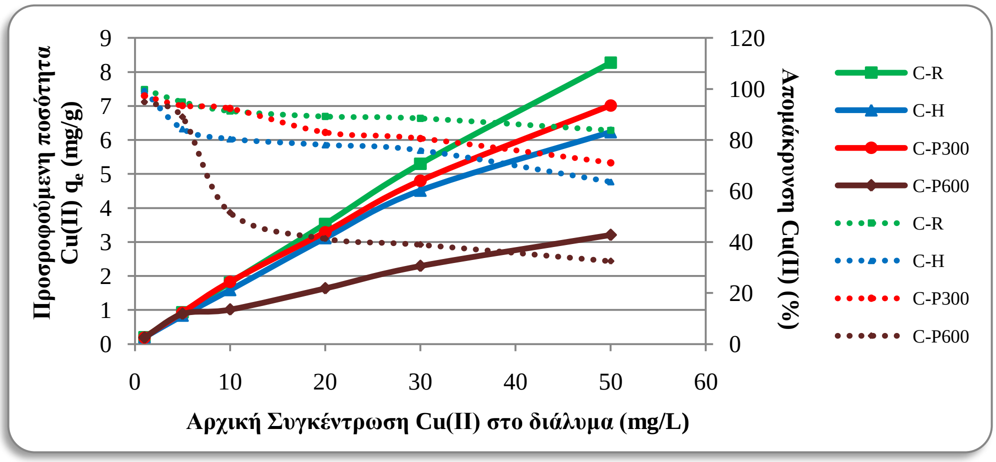
Διάγραμμα 50 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 51 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 52 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 53 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Κόμποστ

Μια γενική παρατήρηση που προκύπτει από τα Διαγράμματα 50 – 53, είναι ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση Cu(II) στο διάλυμα, προκαλείται αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) στο εκάστοτε υλικό, ενώ ταυτόχρονα το ποσοστό απομάκρυνσής του υφίσταται μείωση. Η δρώσα δύναμη της διεργασίας της προσρόφησης, είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης του διαλύματος. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων Cu(II), αυτή η δρώσα δύναμη αυξάνεται επίσης, με αποτέλεσμα η προσρόφηση ιόντων Cu(II) ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητή, να παίρνει μεγαλύτερες τιμές. Από την άλλη, είναι γνωστό ότι τα ιόντα μετάλλου προσροφώνται σε συγκεκριμένες ενεργές θέσεις που βρίσκονται στην επιφάνεια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων οι θέσεις αυτές υφίστανται κορεσμό, με αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης [57, 112, 123]. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα, που αναφέρονται σε βιβλιογραφικές πηγές, ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες: [14, 55, 57, 58, 110, 112, 123, 126].

Στο Διάγραμμα 50, παρατηρείται ότι η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) αυξάνεται με σχεδόν γραμμικό ρυθμό, ενώ όσον αφορά στο ποσοστό απομάκρυνσης, ο ρυθμός μείωσής του είναι μεγάλος σε μικρότερες συγκεντρώσεις και μειώνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Συνολικά, σε όλο το φάσμα συγκεντρώσεων, η προσροφούμενη ποσότητα και το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.196 – 4.471mg/g και

99.33 – 45.28% για το R-R, 0.194 – 2.497mg/g και 98.45 – 25.19% για το R-H, 0.196 – 4.602mg/g και 99.05 – 46.56% για το R-P300, καθώς και 0.028 – 0.236mg/g και 14.3 – 2.4% για το R-P600. Όσο για την σειρά προτίμησης της προσρόφησης Cu(II), στο διάστημα 1 – 20mg/L, μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζει το R-P300, ακολουθεί το R-R, το R-H και τέλος το R-P600, ενώ στο διάστημα 30 – 50mg/L οι τιμές προσρόφησης των R-R και R-P300 είναι παραπλήσιες και η σειρά έχει ως εξής: R-R > R-P300 > R-P600 > R-H.

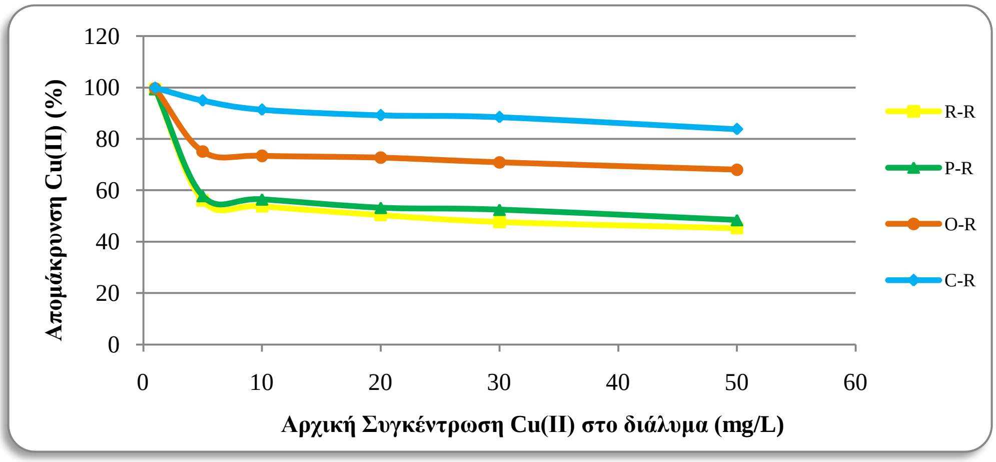
Στο Διάγραμμα 51, οι καμπύλες της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) έχουν παρόμοια μορφή με τις αντίστοιχες καμπύλες του Διαγράμματος 50. Σε αυτή την περίπτωση μεγαλύτερες τιμές επιτυγχάνονται με χρήση του P-R, για το οποίο τα εύρη τιμών των δύο εξεταζόμενων παραμέτρων είναι 0.198 – 4.826mg/g και 99.41 – 48.44%, αντίστοιχα. Κατά σειρά ακολουθούν το P-P300, το P-H και το P-P600, για τα οποία ισχύουν τα εύρη τιμών 0.197 – 4.432mg/g και 99.05 – 44.68%, 0.196 – 1.198mg/g και 98.85 – 12.15%, 0.08 – 0.553mg/g και 40.5 – 5.57%, αντίστοιχα.

Όσον αφορά στα υπολείμματα πορτοκαλιού, σχετικά με την μορφή των καμπυλών του Διαγράμματος 52, ισχύουν όσα αναφέρθηκαν και στα προηγούμενα δύο διαγράμματα. Από την άλλη, σχετικά με τις τιμές στις οποίες κυμαίνονται τόσο η προσροφούμενη ποσότητα, όσο και το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II), παρατηρείται ότι σε ολόκληρο το φάσμα συγκεντρώσεων, υψηλότερες τιμές παρουσιάζει το O-R, με αντίστοιχα εύρη 0.195 – 6.746mg/g και 99.61 – 67.98%, ενώ χαμηλότερες τιμές παρουσιάζει το O-P600, με εύρη 0.064 – 0.378mg/g και 32.15 – 3.88%. Για τα δύο ενδιάμεσα υλικά, παρατηρείται ότι οι τιμές που επιτυγχάνονται είναι παραπλήσιες και τα εύρη στα οποία κυμαίνονται είναι 0.194 – 4.127mg/g και 98.9 – 41.56% για το O-P300 και 0.196 – 4.068mg/g και 99.6 – 40.96% για το O-H.

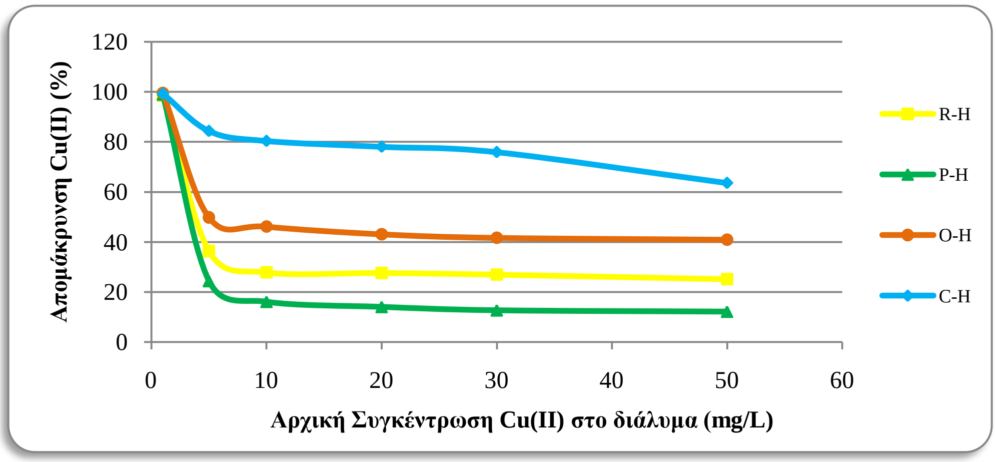
Τέλος, στο Διάγραμμα 53, παρατηρείται για ακόμα μια φορά ότι μεταξύ της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) στα υλικά και της αρχικής συγκέντρωσής του στα εκάστοτε διαλύματα, υπάρχει μια περίπου γραμμική σχέση. Όσον αφορά στο ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II), παρατηρείται μεν μείωσή του με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, αλλά για τα υλικά C-R, C-H και C-P300, ο ρυθμός με τον οποίο μειώνεται διατηρείται περίπου σταθερός σε χαμηλές τιμές, σε όλο το φάσμα αρχικών συγκεντρώσεων. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με ότι ισχύει τόσο για το C-P600, όσο και για όλα τα υπόλοιπα υλικά, δηλαδή ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις ο ρυθμός μείωσης του ποσοστού απομάκρυνσης είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Για όλες τις τιμές αρχικής συγκέντρωσης Cu(II), τα χαμηλότερα επίπεδα προσρόφησης και απομάκρυνσης Cu(II) επιτυγχάνονται με χρήση C-P600 με τις τιμές τους να κυμαίνονται από 0.187mg/g έως 3.206mg/g και από 94.85% έως 32.48%. Όσον αφορά στα υπόλοιπα υλικά, ισχύει η σειρά: C-R > C-P300 > C-H. Τα εύρη στα οποία κυμαίνονται οι τιμές τους είναι αντίστοιχα, 0.196 – 8.272mg/g και 99.84 – 83.78% για το C-R, 0.191 – 7.013mg/g και 97.3 – 71.06% για το C-P300, καθώς και 0.196 – 6.234mg/g και 99.3 – 63.57% για το C-H. Εδώ για τα τρία αυτά υλικά, αξίζει να σημειωθεί ότι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (1 – 30mg/L) παρατηρείται ότι έχουν παραπλήσιες τιμές, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (30 – 50mg/L) οι διαφορές των αποτελεσμάτων τους γίνονται περισσότερο διακριτές.

Συμπερασματικά, μετά από παρατήρηση όλων των διαγραμμάτων, διαπιστώνεται ότι από τα επεξεργασμένα υλικά, μεγαλύτερη προσρόφηση συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II), εμφανίζουν τα Biochar της Πυρόλυσης στους 300°C, για τις φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο, ενώ για τα υπολείμματα πορτοκαλιού και το κόμποστ, τα Υδροθερμικά Biochar και τα Biochar της Πυρόλυσης στους 300°C καταλαμβάνουν αυτή τη θέση, αφού τις περισσότερες φορές έχουν παραπλήσιες τιμές.

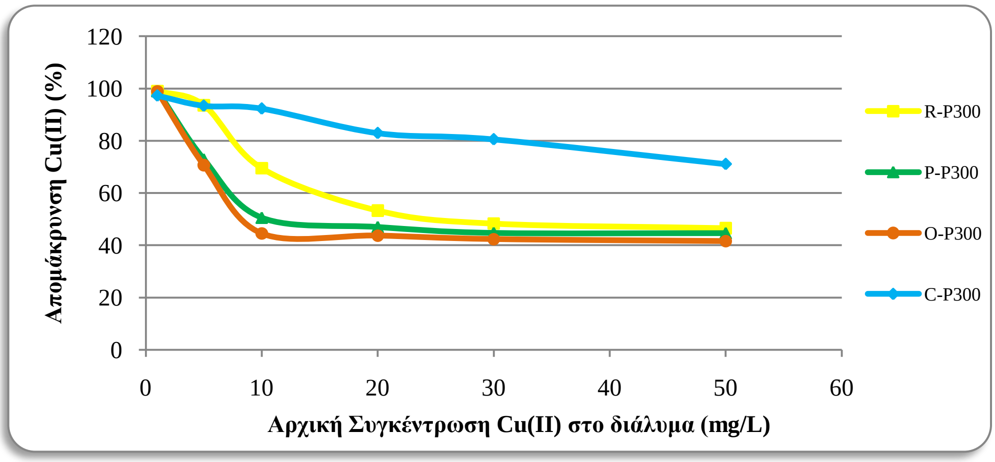
Ακολούθως παρατίθενται τα Διαγράμματα 54 – 57, που περιγράφουν την μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης Cu(II) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα, αυτή τη φορά με τα δεδομένα ομαδοποιημένα ανά κατηγορία υλικού.



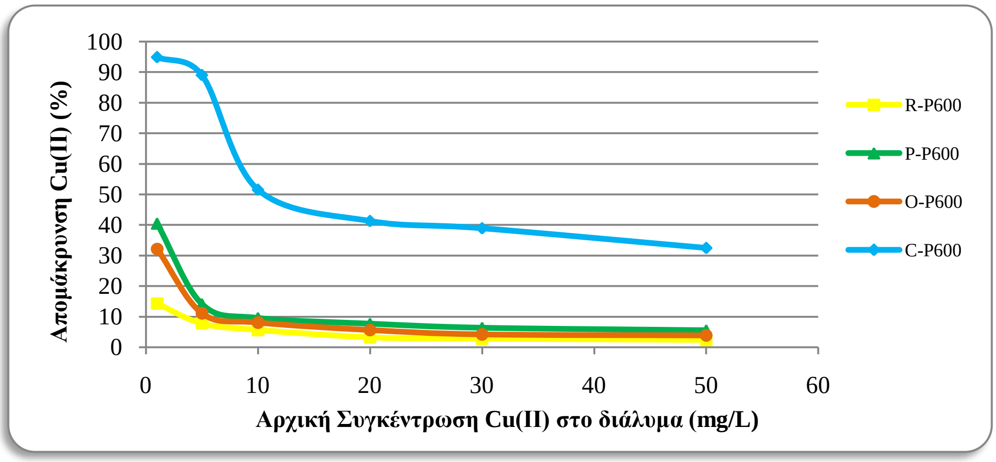
Διάγραμμα 54 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Ανεπεξέργαστα Υλικά



Διάγραμμα 55 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Υδροθερμικά Biochar



Διάγραμμα 56 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Biochar Πυρόλυσης στους 300°C



Διάγραμμα 57 : Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) – Biochar Πυρόλυσης στους 600°C

Στα Διαγράμματα 54 – 57, παρατηρείται ότι για κάθε κατηγορία υλικού, μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) παρουσιάζει το κόμποστ, σε όλο το φάσμα συγκεντρώσεων. Η μετέπειτα σειρά των υλικών και σε αυτή την περίπτωση, δεν είναι ίδια για όλες τις κατηγορίες. Συγκεκριμένα, για τα ανεπεξέργαστα υλικά είναι: O > P > R, για τα υδροθερμικά biochar, είναι: O > R > P και για τα biochar της πυρόλυσης στους 300°C είναι: R > P > O. Για τα biochar της πυρόλυσης στους 600°C, αν και οι τιμές των καμπυλών είναι παραπλήσιες σχεδόν σε όλο τα φάσμα και διατηρούνται κυρίως κάτω από 10%, υπάρχουν κάποιες διακριτές διαφορές και έτσι η σειρά των υλικών είναι: P > O > R.

Μελέτη Ισορροπίας Προσρόφησης

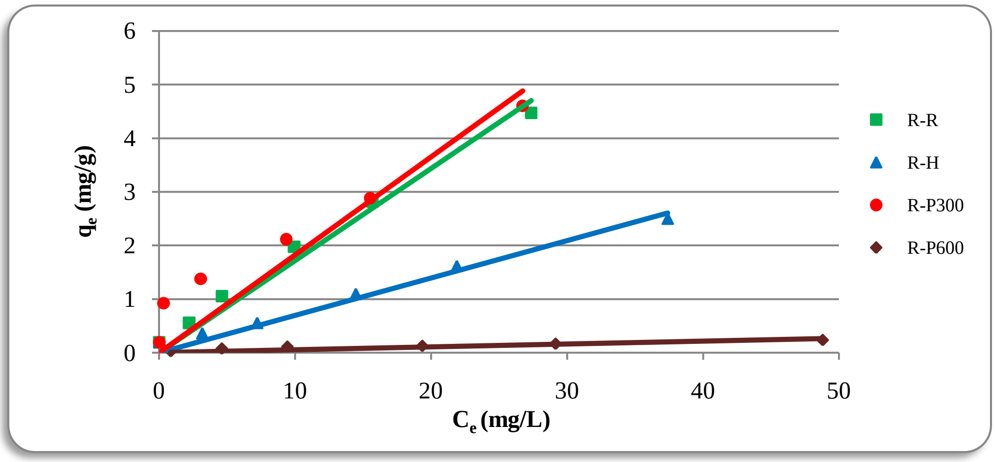
Ακολουθεί η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης Cu(II) στην επιφάνεια των 16 υπό μελέτη υλικών, για την οποία χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των Διαγραμμάτων 50 – 57. Συνολικά εξετάστηκαν τρεις ισόθερμες προσρόφησης: η Γραμμική Ισόθερμη, η Ισόθερμη Langmuir και η Ισόθερμη Freundlich. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της κάθε ισόθερμης και έπειτα, παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των ισόθερμων (Πίνακας 17).

➢ Γραμμική Ισόθερμη

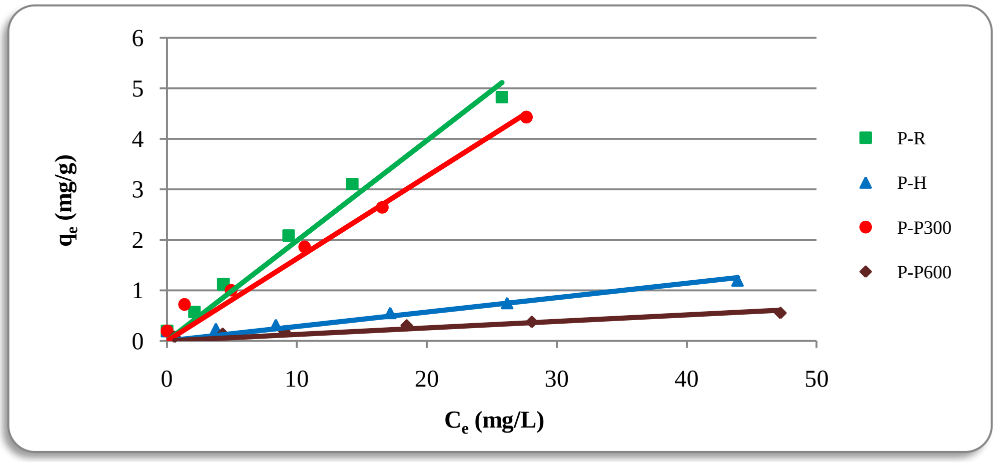
Η γραμμική ισόθερμη περιγράφεται από την σχέση :

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

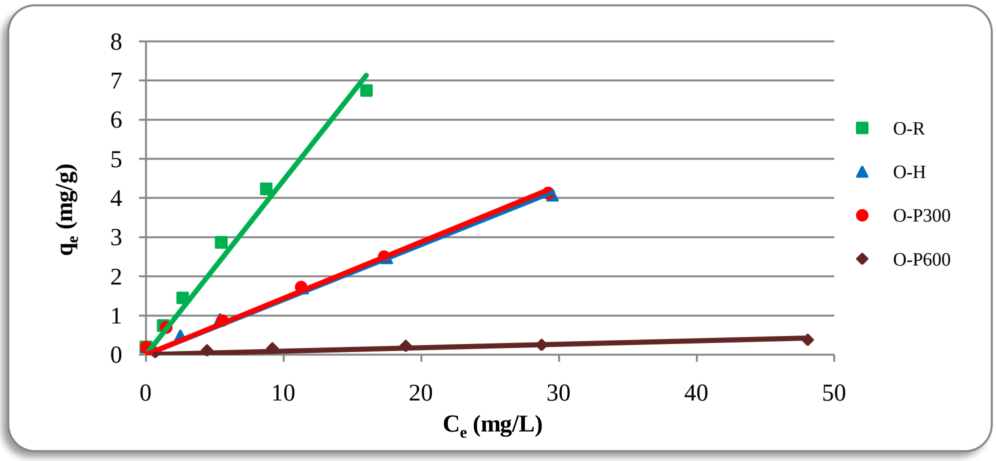
Για την γραφική αναπαράστασή της, κατασκευάζονται τα διαγράμματα της προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) ανά g προσροφητή q_e, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας C_e. Από την κλίση της κάθε ευθείας προκύπτει ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d.



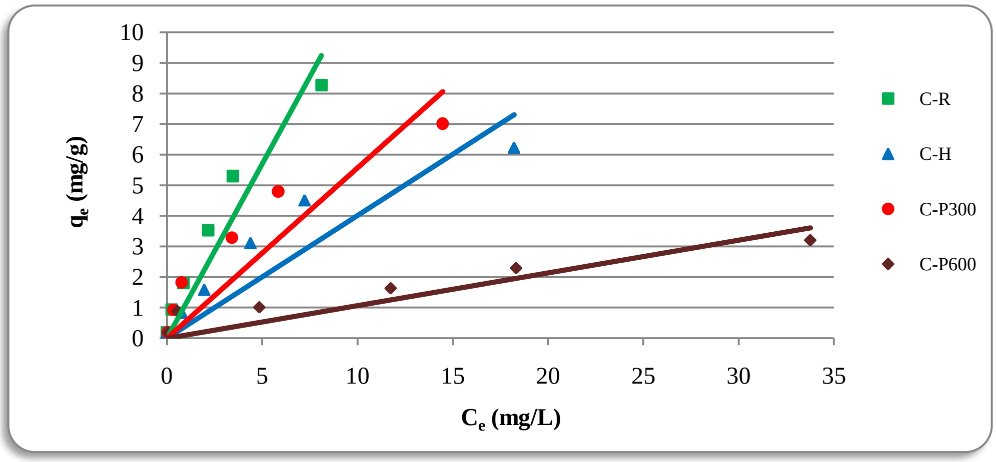
Διάγραμμα 58 : Γραμμική Ισόθερμη - Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 59 : Γραμμική Ισόθερμη - Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 60 : Γραμμική Ισόθερμη - Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 61 : Γραμμική Ισόθερμη - Κόμποστ

Τα αποτελέσματα που φαίνονται τόσο στα Διαγράμματα 58 – 61, όσο και στον Πίνακα 17, δείχνουν ότι η γραμμική ισόθερμη περιγράφει, σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό, την προσρόφηση Cu(II) στα 8 από τα 16 υπό μελέτη υλικά, αφού γι' αυτά τα υλικά οι συντελεστές συσχέτισης στην περίπτωση της συγκεκριμένης ισόθερμης, έχουν μεγαλύτερες τιμές από αυτές που προκύπτουν για τις άλλες δύο ισόθερμες, δηλαδή ισχύει $R^2 > 0.90$. Συγκεκριμένα, τα υλικά είναι: R-R, R-H, P-R, P-H, P-P300, O-R, O-H και O-P300. Ακόμα παρατηρείται ότι γι' αυτά τα υλικά, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d είναι πολύ μικρότερες από την μονάδα. Από αυτό το γεγονός προκύπτει, ότι τα ιόντα Cu(II) έχουν την τάση να παραμένουν στο διάλυμα.

- **Ισόθερμη Freundlich**

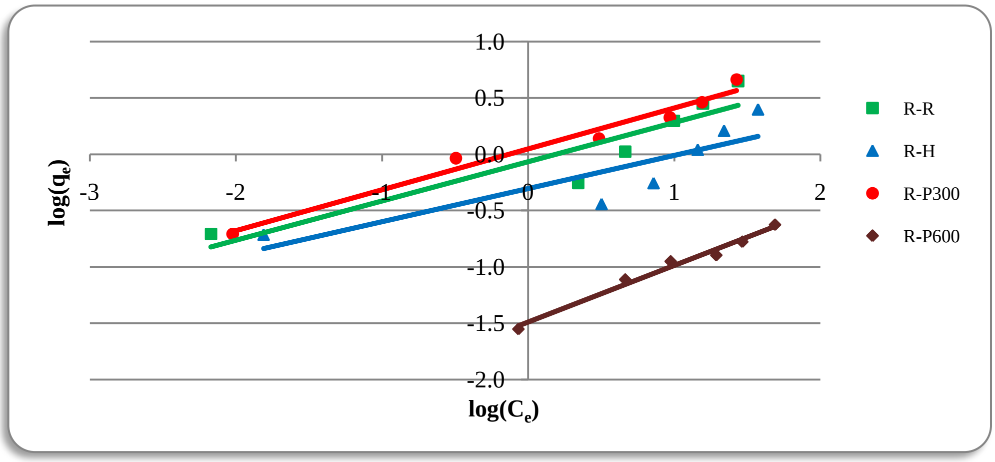
Η ισόθερμη Freundlich περιγράφεται από την σχέση :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

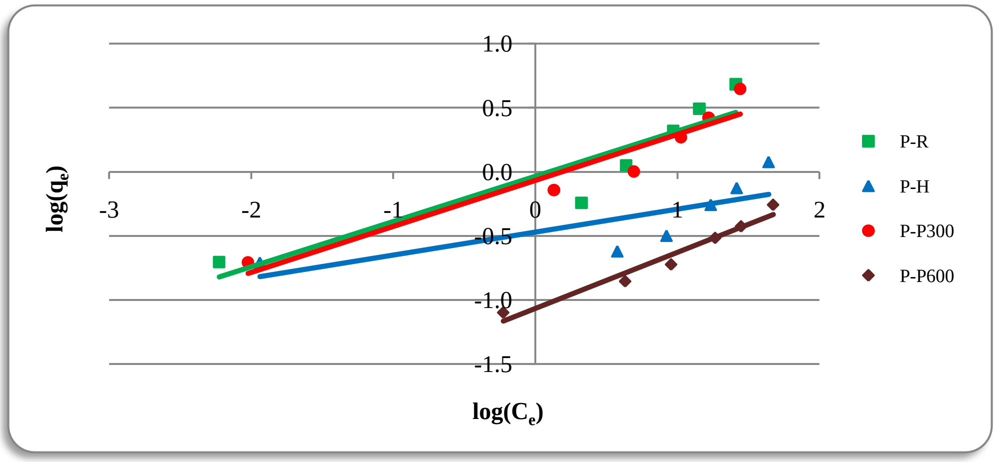
ή αλλιώς :

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

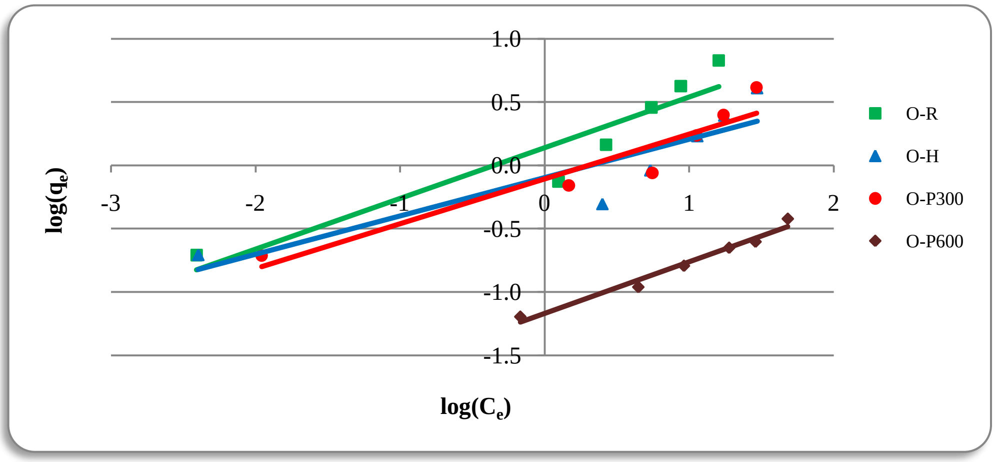
Για την γραφική αναπαράσταση αυτής της ισόθερμης, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του $\log(q_e)$, συναρτήσει του $\log(C_e)$. Από την κλίση της εκάστοτε ευθείας προκύπτει η παράμετρος $1/n$, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης, ενώ από την τεταγμένη προκύπτει ο συντελεστής κατανομής K, που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας.



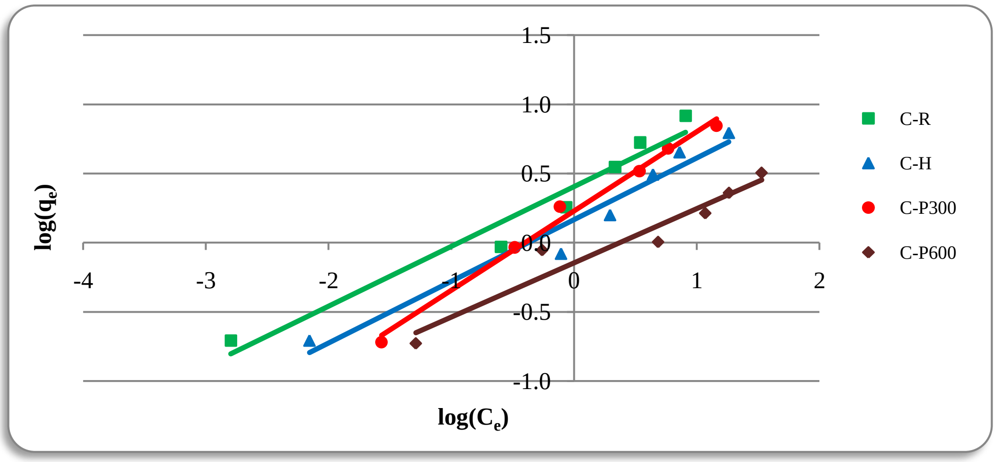
Διάγραμμα 62 : Ισόθερμη Freundlich - Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 63 : Ισόθερμη Freundlich - Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 64 : Ισόθερμη Freundlich - Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 65 : Ισόθερμη Freundlich - Κόμποστ

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα Διαγράμματα 62 – 65 και παρουσιάζονται στον Πίνακα 17, δείχνουν ότι η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση Cu(II) στα 8 υλικά, για τα οποία δεν ικανοποιούταν η γραμμική ισόθερμη, δηλαδή στα R-P300, R-P600, P-P600, O-P600, C-R, C-H, C-P300 και C-P600. Πράγματι, σε αυτές τις περιπτώσεις οι συντελεστές συσχέτισης έχουν τιμές $R^2 > 0.93$. Επιπλέον, παρατηρείται ότι για τα υλικά αυτά η τιμή της παραμέτρου $1/n$ είναι μικρότερη της μονάδας, πράγμα που σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Ακόμα, οι τιμές του συντελεστή κατανομής K και της παραμέτρου n για τα προαναφερόμενα υλικά, είναι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων σχετικά υψηλές, συνεπώς τόσο η προσροφητική ικανότητα, όσο και η ένταση/ενέργεια της προσρόφησης σε αυτά τα υλικά, θα είναι αυξημένες. Πιθανότατα, το γεγονός ότι για τα προαναφερόμενα υλικά ικανοποιείται η ισόθερμη Freundlich, οφείλεται στο ότι η συγκεκριμένη ισόθερμη εφαρμόζεται καλύτερα σε μικρές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων διαλυμένων ουσιών και συγκεκριμένα μεταλλικών ιόντων, όπως είναι αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας (1 – 50mg/L).

- **Ισόθερμη Langmuir**

Από τα προαναφερόμενα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης, προκύπτει ότι η ισόθερμη Langmuir έχει πολύ μικρές πιθανότητες να μπορεί να εφαρμόζεται στα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης. Παρόλα αυτά όμως, εξετάζεται και αυτή η περίπτωση, ώστε να αποδειχθεί εμπεριστατωμένα ο αποκλεισμός της συγκεκριμένης ισόθερμης.

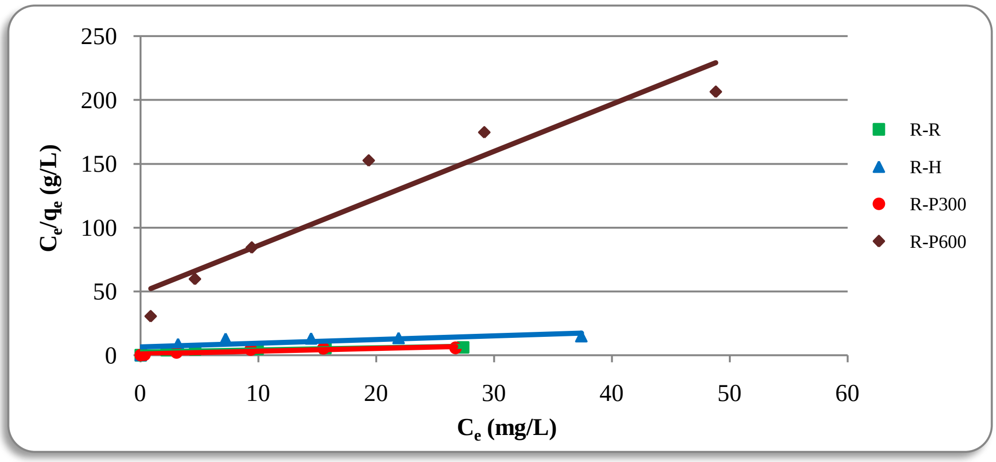
Η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την σχέση :

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

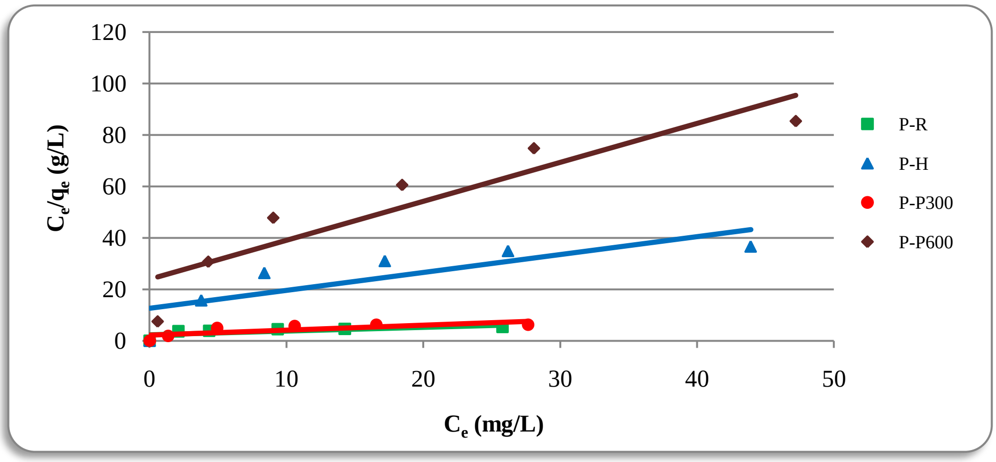
ή αλλιώς :

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

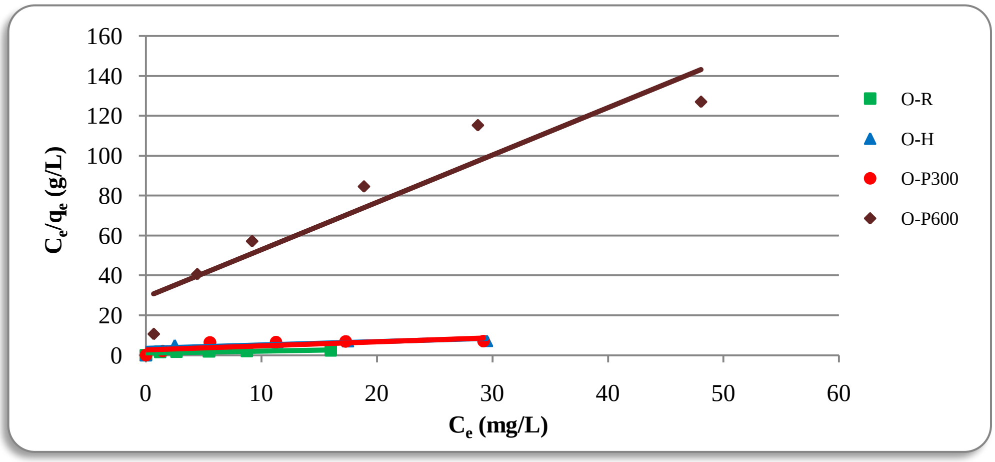
Για την γραφική αναπαράσταση αυτής της ισόθερμης, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του C_e/q_e, συναρτήσει του C_e. Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτει η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II), Q, ενώ από τις τεταγμένες προκύπτει η παράμετρος b, που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης των χρησιμοποιούμενων υλικών.



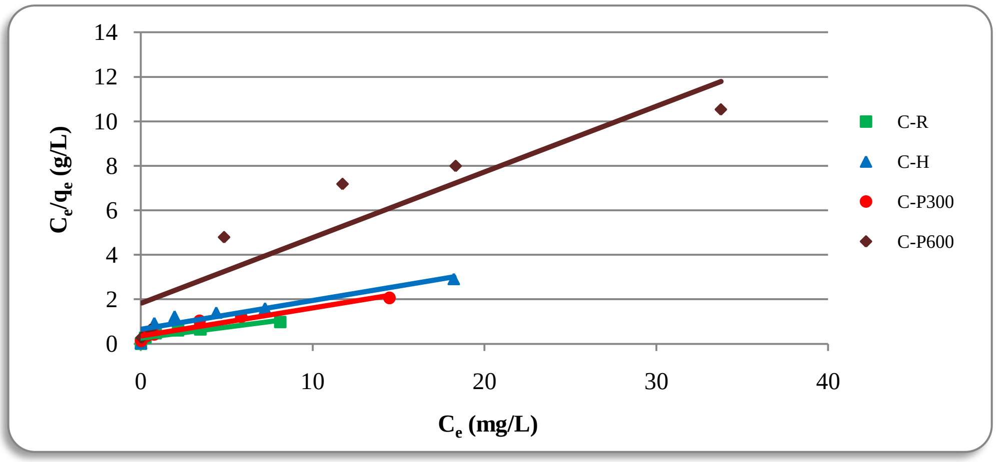
Διάγραμμα 66 : Ισόθερμη Langmuir - Φλούδες Ρυζιού



Διάγραμμα 67 : Ισόθερμη Langmuir - Πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 68 : Ισόθερμη Langmuir - Υπολείμματα Πορτοκαλιού



Διάγραμμα 69 : Ισόθερμη Langmuir - Κόμποστ

Μετά από παρατήρηση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 17 και των Διαγραμμάτων 66 – 69, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ισόθερμη Langmuir δεν περιγράφει με τον βέλτιστο τρόπο την προσρόφηση στα 16 υπό μελέτη υλικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι αρκετά χαμηλές, ενώ σε άλλες είναι σχετικά ικανοποιητικές. Σε κάθε περίπτωση όμως οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης που προέκυψαν για την ισόθερμη Langmuir είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν για την γραμμική ισόθερμη και την ισόθερμη Freundlich. Αυτό, άλλωστε, είναι το γεγονός, που υποδεικνύει ότι η γραμμική ισόθερμη και η ισόθερμη Freundlich προσεγγίζουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Το γεγονός ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων δεν ικανοποιείται η ισόθερμη Langmuir, πιθανόν να σημαίνει ότι η προσρόφηση στα υπό μελέτη υλικά, συχνά δεν περιορίζεται σε μια μόνο στοιβάδα, δηλαδή δεν πραγματοποιείται μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης, δεν συμφωνούν απόλυτα με αυτά των βιβλιογραφικών πηγών. Συγκεκριμένα, στην πλειοψηφία αυτών, η ισορροπία περιγράφεται καλύτερα από τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir. Ορισμένες από τις βιβλιογραφικές πηγές, όπου παρατηρείται αυτό το φαινόμενο είναι οι ακόλουθες: [3, 14, 55, 57, 58, 112, 123, 126].

Πίνακας 17 : Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Cu(II)

Υλικό	Γραμμική Ισόθερμη		Ισόθερμη Freundlich				Ισόθερμη Langmuir		
	K_d (L/g)	R^2	K (L/g)	n	1/n	R^2	Q (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Φλούδες Ρυζιού									
R-R	**0.172**	**0.9783**	0.857	2.874	0.348	0.8513	6.262	0.062	0.5641
R-H	**0.070**	**0.9776**	0.495	3.401	0.294	0.7603	3.494	0.043	0.5138
R-P300	0.183	0.8621	**1.113**	**2.754**	**0.3631**	**0.9722**	4.570	0.212	0.8228
R-P600	0.006	0.6815	**0.032**	**1.992**	**0.502**	**0.9832**	0.271	0.075	0.9025
Πυρηνόξυλο									
P-R	**0.199**	**0.9776**	0.9245	2.830	0.3534	0.8471	7.072	0.060	0.5209
P-H	**0.029**	**0.9063**	0.339	5.577	0.1793	0.6004	1.435	0.055	0.6701
P-P300	**0.163**	**0.9704**	0.857	2.788	0.3587	0.9157	5.118	0.089	0.6268
P-P600	0.013	0.8330	**0.086**	**2.287**	**0.4373**	**0.9571**	0.660	0.063	0.8436
Υπολείμματα Πορτοκαλιού									
O-R	**0.446**	**0.9804**	1.380	2.498	0.4003	0.8831	10.256	0.089	0.4880
O-H	**0.141**	**0.9904**	0.802	3.300	0.303	0.8033	5.807	0.050	0.4863
O-P300	**0.144**	**0.9721**	0.783	2.827	0.3537	0.8978	4.921	0.077	0.5640
O-P600	0.009	0.6850	**0.068**	**2.453**	**0.4077**	**0.9742**	0.422	0.081	0.8862
Κόμποστ									
C-R	1.140	0.8910	**2.542**	**2.314**	**0.4321**	**0.9558**	10.142	0.384	0.8044
C-H	0.401	0.7572	**1.470**	**2.241**	**0.4463**	**0.9525**	7.716	0.198	0.8723
C-P300	0.557	0.7593	**1.701**	**1.744**	**0.5735**	**0.9908**	7.937	0.359	0.9443
C-P600	0.107	0.7664	**0.716**	**2.553**	**0.3917**	**0.9327**	3.384	0.162	0.8550

Στον Πίνακα 18 παρατίθενται οι μέγιστες τιμές προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) ανά g προσροφητή (προσροφητική ικανότητα) για τα υπό μελέτη υλικά. Οι τιμές αυτές είναι οι μέγιστες του συνόλου των τιμών που προέκυψαν από τα πειράματα της παρούσας εργασίας και συγκεκριμένα αυτές που προέκυψαν από τα Διαγράμματα 50 – 53. Στον ίδιο πίνακα αναγράφονται επίσης οι τιμές προσροφητικής ικανότητας κάποιων άλλων υλικών, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς σε πειράματα προσρόφησης Cu(II).

Πίνακας 18 : Μέγιστη προσροφητική ικανότητα υλικών

Προσροφητικό Υλικό	Μέγιστη Παρατηρούμενη Προσροφητική Ικανότητα q_e (mg/g)	Θερμοκρασία (°C)	Πηγή
R-P300	4.6	22 ± 2	Παρούσα Εργασία (Π.Ε.)
R-R	4.47	22 ± 2	Π.Ε.
R-H	2.5	22 ± 2	Π.Ε.
R-P600	0.24	22 ± 2	Π.Ε.
P-R	4.83	22 ± 2	Π.Ε.
P-P300	4.43	22 ± 2	Π.Ε.
P-H	1.2	22 ± 2	Π.Ε.
P-P600	0.55	22 ± 2	Π.Ε.
O-R	6.75	22 ± 2	Π.Ε.
O-P300	4.13	22 ± 2	Π.Ε.
O-H	4.07	22 ± 2	Π.Ε.
O-P600	0.38	22 ± 2	Π.Ε.
C-R	8.27	22 ± 2	Π.Ε.
C-P300	7.01	22 ± 2	Π.Ε.
C-H	6.23	22 ± 2	Π.Ε.
C-P600	3.21	22 ± 2	Π.Ε.
Φλούδες Σιταριού (Ανεπεξέργαστο)	7.39	20	[123]
Φλούδες Φακής (Ανεπεξέργαστο)	8.98	20	[123]
Απόβλητα Βιομηχανίας Τσαγιού (Ανεπεξέργαστο)	8.64	25	[123]
Ενεργός Άνθρακας από Κελύφη Φουντουκιού	6.64	18	[110]
Ξύλο Πεύκου (Υδροθερμική Επεξεργασία)	4.46	25	[54]
Φλούδες Ρυζιού (Ανεπεξέργαστο)	1.85	20	[123]
Ξύλο Πεύκου (Πυρόλυση)	2.75	25	[54]
Φλούδες Ρυζιού (Υδροθερμική Επεξεργασία)	2.4	45	[55]
Φλούδες Ροδιού (Ανεπεξέργαστο)	1.32	26	[112]
Φλούδες Πατάτας (Θερμική Επεξεργασία)	0.39	30	[58]

Παρατηρώντας τα δεδομένα του Πίνακα 18, διαπιστώνεται ότι μια άμεση σύγκριση των δεδομένων της παρούσας εργασίας με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας δεν θα ήταν απόλυτα ασφαλής στις περισσότερες περιπτώσεις, εξαιτίας των διαφορετικών υλικών ή των συνθηκών (π.χ. θερμοκρασία) στις οποίες έλαβαν χώρα τα εκάστοτε πειράματα. Παρόλα αυτά, ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις περιπτώσεις όπου τα υλικά έχουν επεξεργαστεί με τις ίδιες ή παρόμοιες διεργασίες ([54], [55]), τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι καλύτερα ή τουλάχιστον παραπλήσια με αυτά της βιβλιογραφίας. Επιπλέον, όλες οι τιμές κυμαίνονται σε ένα κοινό εύρος, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη είναι ικανοποιητικά, αφού συνάδουν με τα βιβλιογραφικά.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

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

- Η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή, καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσής του από τη χρήση των διαφόρων μορφών Φλουδών Ρυζιού, Πυρηνόξυλου, Υπολειμμάτων Πορτοκαλιού και Κόμποστ, επηρεάζονται και από τις τέσσερις εξεταζόμενες παραμέτρους. Συγκεκριμένα, με την αύξηση της δόσης προσροφητή, το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) αυξάνεται, ενώ η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) μειώνεται. Με την αύξηση του pH και του χρόνου επαφής του διαλύματος αυξάνονται και οι δύο παράμετροι, ενώ με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα, το ποσοστό απομάκρυνσης Cu(II) μειώνεται και η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) αυξάνεται. Οι **βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης Cu(II)** που προέκυψαν για όλα τα υλικά είναι : δόση προσροφητή 5 – 12.5g/L, pH 5 – 6 και χρόνος επαφής 2 – 4h.

- Η **κινητική** της προσρόφησης Cu(II), για όλα τα υπό μελέτη υλικά, περιγράφεται από το μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης, γεγονός που υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού της προσρόφησης είναι η χημειορόφηση.

- Οι **ισόθερμες** που περιγράφουν με τον καλύτερο τρόπο την ισορροπία της προσρόφησης Cu(II), είναι η Γραμμική Ισόθερμη για τα υλικά : R-R, R-H, P-R, P-H, P-P300, O-R, O-H και O-P300, καθώς και η Ισόθερμη Freundlich για τα υλικά : R-P300, R-P600, P-P600, O-P600, C-R, C-H, C-P300 και C-P600.

- Από το σύνολο των αποτελεσμάτων προσρόφησης που προέκυψαν, διαπιστώθηκε ότι **η προσρόφηση Cu(II) δεν λαμβάνει χώρα στον ίδιο βαθμό για όλα τα υλικά**. Ειδικότερα μετά την τροποποίηση των τεσσάρων αρχικών υλικών μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας και της πυρόλυσης, η προσροφητική ικανότητα των υλικών μειώνεται (εκτός από την περίπτωση της πυρόλυσης των φλουδών ρυζιού στους 300°C). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μείωση των ενεργών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του εκάστοτε υλικού, εξαιτίας της καταστροφής μέρους αυτών, πιθανόν λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες έλαβαν χώρα οι διεργασίες.

  Η **σειρά προτίμησης της προσρόφησης ανά είδος υλικού** περιγράφεται παρακάτω :

  - Για τις **φλούδες ρυζιού** μεγαλύτερη προσρόφηση επιτυγχάνεται με το biochar της πυρόλυσης στους 300°C, ακολουθούν το ανεπεξέργαστο υλικό και το υδροθερμικό biochar, ενώ χαμηλότερη προσρόφηση προκαλεί το biochar της πυρόλυσης στους 600°C. Συχνά παρατηρείται ότι οι τιμές του ανεπεξέργαστου υλικού και του biochar της πυρόλυσης στους 300°C, είναι παραπλήσιες. Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι με την πυρόλυση του συγκεκριμένου υλικού στην θερμοκρασία των 300°C, η πλειοψηφία των ενεργών ομάδων δεν καταστρέφεται, όπως με τις άλλες δύο διεργασίες, αλλά αντίθετα λαμβάνει χώρα κάποιο φαινόμενο που ενισχύει την προσροφητική ικανότητα του υλικού.

- Για το **πυρηνόξυλο** τις περισσότερες φορές υπερισχύει το ανεπεξέργαστο υλικό, με το biochar της πυρόλυσης στους 300°C να ακολουθεί με μικρή διαφορά στις τιμές του. Το υδροθερμικό biochar και το biochar της πυρόλυσης στους 600°C έπονται έχοντας παραπλήσιες τιμές μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση επίσης, θεωρείται ότι η διεργασία της πυρόλυσης στους 300°C, καταστρέφει πολύ λιγότερες ενεργές ομάδες σε σχέση με την υδροθερμική επεξεργασία και την πυρόλυση στους 600°C, οι οποίες φαίνεται να έχουν παρόμοια επίδραση στο πυρηνόξυλο.

- Στην περίπτωση των **υπολειμμάτων πορτοκαλιού**, μετά το ανεπεξέργαστο υλικό, με το οποίο επιτυγχάνονται τα καλύτερα αποτελέσματα, ακολουθούν κατά σειρά το υδροθερμικό biochar και τα biochar της πυρόλυσης στους 300°C και 600°C. Εδώ παρατηρείται ότι οι τιμές που επιτυγχάνονται με τη χρήση του υδροθερμικού biochar και του biochar της πυρόλυσης στους 300°C, είναι συχνά παραπλήσιες ή έστω δεν έχουν τόσο μεγάλη διαφορά μεταξύ τους όσο με τις υπόλοιπες. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι οι δύο αυτές διεργασίες πιθανόν να έχουν παρόμοια επίδραση στα υπολείμματα πορτοκαλιού, καταστρέφοντας περίπου την ίδια ποσότητα ενεργών ομάδων. Αντίθετα, τόσο για τα υπολείμματα πορτοκαλιού, όσο και για τα δύο προηγούμενα υλικά (φλούδες ρυζιού και πυρηνόξυλο), η πυρόλυση στους 600°C, έχει την χειρότερη επίδραση, αφού κατά πάσα πιθανότητα καταστρέφει σχεδόν όλες τις ενεργές ομάδες των υλικών, με επακόλουθο τα αποτελέσματα της προσρόφησης μετά τη χρήση των συγκεκριμένων biochar να είναι πολύ χαμηλού επιπέδου. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι, για να υπάρχει υψηλή απόδοση παραγόμενου biochar μετά την πυρόλυση, και για να έχει αυτό καλή προσροφητική ικανότητα, θα πρέπει να εφαρμόζονται χαμηλότερες θερμοκρασίες.

- Τέλος για το **κόμποστ**, παρατηρείται ότι το ανεπεξέργαστο υλικό, το υδροθερμικό biochar και το biochar της πυρόλυσης στους 300°C, έχουν σε κάθε εξεταζόμενη περίπτωση παραπλήσιες τιμές, χωρίς να διατηρούν μια σταθερή σειρά προτίμησης. Από αυτό μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα, ότι οι διεργασίες της υδροθερμικής επεξεργασίας και της πυρόλυσης στους 300°C, επιδρούν με περίπου ίδιο τρόπο στο κόμποστ. Εξαιτίας της ποικιλίας υλικών και ουσιών από τα οποία αποτελείται το κόμποστ, ως προϊόν επεξεργασίας ΑΣΑ, πιθανόν να περιέχει μεγαλύτερη ποικιλία ενεργών ομάδων από τα υπόλοιπα υλικά. Έτσι, κατά την επεξεργασία του κόμποστ με τις προαναφερόμενες διεργασίες, υπάρχει περίπτωση μόνο ένα μέρος αυτών των ομάδων να καταστρέφεται αφήνοντας τις υπόλοιπες σε καλύτερη κατάσταση. Αυτό έχει σαν επακόλουθο, τα αποτελέσματα των δύο biochar να μην διαφέρουν κατά πολύ από τα αποτελέσματα του ανεπεξέργαστου υλικού. Όσον αφορά στο biochar της πυρόλυσης στους 600°C, έχει λιγότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, τα οποία όμως είναι σχετικά υψηλού επιπέδου, πράγμα που σημαίνει ότι η συγκεκριμένη διεργασία δεν έχει τόσο καταστρεπτική επίδραση στο κόμποστ.

Από τα παραπάνω, προκύπτει το γενικό συμπέρασμα, ότι **σε περίπτωση μελλοντικής χρήσης**, μεταξύ των παραγόμενων biochar, αυτά που θα άξιζε να μελετηθούν εκτενέστερα, είναι:

- το biochar της πυρόλυσης των φλουδών ρυζιού στους 300°C

- το biochar της πυρόλυσης του πυρηνόξυλου στους 300°C
- το υδροθερμικό biochar των υπολειμμάτων πορτοκαλιού
- τα biochar που προκύπτουν από την υδροθερμική επεξεργασία και την πυρόλυση του κόμποστ στους 300°C

Αν ληφθούν υπόψη οι **διαφορετικές κατηγορίες υλικών**, ή αλλιώς ο τρόπος επεξεργασίας τους, μπορούν να προκύψουν κάποια συμπεράσματα σχετικά με τις ομοιότητες και τις διαφορές των επιμέρους υλικών.

- Σε όλες τις κατηγορίες υλικών παρατηρείται ότι **καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει η χρήση του κόμποστ**. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το κόμποστ προέρχεται από επεξεργασία ΑΣΑ και ως εκ τούτου αποτελείται από ποικιλία υλικών και ουσιών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η ποικιλία ενεργών ομάδων ή ακόμα και οι μηχανισμοί προσρόφησης του Cu(II) στις διάφορες μορφές του κόμποστ, να διαφέρουν και να υπερτερούν σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά.

- Τα τρία εξεταζόμενα **αγρο-βιομηχανικά απόβλητα** από την άλλη, δεν έχουν μια σταθερή σειρά για όλες τις κατηγορίες τους. Όσον αφορά στα **ανεπεξέργαστα υλικά** μετά το κόμποστ κατά σειρά ακολουθούν τα υπολείμματα πορτοκαλιού, οι φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο. Παρατηρείται ότι οι τιμές για τις φλούδες ρυζιού και το πυρηνόξυλο, είναι παραπλήσιες σε κάθε εξεταζόμενη περίπτωση, γεγονός που υποδεικνύει ότι πιθανόν η σύνθεση αυτών των δύο υλικών με ενεργές ομάδες είναι παρόμοια.

- Για τα **υδροθερμικά biochar** η σειρά προτίμησης των υλικών είναι ίδια με αυτήν που ισχύει για τα ανεπεξέργαστα υλικά, με την διαφορά, ότι σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα για το κάθε υλικό είναι διακριτά μεταξύ τους.

- Σχετικά με τα **biochar της πυρόλυσης στους 300°C**, παρατηρείται ότι το υλικό που ακολουθεί το biochar του κόμποστ είναι το biochar των φλουδών ρυζιού, ενώ στη συνέχεια συναντώνται τα biochar του πυρηνόξυλου και των υπολειμμάτων πορτοκαλιού. Σε αυτή την περίπτωση οι τιμές των δύο τελευταίων υλικών έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους. Από αυτό το γεγονός συμπεραίνουμε ότι η διεργασία της πυρόλυσης στους 300°C, έχει περίπου την ίδια επίδραση στα υπολείμματα πορτοκαλιού και στο πυρηνόξυλο, ή αλλιώς προκαλεί το ίδιο περίπου αποτέλεσμα.

- Τέλος, όσον αφορά στα **biochar της πυρόλυσης στους 600°C**, παρατηρείται ότι το biochar του κόμποστ όχι μόνο έχει τα καλύτερα αποτελέσματα, αλλά υπερβαίνει κατά πολύ τα biochar των υπόλοιπων υλικών. Διαπιστώνεται ότι οι τιμές που προκύπτουν για τα τρία αγρο-βιομηχανικά υλικά, είναι παραπλήσιες μεταξύ τους, ακολουθώντας κυρίως την σειρά πυρηνόξυλο > υπολείμματα πορτοκαλιού > φλούδες ρυζιού, αλλά κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, πιθανόν εξαιτίας της καταστροφής της πλειοψηφίας των ενεργών ομάδων τους, από την υψηλή θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία.

6.2 Προτάσεις

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

- ✓ Για το μέλλον προτείνεται η εκτενέστερη μελέτη της υδροθερμικής επεξεργασίας των χρησιμοποιούμενων υλικών, με έμφαση στην αξιοποίηση όλων των προϊόντων της (στερεών, αερίων και υγρών), ή/και στην εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών. Το ίδιο ισχύει και για την διεργασία της πυρόλυσης, η οποία θα ήταν καλό να μελετηθεί σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, ίσως με τη χρήση κάποιου ειδικού αντιδραστήρα.

- ✓ Προτείνεται επίσης η διεξαγωγή πειραμάτων, με σκοπό την πιλοτική χρήση των υλικών της παρούσας εργασία σε στήλες προσρόφησης, για την εξυγίανση υδάτων και υγρών αποβλήτων που έχουν ρυπανθεί με Cu(II). Συγκεκριμένα τα υλικά που προτείνονται προς μελέτη είναι: α) το biochar της πυρόλυσης των φλουδών ρυζιού στους 300°C, β) το biochar της πυρόλυσης του πυρηνόξυλου στους 300°C, γ) το υδροθερμικό biochar των υπολειμμάτων πορτοκαλιού και δ) τα biochar που προκύπτουν από την υδροθερμική επεξεργασία και την πυρόλυση του κόμποστ στους 300°C. Στα πλαίσια αυτών των πειραμάτων θα μπορούσαν να μελετηθούν και περισσότερες παράμετροι από αυτές που ήδη μελετήθηκαν, ώστε να βελτιστοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Μερικές από αυτές τις παραμέτρους είναι η επίδραση της θερμοκρασίας, του μεγέθους των κόκκων των προσροφητικών υλικών και της ταχύτητας ανάδευσης των διαλυμάτων, η ταυτότητα των ενεργών ομάδων στην επιφάνεια των υλικών, ο ακριβέστερος προσδιορισμός του ρυθμιστικού σταδίου και του μηχανισμού της προσρόφησης κ.α..

- ✓ Επιπλέον προτείνεται η μελέτη των χρησιμοποιούμενων υλικών, σχετικά με την προσρόφηση διαφορετικών μετάλλων, αλλά και διαφορετικών ειδών ρύπων, όπως είναι οι βαφές, οι οργανικοί ρύποι κλπ., ή ακόμα και η μελέτη διαφορετικών υλικών του ίδιου είδους (αγρο-βιομηχανικά ή αγροτικά απόβλητα).

- ✓ Ενδιαφέρον θα είχε επίσης, η μελέτη διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας των υλικών αυτών, όπως η χημική επεξεργασία, καθώς και η διεξαγωγή πειραμάτων σχετικά με τον καθορισμό των διαφορετικών δυνατοτήτων χρήσης τους, πέρα από την χρήση τους ως προσροφητές.

- ✓ Τέλος, προτείνεται η διεξαγωγή μελετών σχετικά με την περεταίρω χρήση και αξιοποίηση των υλικών, μετά την προσρόφηση μετάλλων ή οποιωνδήποτε άλλων ουσιών σε αυτά.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α. Ελληνική Βιβλιογραφία

[7] Ανεσιάδης Αντώνιος, «Ρύζι: Καλλιέργεια, Παραγωγή, Κατανάλωση», Γραφικές Τέχνες «ΜΕΛΙΣΣΑ», Σέρρες 2005

[8] Απόστολος Κ. Κυριτσάκης M.Sc., Ph.D., «ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ : Χημική σύνθεση, Τεχνολογία, Ποιοτικός έλεγχος, Βιολογική αξία», 3η Έκδοση, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε., Θεσσαλονίκη 1993

[11] Βολικάκη Χρυσή, «Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2008

[82] Νικόλαος Νικολαΐδης, «Υδατική Χημεία : Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές», Εκδόσεις ΖΗΤΗ Θεσσαλονίκη 2005

[85] Μήτρακας Μανασσής, «Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού», 2η Έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ Θεσσαλονίκη, 2001

[97] Ευάγγελος Γιδαράκος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία – Διάθεση», Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, Θεσσαλονίκη 2006

[100] Χιονίδης Θεόδωρος, «Ενέργεια από απόβλητα : διαχείριση απορριμμάτων Περιφέρεια Κρήτης με θερμική και/ή μηχανική-βιολογική επεξεργασία», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Νοέμβριος 2007

[115] Κοκκινάκη Αμαλία, «Κατανομή και Κινητικότητα του Χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίων», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ιούλιος 2005

[128] Metcalf & Eddy, «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Τόμος Β', 4η Έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ 2007

[129] Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη, «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών κι Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, Θεσσαλονίκη 2005

[130] Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης ,2004

[132] Αξιώτης Δημοσθένης, «Υδροθερμική Επεξεργασία Αμιάντου», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ιούλιος 2009

Β. Ξένη Βιβλιογραφία

[1] Ayhan Demirbas, 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials 167, 1-9.

[2] Ayhan Demirbas, 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials 157, 220-229.

[3] Upendra Kumar, Manas Bandyopadhyay, 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresource Technology 97, 104-109.

[4] D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology 99, 6809-6816.

[5] W.S. Waan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology 99, 3935-3948.

[9] F. Pagnanelli, et al., Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes, Appl. Surf. Sci. (2010)

[13] Salunkhe D.K., Kadam S.S., «Handbook of Fruit Science and Technology : Production, Composition, Storage, and Processing», Marcel Dekker, Inc., New York, 1995

[14] A.B. Pérez-Marín, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuño, M.Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. Journal of Hazardous Materials B139, 122-131.

[15] Baoliang Chen, Zaiming Chen, 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. Chemosphere 76, 127-133.

[18] Antonio Gómez, Javier Zubizarreta, Marcos Rodrigues, César Dopazo, Norberto Fueyo, 2010. An estimation of the energy potential of agro-industrial residues in Spain. Resources, Conservation and Recycling.

[19] S. Prasad, Anoop Singh, H.C. Joshi, 2007. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. Resources, Conservation and Recycling 50, 1-39.

[20] Chun Sheng Goh, Kok Tat Tan, Keat Teong Lee, Subhash Bhatia, 2010. Bio-ethanol from lignocellulose: Status, perspectives and challenges in Malaysia. Bioresource Technology 101, 4834-4841.

[21] Andre L.F. Santos, Danilo U. Martins, Osvaldo K. Iha, Rafael A.M. Ribeiro, Rafael L. Quirino, Paulo A.Z. Suarez, 2010. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. Bioresource Technology 101, 6157-6162.

[22] María Boluda-Aguilar, Lidia García-Vidal, Fayiny del Pilar González-Castañeda, Antonio López-Gómez, 2010. Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production. Bioresource Technology 101, 3506-3513.

[23] E. Dinuccio, P. Balsari, F. Gioelli, S. Menardo, 2010. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. Bioresource Technology 101, 3780-3783.

[24] S.N. Misi, C.F. Forster, 2001. Batch co-digestion of multi-component agro-wastes. Bioresource Technology 80, 19-28.

[25] M.S. Fountoulakis, T. Manios, 2009. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. Bioresource Technology 100, 3043-3047.

[26] E. Kantarelis, A. Zabaniotou, 2009. Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture. Bioresource Technology 100, 942-947.

[27] J.A. Álvarez, L. Otero, J.M. Lema, 2010. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. Bioresource Technology 101, 1153-1158.

[28] R.S. Prakasham, T. Sathish, P. Brahmaiah, 2010. Biohydrogen production process optimization using anaerobic mixed consortia: A prelude study for use of agro-industrial material hydrolysate as substrate. Bioresource Technology 101, 5708-5711.

[29] H. Llaneza Coalla, J.M. Blanco Fernández, M.A. Morís Morán, M.R. López Bobo, 2009. Biogas generation apple pulp. Bioresource Technology 100, 3843-3847.

[30] D. Swaroopa Rani, Krishna Nand, 2004. Ensilage of pineapple processing waste for methane generation. Waste Management 24, 523-528.

[31] Pratik N. Sheth, B.V. Babu, 2009. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier. Bioresource Technology 100 3127-3133.

[32] R.S. Prakasham, Ch. Subba Rao, P.N. Sarma, 2006. Green gram husk—an inexpensive substrate for alkaline protease production by Bacillus sp. in solid-state fermentation. Bioresource Technology 97, 1449-1454.

[33] I-Son Ng, Chen-Wei Li, Shuang-Pi Chan, Jiun-Ly Chir, Po Ting Chen, Chii-Gong Tong, Su-May Yu, Tuan-Hua David Ho, 2010. High-level production of a thermoacidophilic b-glucosidase from Penicillium citrinum YS40-5 by solid-state fermentation with rice bran. Bioresource Technology 101, 1310-1317.

[34] J.P. Essien, E.J. Akpan, E.P. Essien, 2005. Studies on mould growth and biomass production using waste banana peel. Bioresource Technology 96, 1451-1456.

[35] Fatma Gassara, Satinder K. Brar, R.D. Tyagi, M. Verma, R.Y. Surampalli, 2010. Screening of agro-industrial wastes to produce ligninolytic enzymes by Phanerochaete chrysosporium. Biochemical Engineering Journal 49, 388-394.

[36] Lin Hui, Cheng Wan, Ding Hai-tao, Chen Xue-jiao, Zhou Qi-fa, Zhao Yu-hua, 2010. Direct microbial conversion of wheat straw into lipid by a cellulolytic fungus of Aspergillus oryzae A-4 in solid-state fermentation. Bioresource Technology.

[37] Sumitra Ramachandran, Anil K. Patel, K. Madhavan Nampoothiri, Febe Francis, Viviana Nagy, George Szakacs, Ashok Pandey, 2004. Coconut oil cake—a potential raw material for the production of a-amylase. Bioresource Technology 93, 169-174.

[38] G. Mandalari, G. Bisignano, R.B. Lo Curto, K.W. Waldron, C.B. Faulds, 2008. Production of feruloyl esterases and xylanases by Talaromyces nstipitatus and Humicola grisea var. thermoidea on industrial food processing by-products. Bioresource Technology 99, 5130-5133.

[39] Diomi Mamma, Elisavet Kourtoglou, Paul Christakopoulos, 2008. Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. Bioresource Technology 99, 2373-2383.

[40] Ashok Pandey, Carlos R. Soccol, Poonam Nigam, Vanete T. Soccol, 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. Bioresource Technology 74, 69-80.

[41] Alagarsamy Karthikeyan, Nallusamy Sivakumar, 2010. Citric acid production by Koji fermentation using banana peel as a novel substrate. Bioresource Technology 101, 5552-5556.

[42] Lirong Zheng, Pu. Zheng, Zhihao Sun, Yanbing Bai, Jun Wang, Xinfu Guo, 2007. Production of vanillin from waste residue of rice bran oil by Aspergillus niger and Pycnoporus cinnabarinus. Bioresource Technology 98, 1115-1119.

[43] Frank C. Ogbo, 2010. Conversion of cassava wastes for biofertilizer production using phosphate solubilizing fungi. Bioresource Technology 101, 4120-4124.

[44] J.M. Hernández-Salas, M.S. Villa-Ramírez, J.S. Veloz-Rendón, K.N. Rivera-Hernández, R.A. González-César, M.A. Plascencia-Espinosa, S.R. Trejo-Estrada, 2009. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. Bioresource Technology 100, 1238-1245.

[45] D.A. Luz, A.K.O. Rodrigues, F.R.C. Silva, A.E.B. Torres, C.L. Cavalcante Jr., E.S. Brito, D.C.S. Azevedo, 2008. Adsorptive separation of fructose and glucose from an agro-industrial waste of cashew industry. Bioresource Technology 99, 2455-2465.

[46] Ferial M. Rashad, Walid D. Saleh, Mohamed A. Moselhy, 2010. Bioconversion of rice straw and certain agro-industrial wastes to amendments for organic farming systems: 1. Composting, quality, stability and maturity indices. Bioresource Technology 101, 5952-5960.

[47] Kestur G. Satyanarayana, Gregorio G.C. Arizaga, Fernando Wypych, 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. Progress in Polymer Science 34, 982-1021.

[48] U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima, M. Okada, 2002. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. Bioresource Technology 83, 195-198.

[49] L. Sene, A. Converti, M.G.A. Felipe, M. Zilli, 2002. Sugarcane bagasse as alternative packing material for biofiltration of benzene polluted gaseous streams: a preliminary study. Bioresource Technology 83, 153-157.

[50] Sibel Tunali Akar, A. Safa Özcan, Tamer Akar, Adnan Özcan, Zerrin Kaynak, 2009. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. Desalination 249, 757-761.

[51] Tamer Akar, Ilknur Tosun, Zerrin Kaynak, Esra Ozkara, Onur Yeni, Esin N. Sahin, Sibel Tunali Akar, 2009. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup : Dye biosorption potential of untreated olive pomace. Journal of Hazardous Materials 166, 1217-1225.

[52] Alejandro Amaya, Natalia Medero, Néstor Tancredi, Hugo Silva, Cristina Deiana, 2007. Activated carbon briquettes from biomass materials. Bioresource Technology 98, 1635-1641.

[53] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, 1966-2005.

[54] Zhengang Liu, Fu-Shen Zhang, Jianzhi Wu, 2010. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. Fuel 89, 510-514.

[55] Zhengang Liu, Fu-Shen Zhang, 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. Journal of Hazardous Materials 167, 933-939.

[56] Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Urtilla, Manuel Sánchez-Polo, 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment : A review. Journal of Environmental Management 85, 833-846.

[57] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. Chemical Engineering and Processing 46, 614-622.

[58] Tehseen Aman, Asrar Ahmad Kazi, Muhammad Usman Sabri, Qudsia Bano, 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 63, 116-121.

[59] J.C. Hargreaves, M.S. Adl, P.R. Warman, 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. Agriculture, Ecosystems and Environment 123, 1-14.

[60] A. Moldes, Y. Cendón, M.T. Barral, 2007. Evaluation of municipal solid waste compost as a plant growing media component, by applying mixture design. Bioresource Technology 98, 3069-3075.

[61] Mark Farrell, Davey L. Jones, 2010. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. Journal of Hazardous Materials 175, 575-582.

[62] S. Jomaa, A. Shanableh, W. Khalil, B. Trebilco, 2003. Hydrothermal decomposition and oxidation of the organic component of municipal and industrial waste products. Advances in Environmental Research 7, 647-653.

[63] Wenxhi He, Guangming Li, Lingzhao Kong, Hua Wang, Juwen Huang, Jingcheng Xu, 2008. Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes. Resources, Conservation and Recycling 52, 691-699.

[64] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, Yusaku Sakata, 2005. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84, 875-884.

[65] Shuangning Xiu, Abolghasem Shahbazi, Vestel Shirley, Michele R. Mims, Carlington W. Wallace, 2010. Effectiveness and mechanisms of crude glycerol on the biofuel production from swine manure through hydrothermal pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis 87, 194–198.

[66] Motonobu Goto, Ryusaku Obuchi, Tsutomu Hirose, Tsuyoshi Sakaki, Masao Shibata, 2004. Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources. Bioresource Technology 93, 279-284.

[68] A.A. Galkin, V.V. Lunin, 2005. Subcritical and supercritical water : a universal medium for chemical reactions. Russian Chemical Reviews 74, 21-35.

[69] Jezabel Sánchez-Oneto, Juan R. Portela, Enrique Nebot, Enrique Martínez de la Ossa, 2007. Hydrothermal oxidation : Application to the treatment of different cutting fluid wastes. Journal of Hazardous Materials 144, 639-644.

[72] Steven M. Heilmann, H. Ted Davis, Lindsey R. Jader, Paul A. Lefebvre, Michael J. Sadowsky, Frederick J. Schendel, Marc G. von Keitz, Kenneth J. Valentas, 2010. Hydrothermal carbonization of microalgae. Biomass and Bioenergy.

[73] A.B. Ross, P. Biller, M.L. Kubacki, H. Li, A. Lea-Langton, J.M. Jones, 2010. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. Fuel.

[74] Wei Feng, Hedzer J. van der Kooi, Jakob de Swaan Arons, 2004. Phase equilibria for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water. Chemical Engineering Journal 98, 105-113.

[75] P. Dutournié, J. Mercadier, D. Matéos, F. Cansell, 2007. Hydrothermal oxidation treatment reactor : Experimental and simulated study of a non-anticipated phenomenon at the reactor inlet. J. of Supercritical Fluids 42, 234-240.

[76] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht, 200. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. Journal of Supercritical Fluids 17, 145-153.

[77] F. Marias, F. Mancini, F. Cansell, J. Mercadier, 2007. Hydrothermal oxidation treatment of solid particles between 250 and 350°C : Modelling and experiments. J. of Supercritical Fluids 41, 352-360.

[78] Shuangning Xiu, Abolghasem Shahbazi, Vestel Shirley, Dan Cheng, 2010. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88, 73–79.

[79] Chunbao Xu, Nimisha Lad, 2008. Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub/Near-critical Water. Energy & Fuels 22, 635-642.

[87] R.W. Shaw, B.B. Thomas, A.C. Antony, A.E. Charles, E.U. Franck, 1991. Supercritical Water-A-Medium for Chemistry. Chem Eng. News.

[88] Fu-Shen Zhang, Hideaki Itoh, 2006. Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process. Journal of Hazardous Materials B136, 663-670.

[89] Kunio Yoshikawa, 2009. Hydrothermal Treatment of Municipal Solid Waste to Produce Solid Fuel. 7th International Energy Conversion Engineering Conference, Denver, Colorado.

[90] Armando T. Quitain, Muhammad Faisal, Kilyoon Kang, Hiroyuki Daimon, Koichi Fujie, 2002. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. Journal of Hazardous Materials B93, 209-220.

[92] G. Maschio, C. Koufopanos, A. Lucchesi, 1992. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. Bioresource Technology 42, 219-231.

[93] M.E. Sánchez, E. Lindao, D. Margaleff, O. Martínez, A. Morán, 2009. Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers : Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management.

[94] Maria Bernardo, N. Lapa, M. Gonçalves, R. Barbosa, B. Mendes, F. Pinto, I. Gulyurtlu, 2010. Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. Waste Management 30, 628-635.

[95] Serdar Yaman, 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management 45, 651-671.

[96] J.M. Encinar, J.F. González, G. Martínez, J.M. González, 2008. Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste. Fuel Processing Technology 89, 1448-1455.

[98] J.F. González, S. Román, J.M. Encinar, G. Martínez, 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. J. Anal. Appl. Pyrolysis 85, 134-141.

[99] Rolando Zanzi, Krister Sjöström, Emilia Björnbom, 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. Biomass and Bioenergy 23, 357-366.

[101] Anh N. Phan, Changkook Ryu, Vida N. Sharifi, Jim Swithenbank, 2008. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. J. Anal. Appl. Pyrolysis 81, 65-71.

[102] I.H. Hwang, T. Matsuto, N. Tanaka, Y. Sasaki, K. Tanaami, 2007. Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling. Waste Management 27, 1155-1166.

[103] Jale Yanik, Christoph Kornmayer, Mehmet Saglam, Mithat Yüksel, 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes : Characterization of pyrolysis products. Fuel Processing Technology 88, 942-947.

[104] Bin Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, Shyam S. Shukla, Kenneth L. Dorris, 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. Journal of Hazardous Materials B80, 33–42.

[105] Brian E. Reed, Mark R. Matsumoto, 1993. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. Separation Science and Technology 28(13&14), 2179-2195.

[106] W.S. Waan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology 99, 3935-3948.

[107] S. Larous, A.-H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. Desalination 185, 483–490.

[108] Isabel Villaescusa, Núria Fiol, María Martínez, Núria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols, 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. Water Research 38, 992-1002.

[109] D. Mohan et al., 2007. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. Journal of Colloid and Interface Science 310, 57-73.

[110] Mustafa Imamoglu, Oktay Tekir, 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. Desalination 228, 108-113.

[111] Didem Özçimen, Ayşegül Ersoy-Meriçboyu, 2009. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. Journal of Hazardous Materials 168, 1118–1125.

[112] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, O. Abdelwahab, 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. Desalination, 223, 162-173.

[113] Ying Li, Qinyan Yue, Baoyu Gao, 2010. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. Journal of Hazardous Materials 178, 455-461.

[114] Dinesh Mohan, Kunwar P.Singh, 2002. Single– and multi–component adsorption of cadmium and zincusing activated carbon derived from bagasse – an agricultural waste.Water Research 36, 2304-2318.

[117] Zümriye Aksu, İ. Alper İşoğlu, 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. Process Biochemistry 40, 3031–3044.

[118] World Health Organization, 2004. **Copper in Drinking-water,** Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality.*

[119] Mohammed Ajmal, Akhtar Hussain Khan, Shamim Ahmad, Anees Ahmad, 1998. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. Wat. Res. Vol. 32, No. 10, 3085-3091.

[120] K. Periasamy, C. Namasivayam, 1996. Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater. Chemosphere. vol. 32, no. 4, 169-189.

[121] Meenakshi Goyal, V.K. Rattan, Diksha Aggarwal, R.C. Bansal, 2001. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects 190, 229-238.

[122] Selvaraj Rengaraj, Jei-Won Yeon, Younghun Kim, Yongju Jung, Yeong-Keong Ha, Won-Ho Kim, 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H : Kinetics, isotherms and error analysis. Journal of Hazardous Materials 143, 469-477.

[123] Haluk Aydin, Yasemin Bulut, Çiğdem Yerlikaya, 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. Journal of Environmental Management 87, 37-45.

[125] A.B. Pérez-Marín, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuño, M.Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. Journal of Hazardous Materials B139, 122-131.

[126] Wei Zheng, Xiao-ming Li, Fei Wang, Qi Yang, Pin Deng, Guang-ming Zeng, 2008. Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca – A food waste. Journal of Hazardous Materials 157, 490-495.

[127] Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää, 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. Chemical Engineering Journal 157, 277-296.

[131] Bohumil Volesky, 1994. Advances in biosorption of metals : Selection of biomass types. FEMS Microbiology Reviews 14, 291-302.

Γ. Διαδίκτυο

[6] http://faostat.fao.org/

[10] http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=1105&Itemid=0

[12] http://www.bep.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=915&Itemid=192
Κ.Ι. Ισραηλίδης, «ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΓΡΟΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ»

[16] http://www.eedsa.gr/

[17] http://www.dedisa.gr/

[67] http://www.engineeringtoolbox.com/critical-point-d_997.html

[70] http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html

[71] http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_diagram

[80] http://www.chem1.com/acad/sci/aboutwater.html

[81] http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/waterchem.html

[83] http://imnh.isu.edu/digitalatlas/hydr/basics/main/chmtxt.htm

[84] http://www.physicalgeography.net/fundamentals/8a.html

[86] http://www.geo.auth.gr/courses/gge/gge768e/E_OCEAN_ALBANAKIS/PDF_/KEF_4 PHYSICOCHEMICAL_PROPERTIES_OF_WATER.pdf

[91] http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrols.htm

[116] http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm#ixzz0kcmElWdp

[124] www.epa.gov

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αρχικά φαίνονται οι πίνακες των δεδομένων της υδροθερμικής επεξεργασίας των υλικών, για το απιονισμένο νερό και τα τέσσερα υλικά. Με διαφορετικό χρωματισμό, τονίζονται τα κελιά που αντιστοιχούν στην περίοδο 30 λεπτών στην οποία λαμβάνει χώρα η υδροθερμική διεργασία.

Πίνακας 19 : Υδροθερμική Επεξεργασία – Απιονισμένο νερό

t (min)	T (°C)	P (bar)
0	20	5
1	20	5
2	22	5
3	30	5
4	46	5
5	68	5
6	92	5
7	118	5
8	139	5
9	146	6
10	154	6
11	159	7
12	165	8
13	172	9
14	176	12
15	183	14
16	191	16
17	200	20
18	209	23
19	218	28
20	224	30
21	226	30
22	225	30
23	256	30
24	294	29
25	240	29
26	299	29
27	322	28
28	321	28
29	316	28
30	307	27
31	300	27
32	300	27
33	299	26
34	302	26
35	304	26
36	304	26
37	302	26
38	302	26
39	302	26
40	302	26
41	301	26
42	302	26
43	302	25
44	302	25
45	301	25
46	301	24
47	301	24
48	301	24
49	301	24
50	300	24
51	301	24
52	301	24
53	301	24
54	300	24
55	300	24
56	303	23
57	302	23
58	195	18
59	195	18
60	185	15
61	179	14
62	173	12
63	167	12
64	161	11
65	157	11
66	152	10
67	148	10
68	144	10
69	140	10
70	136	10
71	132	9
72	129	9
73	126	9
74	122	9
75	120	9
76	117	9
77	114	8
78	111	8
79	109	8
80	106	8
81	103	8
82	101	8
83	99	8
84	97	8
85	95	8
86	93	8
87	91	8
88	89	8
89	87	8
90	85	8
91	84	8
92	82	8

93	81	8
94	79	7
95	78	7
96	76	7
97	75	7
98	74	7
99	73	7
100	71	7
101	70	7
102	69	7
103	68	7
104	67	7
105	66	7
106	65	7
107	64	7
108	63	7
109	62	7
110	61	7
111	60	7
112	60	6
113	59	6
114	58	6
115	57	6

116	56	6
117	56	6
118	55	6
119	54	6
120	54	6
121	53	6
122	52	6
123	52	6
124	51	6
125	51	6
126	50	6
127	49	6
128	49	6
129	48	6
130	48	6
131	47	6
132	46	5
133	46	5
134	45	5
135	45	5
136	45	4
137	44	4

Πίνακας 20 : Υδροθερμική Επεξεργασία – Φλούδες Ρυζιού

t (min)	R-I		R-II		R-III		R-IV		R-V	
	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
0	20	3	20	3	17	3	20	3	18	3
1	20	3	20	3	16	3	20	3	18	3
2	23	3	23	3	17	3	20	3	19	3
3	32	3	34	3	21	3	23	3	23	3
4	45	3	43	3	30	3	30	3	33	3
5	64	3	63	3	42	3	43	3	47	3
6	90	3	96	3	61	3	60	3	74	3
7	115	4	122	3	104	3	115	4	114	4
8	125	4	127	4	120	4	125	4	122	4
9	131	5	134	5	128	4	131	4	129	5
10	141	5	144	5	135	5	142	4	137	5
11	151	5	154	5	142	5	155	5	148	5
12	166	5	169	5	161	5	180	5	164	5
13	181	5	184	5	171	5	195	5	172	7
14	193	5	198	5	183	5	205	5	156	8
15	203	5	202	6	193	5	209	6	156	8
16	206	6	177	10	197	6	200	8	158	8
17	206	8	209	10	192	8	178	9	161	8
18	196	10	239	10	170	8	236	10	163	9
19	255	10	266	10	168	9	288	10	165	9
20	292	11	292	11	209	9	340	12	166	10
21	311	11	317	11	300	10	341	13	175	10

22	321	13	325	12	332	12	337	13	228	10
23	319	14	327	13	330	12	330	14	290	11
24	313	14	323	14	327	12	325	14	338	12
25	310	14	315	15	321	13	317	14	377	13
26	305	14	309	16	315	13	312	14	395	14
27	303	14	306	17	310	13	310	14	407	15
28	302	14	307	18	307	13	308	14	422	16
29	302	14	306	19	309	13	308	14	418	16
30	302	15	303	19	309	13	307	14	408	16
31	303	15	304	20	307	13	309	14	396	17
32	303	15	305	21	304	13	309	14	383	17
33	303	15	305	21	305	13	307	14	372	17
34	302	15	307	22	304	13	306	14	362	17
35	302	15	305	22	306	13	303	14	353	17
36	302	15	300	22	305	13	302	14	344	17
37	301	15	304	22	304	13	303	15	335	17
38	302	15	303	22	303	13	304	15	327	16
39	302	15	304	22	302	13	304	15	319	16
40	301	15	301	23	301	13	305	15	312	16
41	300	15	301	23	303	13	302	15	308	16
42	299	15	300	23	303	13	301	15	307	16
43	300	15	301	23	303	13	301	15	308	16
44	301	15	299	23	301	13	300	15	312	16
45	301	15	301	24	301	13	302	15	315	16
46	300	15	304	24	300	13	302	15	315	16
47	300	16	304	24	301	13	301	16	313	16
48	301	16	304	24	302	13	299	16	309	16
49	300	16	303	24	302	13	300	16	305	16
50	300	16	299	24	300	13	300	16	301	16
51	301	16	298	24	298	13	292	16	300	16
52	296	17	288	25	293	14	274	16	300	16
53	278	17	224	24	275	13	253	16	303	16
54	262	17	216	24	257	13	232	16	306	16
55	244	16	212	23	226	13	190	16	308	16
56	229	16	206	22	176	13	187	16	301	16
57	217	16	199	20	175	13	185	16	288	16
58	205	16	191	18	175	13	183	15	274	16
59	195	16	185	16	173	13	178	14	259	16
60	185	15	177	14	173	13	170	14	246	16
61	175	15	173	14	168	12	165	12	232	16
62	164	14	168	12	160	11	160	11	220	16
63	158	13	162	12	156	10	155	11	207	16
64	151	12	158	11	153	9	150	10	193	16
65	146	10	153	11	148	9	146	9	189	16
66	144	10	149	11	144	8	142	9	174	15

67	140	10	144	11	140	8	138	9	159	14
68	136	10	140	10	136	7	133	9	154	13
69	133	10	137	10	132	7	129	8	148	12
70	129	9	133	10	129	7	127	7	143	12
71	126	9	130	10	125	7	123	7	140	11
72	123	8	127	10	122	7	121	7	136	11
73	120	8	124	9	119	7	117	7	133	11
74	118	8	121	9	116	6	114	7	129	11
75	115	7	118	9	112	6	112	7	126	10
76	112	7	115	9	110	6	109	7	123	10
77	110	7	113	9	107	6	106	7	120	10
78	108	7	110	9	105	6	105	7	117	10
79	105	7	108	9	103	6	103	7	114	10
80	103	7	105	9	100	6	100	7	111	10
81	101	7	103	9	98	6	98	7	108	10
82	99	7	101	9	96	6	96	7	106	9
83	97	7	99	9	94	6	94	7	103	9
84	95	6	97	9	92	6	92	7	100	9
85	93	6	95	9	90	6	90	7	98	9
86	91	6	93	9	88	6	88	7	96	9
87	89	6	91	9	86	6	87	7	94	9
88	88	6	89	9	85	6	85	7	92	9
89	86	6	87	9	83	6	83	7	90	9
90	84	6	86	9	81	6	82	7	88	9
91	83	6	84	9	80	6	80	7	86	9
92	81	6	83	9	78	6	79	7	84	9
93	80	6	81	9	77	6	77	7	82	8
94	79	6	80	9	76	6	76	7	80	8
95	77	6	78	9	74	6	75	7	78	8
96	76	6	77	9	73	6	73	7	77	8
97	75	6	75	9	72	6	72	7	76	8
98	73	6	74	9	70	6	71	7	75	8
99	72	6	73	9	69	6	70	7	73	8
100	71	6	72	9	68	6	69	7	71	8
101	70	6	70	9	67	5	67	7	70	8
102	69	6	69	9	66	5	66	7	68	8
103	68	6	68	9	65	5	65	7	67	8
104	67	6	67	9	64	5	64	7	66	8
105	66	6	66	9	63	5	63	7	66	8
106	65	6	65	9	62	5	62	7	64	8
107	64	6	64	9	61	5	61	7	63	8
108	63	6	63	9	60	5	61	7	62	8
109	62	6	62	9	59	5	60	7	61	8
110	61	6	61	9	58	5	59	7	60	8
111	60	6	60	9	57	5	58	7	59	8

112	59	6	59	9	56	5	57	7	58	8
113	58	6	58	9	55	5	56	7	57	8
114	58	6	58	9	55	5	56	7	56	8
115	57	6	57	9	54	5	55	7	55	8
116	56	6	56	8	53	5	54	7	54	8
117	55	6	55	8	52	5	53	7	54	8
118	55	5	55	8	52	5	53	7	53	8
119	54	5	54	8	51	5	52	7	52	8
120	53	5	53	8	50	5	51	7	51	8
121	53	5	52	8	49	5	51	7	51	8
122	52	5	52	8	49	5	50	7	50	8
123	51	5	51	8	48	5	49	7	49	8
124	51	5	50	8	48	5	49	7	49	8
125	50	5	50	8	47	5	48	7	48	8
126	50	5	49	8	47	5	47	7	47	8
127	49	5	49	8	46	5	47	7	47	8
128	48	5	48	8	46	5	46	7	46	8
129	48	5	47	8	45	5	46	7	46	7
130	47	5	47	8	44	5	45	7	45	7
131	46	5	46	8	44	5	45	7	44	7
132	46	5	45	8	43	5	44	7	44	7
133	46	5	45	8	43	5	44	7	43	7
134	45	5	44	8	42	5	43	7	43	7
135	45	5	44	8	42	5	43	7	42	7
136	44	5	43	8	41	5	43	7	42	7

Πίνακας 21 : Υδροθερμική Επεξεργασία – Πυρηνόξυλο

t (min)	P-I		P-II		P-III		P-IV		P-V	
	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
0	21	3	17	3	19	3	16	3	18	3
1	21	3	18	3	19	3	16	3	18	3
2	23	3	22	3	19	3	17	3	19	3
3	27	3	31	3	21	3	20	3	21	3
4	41	3	45	3	28	3	29	3	27	3
5	61	3	65	3	41	3	43	3	39	3
6	89	3	92	3	59	3	62	3	58	3
7	118	4	114	4	115	4	91	3	104	4
8	127	4	124	4	125	4	119	4	122	4
9	134	5	131	5	131	4	125	4	129	5
10	145	5	138	5	138	5	131	5	134	5
11	154	5	149	5	148	5	136	5	142	5
12	164	5	159	5	159	5	145	5	151	5
13	178	5	170	5	171	5	152	5	162	5
14	192	5	177	6	184	5	160	5	170	5

15	197	6	184	6	194	6	167	6	180	5
16	196	10	189	8	192	10	172	7	189	6
17	173	11	177	10	171	11	177	9	189	9
18	174	11	173	10	172	11	167	10	172	11
19	176	11	175	11	173	11	167	10	171	11
20	178	12	179	11	175	12	168	10	172	11
21	182	13	187	12	177	12	170	10	175	12
22	188	14	209	13	181	13	173	11	178	12
23	235	17	254	15	186	14	178	12	182	13
24	305	20	296	17	197	16	186	13	187	15
25	366	24	320	19	223	18	212	16	194	18
26	385	27	334	22	284	20	220	17	203	20
27	387	30	339	24	357	22	264	19	215	23
28	380	32	335	25	400	24	300	20	242	26
29	367	34	331	26	428	25	341	22	302	30
30	356	35	322	26	433	25	352	24	347	32
31	346	36	309	27	421	25	359	25	360	34
32	334	36	305	28	410	25	353	26	386	34
33	319	36	304	28	394	25	358	28	413	35
34	304	37	308	28	384	25	277	29	418	35
35	294	38	311	29	372	25	271	29	402	35
36	296	38	310	29	362	24	226	30	384	35
37	304	39	310	29	352	24	230	30	365	35
38	313	40	309	30	342	24	236	31	351	35
39	314	41	305	30	331	24	250	32	341	35
40	318	41	306	30	323	24	252	33	329	35
41	313	41	305	30	313	24	320	34	315	35
42	302	41	304	30	306	24	311	34	306	35
43	293	41	302	30	303	23	258	35	297	35
44	296	41	301	30	304	23	242	36	294	35
45	288	41	299	30	308	23	248	36	298	35
46	300	42	300	30	314	23	296	37	307	36
47	305	42	306	30	318	23	339	39	316	36
48	306	42	306	30	318	23	357	39	321	36
49	309	43	305	30	314	23	355	39	312	38
50	306	43	303	30	308	23	347	39	291	37
51	272	43	301	30	302	23	335	39	295	37
52	288	43	300	30	298	23	298	40	285	37
53	289	43	298	30	298	23	250	40	278	37
54	291	43	300	30	298	23	277	40	269	38
55	255	43	303	30	301	23	267	40	287	38
56	246	41	285	31	304	23	290	41	271	38
57	239	37	266	31	309	23	273	41	269	38
58	227	32	226	30	308	24	304	41	272	39
59	218	28	219	29	296	24	257	42	294	39

60	210	24	211	25	205	24	245	41	281	40
61	201	21	201	21	196	24	240	41	261	40
62	194	18	193	19	196	24	237	39	244	39
63	188	18	185	16	197	24	230	39	237	38
64	182	17	179	15	202	24	220	39	234	37
65	176	17	168	14	186	21	211	25	229	34
66	171	17	167	14	181	19	201	22	219	28
67	166	17	162	13	173	18	195	20	212	25
68	162	14	157	13	169	17	187	18	205	22
69	157	14	153	13	166	16	183	17	198	20
70	153	14	148	13	162	16	177	17	192	20
71	149	14	145	13	158	15	172	16	174	17
72	145	14	140	12	153	14	168	16	173	16
73	141	14	137	12	148	14	161	14	171	16
74	138	14	133	12	143	13	159	14	167	16
75	134	14	130	12	139	13	153	14	164	15
76	131	14	127	12	135	13	150	14	159	15
77	128	13	124	12	131	13	146	13	155	14
78	125	11	120	12	127	12	142	13	151	14
79	122	11	117	12	124	12	138	13	147	14
80	119	11	115	12	121	12	135	12	144	13
81	117	10	113	12	117	12	131	12	140	13
82	114	10	110	12	115	12	128	12	137	13
83	112	10	108	12	112	11	125	12	133	13
84	109	10	105	12	109	11	121	12	130	12
85	107	10	103	12	107	11	119	11	127	12
86	105	10	101	12	104	11	116	11	124	12
87	103	9	99	12	102	11	113	11	121	12
88	101	9	97	12	100	11	111	11	119	12
89	99	9	95	12	98	11	109	11	116	12
90	97	9	93	12	95	11	106	11	113	11
91	95	9	91	12	93	11	104	11	111	11
92	93	9	89	12	91	10	101	11	109	11
93	91	9	87	12	90	10	99	10	106	11
94	90	9	86	12	87	10	96	10	104	11
95	88	9	84	12	86	10	94	10	102	11
96	86	9	82	12	84	10	93	10	100	11
97	85	9	81	12	83	10	91	10	98	11
98	83	9	79	12	81	10	90	10	96	11
99	82	9	78	12	79	10	87	10	94	11
100	80	9	77	12	78	10	86	10	92	11
101	79	9	75	12	76	10	84	10	90	11
102	78	9	74	12	75	10	82	10	88	10
103	76	9	73	12	74	10	80	10	87	10
104	75	9	71	12	72	10	79	10	85	10

105	74	9	70	12	71	10	77	10	83	10
106	73	9	69	12	70	10	76	10	82	10
107	71	9	68	12	69	10	75	10	80	10
108	70	9	67	12	68	10	73	10	79	10
109	69	9	66	12	66	10	71	10	77	10
110	68	9	65	12	65	10	71	10	76	10
111	67	9	64	12	64	10	69	10	74	10
112	66	9	63	12	63	10	68	10	73	10
113	65	9	62	12	62	10	67	10	72	10
114	64	9	61	12	61	10	66	10	70	10
115	63	9	60	12	60	10	65	10	69	10
116	62	9	59	12	59	10	64	10	69	10
117	61	9	58	12	58	10	63	10	68	10
118	61	9	57	12	57	10	62	10	67	10
119	60	9	57	12	57	10	61	10	65	10
120	59	9	56	12	56	10	60	10	64	10
121	58	9	55	12	55	10	59	10	63	10
122	57	9	54	12	54	10	58	10	62	10
123	56	9	54	12	53	10	57	10	61	10
124	56	9	53	12	53	10	56	10	61	10
125	55	9	52	12	52	10	56	9	60	10
126	54	9	51	12	51	10	55	9	59	10
127	54	9	51	12	51	10	54	9	58	10
128	53	9	50	12	50	10	53	9	57	10
129	52	9	50	12	49	10	53	9	56	10
130	52	9	49	12	49	10	52	9	56	10
131	51	9	48	12	48	10	51	9	55	10
132	50	9	48	12	47	10	51	9	54	10
133	50	9	47	12	47	10	50	9	54	10
134	49	9	47	12	46	10	49	9	53	10
135	49	9	46	12	45	10	49	9	52	10
136	48	9	46	12	45	10	48	9	51	10
137	48	9	45	12	44	10	47	9	51	10
138	47	9	45	12	44	10	47	9	50	10
139	46	9	44	12	43	10	46	9	50	10
140	46	9	44	12	43	10	46	9	49	10
141	45	9	43	12	42	10	45	9	48	9
142	45	9	43	12	42	10	45	9	48	9
143	44	9	42	12	41	10	44	9	47	9
144	44	9	42	12	41	10	44	9	47	9
145	43	9	41	12	40	10	43	9	46	9
146	43	9	41	12	40	10	43	9	46	9
147	43	9	40	12	40	10	42	9	45	9
148	42	9	40	12	39	10	42	9	44	9

Πίνακας 22 : Υδροθερμική Επεξεργασία – Υπολείμματα Πορτοκαλιού

t (min)	O-I		O-II		O-III		O-IV		O-V	
	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
0	22	2	15	3	21	3	18	4	20	4
1	22	2	15	3	21	3	18	4	20	4
2	24	2	18	3	21	3	18	4	20	4
3	29	2	25	3	26	3	21	4	26	4
4	40	2	39	3	30	3	29	4	40	4
5	55	3	60	3	41	3	40	4	61	4
6	75	3	87	3	55	3	57	4	75	4
7	113	3	116	4	86	3	81	4	120	4
8	123	4	125	4	126	5	126	4	136	4
9	130	4	132	5	131	5	133	5	150	4
10	139	4	142	5	135	5	139	6	159	6
11	150	4	153	5	140	5	144	6	167	7
12	163	4	164	5	150	5	153	6	182	7
13	180	5	180	5	175	5	166	6	199	8
14	193	6	168	10	190	6	190	6	205	11
15	170	10	179	10	181	11	199	9	199	18
16	173	11	209	11	180	11	187	15	206	22
17	176	11	238	12	215	12	190	16	214	25
18	181	12	265	13	260	14	194	17	219	28
19	186	14	287	14	268	14	196	18	223	30
20	193	15	298	16	291	16	200	19	234	36
21	206	17	300	18	303	18	205	21	236	37
22	236	19	296	19	306	18	209	22	244	42
23	270	22	291	19	305	19	216	26	250	45
24	304	25	287	21	298	19	221	28	270	49
25	320	28	288	21	293	19	234	31	294	53
26	325	30	292	22	291	19	267	33	303	55
27	324	32	295	23	292	19	309	36	301	56
28	319	33	296	24	293	20	324	37	265	56
29	308	34	296	25	294	20	322	38	290	57
30	302	34	297	25	296	20	317	38	266	57
31	296	34	298	26	297	21	311	38	277	58
32	297	35	298	26	296	21	290	39	280	59
33	298	35	297	27	298	21	272	39	269	59
34	302	36	298	27	297	21	271	40	287	60
35	307	36	298	28	297	21	299	41	268	60
36	306	37	298	28	298	21	305	41	302	60
37	306	37	299	28	297	22	286	41	269	60
38	306	38	299	29	297	22	291	41	277	61
39	313	38	299	29	298	22	264	41	279	61
40	313	38	299	30	299	23	282	41	289	62
41	303	39	298	30	300	23	279	42	274	62

42	292	39	299	30	299	23	270	42	279	62
43	290	40	298	31	299	24	282	43	274	62
44	296	40	298	32	297	24	281	43	272	63
45	303	40	299	32	297	24	280	43	311	64
46	307	40	301	32	300	24	298	43	321	64
47	306	40	301	33	299	25	288	44	302	64
48	301	40	299	33	301	25	273	44	273	65
49	299	41	300	33	300	25	280	44	277	64
50	297	41	300	34	301	25	290	44	289	65
51	295	41	298	34	300	25	267	44	276	65
52	299	41	287	34	288	26	252	44	276	65
53	290	41	266	34	263	26	275	45	321	65
54	304	41	228	32	249	26	260	45	317	66
55	301	42	219	31	202	25	265	45	310	66
56	281	41	209	30	200	25	258	45	297	66
57	260	40	299	30	196	25	289	46	272	65
58	236	35	191	29	195	17	278	46	268	63
59	225	30	184	29	189	17	256	45	263	59
60	216	26	178	28	181	17	243	42	258	55
61	208	23	171	28	174	17	239	40	247	48
62	196	19	166	28	167	17	228	34	232	40
63	195	18	161	27	162	17	217	30	230	37
64	189	18	155	27	156	17	210	29	221	35
65	184	17	151	27	150	17	190	21	213	33
66	178	16	146	27	146	17	190	19	205	33
67	173	16	142	26	143	17	185	18	198	32
68	168	15	138	26	139	17	181	18	191	32
69	163	14	134	26	135	17	173	18	184	31
70	159	14	131	26	132	17	170	18	178	31
71	154	13	127	25	128	17	165	18	173	31
72	150	13	124	25	125	17	160	18	166	31
73	146	13	121	25	121	17	156	18	163	30
74	143	12	118	25	117	17	149	18	158	30
75	139	12	115	25	115	17	147	18	154	30
76	136	12	112	25	112	17	143	18	149	30
77	133	12	110	25	110	17	136	18	145	29
78	130	12	107	24	107	17	134	18	142	29
79	126	11	105	24	105	17	132	18	139	29
80	124	11	102	24	102	17	128	18	135	29
81	121	11	100	24	100	17	125	18	131	29
82	118	11	98	24	97	17	122	18	128	29
83	115	11	95	24	96	17	119	18	125	29
84	114	11	93	24	94	17	116	18	122	29
85	111	11	91	24	91	17	114	18	119	28
86	109	10	89	24	90	17	111	18	116	28

87	107	10	88	23	87	17	108	18	114	28
88	105	10	86	23	86	16	106	18	111	28
89	103	10	84	23	84	16	103	18	109	28
90	101	10	82	23	83	16	101	18	105	28
91	99	10	81	23	81	16	99	18	101	28
92	97	10	79	23	80	16	97	18	99	28
93	95	10	78	23	78	16	95	18	97	28
94	93	10	76	23	76	16	92	18	95	28
95	91	10	75	23	75	16	91	18	93	28
96	90	10	74	23	74	16	89	18	91	28
97	88	10	72	23	73	16	87	18	90	28
98	86	10	71	23	71	16	85	18	89	28
99	85	10	70	23	70	16	83	18	88	28
100	84	10	69	23	69	16	81	18	86	28
101	82	10	67	23	68	16	80	18	84	28
102	81	10	66	23	67	16	79	18	83	28
103	79	10	65	23	66	16	77	18	81	27
104	78	10	64	23	65	16	75	18	80	27
105	77	9	63	23	64	16	75	18	79	27
106	76	9	62	22	63	16	73	18	77	27
107	74	9	61	22	62	16	72	17	76	27
108	73	9	60	22	61	16	71	17	74	27
109	72	9	59	22	60	16	69	17	73	27
110	71	9	58	22	59	16	68	17	72	27
111	70	9	57	22	58	16	67	17	71	27
112	69	9	56	22	57	16	66	17	69	27
113	68	9	56	22	56	16	65	17	68	27
114	67	9	55	22	56	16	64	17	67	27
115	66	9	54	22	55	16	62	17	66	27
116	65	9	53	22	54	16	62	17	65	27
117	64	9	53	22	53	16	60	17	64	27
118	63	9	52	22	52	16	59	17	63	26
119	62	9	51	22	52	16	58	17	62	26
120	61	9	50	22	51	16	58	17	61	26
121	61	9	50	22	50	16	57	17	60	26
122	60	9	49	22	50	16	56	17	59	26
123	59	9	48	22	49	16	55	17	58	26
124	58	9	48	22	48	16	54	17	57	26
125	58	9	47	22	48	16	53	17	57	26
126	57	9	47	22	47	16	52	17	56	26
127	56	9	46	22	47	16	52	17	55	26
128	55	9	45	22	46	16	51	17	54	26
129	55	9	45	22	45	16	50	17	53	26
130	54	9	44	21	45	16	50	17	53	26
131	53	9	44	21	44	16	49	17	52	26

132	53	9	43	21	44	16	48	17	51	26
133	52	9	43	21	43	16	48	17	51	26
134	51	9	42	21	43	16	47	17	50	26
135	51	9	42	21	42	16	46	17	49	26
136	50	8	41	21	42	16	46	17	49	26
137	50	8	41	21	41	16	45	17	48	26
138	49	8	41	21	41	16	45	17	48	26
139	49	8	40	21	41	16	44	17	47	26
140	48	8	40	21	40	16	43	17	46	26
141	47	8	39	21	40	16	43	17	46	26
142	47	8	39	21	39	16	42	17	45	26
143	46	8	39	21	39	16	42	17	45	26
144	46	8	38	21	39	16	41	17	44	26
145	45	8	38	21	38	16	41	17	44	26
146	45	8	38	21	38	16	40	17	43	25
147	44	8	37	21	37	16	40	17	43	25
148	44	8	37	21	37	16	40	17	42	25

Πίνακας 23 : Υδροθερμική Επεξεργασία - Κόμποστ

t (min)	C-I		C-II		C-III		C-IV		C-V	
	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
0	17	3	19	3	19	3	14	3	19	3
1	17	3	19	3	19	3	14	3	19	3
2	20	3	23	3	22	3	14	3	20	3
3	25	3	28	3	29	3	18	3	24	3
4	37	3	40	3	43	3	26	3	34	3
5	57	3	60	3	59	3	44	3	51	3
6	82	3	85	3	107	3	64	3	75	3
7	118	4	120	4	115	4	94	3	110	4
8	128	4	127	4	125	4	119	4	128	4
9	136	5	137	5	132	5	128	5	134	5
10	145	5	152	5	143	5	137	5	149	5
11	157	5	167	5	156	5	149	5	163	5
12	171	5	182	5	172	5	162	5	176	5
13	184	6	194	5	179	5	174	5	188	5
14	196	6	204	5	189	5	186	5	203	5
15	207	6	215	5	201	5	196	5	208	6
16	216	6	224	6	210	6	202	6	216	6
17	226	6	233	6	217	6	210	6	224	6
18	233	6	240	6	216	8	218	6	233	6
19	240	7	248	6	187	14	224	6	239	6
20	248	7	256	6	187	14	218	9	248	6
21	256	7	262	7	192	14	216	12	255	6
22	264	8	251	14	198	14	198	14	264	6

23	272	8	240	18	223	15	193	14	254	13
24	234	26	232	19	270	16	201	15	223	22
25	214	24	248	19	303	17	218	15	210	21
26	226	24	300	19	329	18	266	16	222	21
27	256	24	323	20	336	19	311	17	240	22
28	307	25	341	21	337	19	339	17	274	22
29	342	25	348	21	328	19	348	18	300	23
30	356	25	333	21	319	19	348	18	325	23
31	361	25	322	21	311	19	343	18	335	24
32	359	25	337	21	307	19	333	18	342	24
33	354	25	317	21	304	19	323	18	367	24
34	346	25	323	21	304	19	315	18	368	25
35	337	25	315	21	307	19	308	18	359	25
36	327	25	319	21	311	19	306	18	348	25
37	315	26	338	21	309	20	306	18	332	25
38	306	26	343	21	307	20	307	18	325	25
39	303	26	340	21	304	20	309	18	302	25
40	304	26	335	21	304	20	311	17	303	25
41	309	26	326	21	303	20	310	17	299	25
42	313	26	318	21	302	20	308	17	303	25
43	313	26	309	21	305	20	305	17	314	25
44	311	26	306	21	306	20	302	17	307	25
45	307	26	304	21	303	20	301	17	315	25
46	304	26	309	21	303	20	302	17	324	25
47	301	26	303	21	301	20	303	17	310	25
48	301	26	311	21	302	20	306	17	238	25
49	304	26	286	21	301	20	305	17	240	25
50	303	26	321	21	302	20	303	17	261	25
51	306	26	319	21	302	20	303	17	333	25
52	223	26	314	21	302	20	301	17	317	25
53	258	26	271	21	303	20	300	17	249	25
54	250	26	304	21	299	20	300	17	237	25
55	279	26	298	21	299	20	302	17	241	25
56	238	26	295	21	291	20	302	17	235	25
57	292	26	291	21	267	20	303	17	234	25
58	327	26	236	21	238	20	301	17	220	25
59	266	27	210	21	204	20	285	17	227	26
60	248	27	204	20	197	18	266	17	237	26
61	219	26	199	19	193	17	246	17	218	26
62	217	26	196	19	190	16	226	16	218	26
63	215	25	192	18	181	13	201	16	215	25
64	213	25	188	17	176	12	185	15	212	24
65	210	24	181	16	171	11	181	14	210	24
66	206	22	172	15	165	9	174	12	207	23
67	202	21	165	14	157	9	165	11	205	22

68	197	18	160	13	152	9	158	10	203	21
69	188	16	156	13	149	9	153	10	197	19
70	181	14	152	12	144	8	145	10	189	17
71	175	13	147	12	141	8	143	8	180	14
72	170	13	143	12	137	8	136	8	173	13
73	165	13	138	11	133	8	135	8	169	12
74	160	13	135	10	130	7	131	8	164	12
75	155	13	131	10	126	7	128	7	159	12
76	151	13	128	10	124	7	124	7	154	12
77	146	13	124	10	121	7	121	7	150	12
78	142	13	121	10	118	7	118	7	145	11
79	128	8	118	10	115	6	115	6	138	11
80	130	8	115	10	113	6	112	6	136	11
81	129	8	112	10	110	6	109	6	133	10
82	126	8	109	10	108	6	107	6	129	10
83	123	8	107	10	105	6	105	6	126	10
84	121	8	104	10	103	6	102	6	123	10
85	118	7	102	10	100	6	99	6	120	10
86	115	7	100	10	98	6	97	6	117	10
87	113	7	97	10	96	6	95	6	114	8
88	110	7	95	10	94	6	93	6	112	7
89	108	7	93	10	93	6	91	5	110	7
90	106	7	91	10	91	6	89	5	107	7
91	104	7	89	10	89	6	87	5	105	7
92	102	7	87	10	87	6	86	5	103	7
93	100	7	85	10	85	6	84	5	100	7
94	98	6	84	10	84	6	82	5	98	7
95	96	6	82	10	82	6	81	5	96	7
96	94	6	80	10	80	6	79	5	94	7
97	92	6	79	10	79	6	77	5	92	7
98	90	6	77	10	78	5	76	5	90	7
99	89	6	76	10	76	5	74	5	88	7
100	87	6	74	10	74	5	73	5	87	7
101	85	6	73	10	73	5	72	5	85	7
102	84	6	72	10	72	5	71	5	83	7
103	82	6	70	10	71	5	69	5	82	7
104	81	6	69	10	69	5	68	5	80	7
105	79	6	68	10	68	5	67	5	78	7
106	78	6	67	10	67	5	65	5	77	7
107	77	6	65	10	66	5	65	5	76	7
108	76	6	64	10	65	5	64	5	74	7
109	74	6	63	10	64	5	62	5	73	7
110	73	6	62	10	63	5	62	5	72	7
111	72	6	61	10	62	5	60	5	70	7
112	71	6	60	10	61	5	60	5	69	7

113	70	6	59	10	60	5	59	5	68	7
114	68	6	58	10	59	5	58	5	67	7
115	67	6	57	10	59	5	57	5	66	7
116	66	6	57	10	58	5	56	5	65	7
117	65	6	56	10	57	5	55	5	64	7
118	64	6	55	10	56	5	54	5	63	7
119	63	6	54	10	55	5	53	5	62	7
120	62	6	53	10	54	5	53	5	61	7
121	61	6	52	10	54	4	52	5	60	7
122	61	5	52	10	53	4	51	5	59	7
123	60	5	51	10	52	4	50	5	58	7
124	59	5	50	10	51	4	50	5	57	7
125	58	5	49	10	51	4	49	5	56	7
126	57	5	49	10	50	4	48	5	55	6
127	56	5	48	10	50	4	48	5	54	6
128	56	5	47	10	49	4	47	5	54	6
129	55	5	47	10	48	4	46	5	53	6
130	54	5	46	10	48	4	46	5	52	6
131	53	5	46	10	47	4	45	4	51	6
132	53	5	45	10	47	4	45	4	51	6
133	52	5	44	10	46	4	44	4	50	6
134	51	5	44	10	45	4	43	4	49	6
135	51	5	43	10	45	4	43	4	49	6
136	50	5	42	10	44	4	42	4	48	6
137	50	5	42	10	44	4	42	4	47	6
138	49	5	41	10	43	4	41	4	47	6
139	48	5	41	10	43	4	41	4	46	6
140	48	5	40	10	42	4	41	4	45	6
141	47	5	40	10	42	4	40	4	45	6
142	47	5	40	10	41	4	40	4	44	6
143	46	5	39	10	41	4	39	4	44	6
144	46	5	39	10	41	4	39	4	43	6
145	45	5	38	10	40	4	38	4	43	6
146	44	5	38	10	40	4	38	4	42	6
147	44	5	37	10	39	4	38	4	42	6
148	44	5	37	10	39	4	37	4	41	6

Στη συνέχεια παρατίθενται οι πίνακες με τα δεδομένα προέλευσης των διαγραμμάτων που αφορούν στα πειράματα προσρόφησης.

Πίνακας 24 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Επίδραση Δόσης Προσροφητή

Δόση Προσροφητή (g/L)	Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή q_e (mg/g)				Απομάκρυνση Cu(II) (%)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
2.5	2.352	0.912	2.682	0.141	29.81	11.59	33.93	1.78
5	1.975	0.847	2.116	0.127	50.39	21.38	53.29	3.23
12.5	0.946	0.441	1.465	0.080	59.22	27.71	91.72	5.04
25	0.522	0.288	0.763	0.061	65.41	36.12	95.45	7.65
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
2.5	2.941	0.330	1.491	0.231	37.38	4.33	18.97	2.97
5	2.086	0.258	0.936	0.227	53.21	6.54	23.66	5.76
12.5	0.901	0.166	0.935	0.158	56.40	10.51	58.54	9.94
25	0.482	0.119	0.598	0.153	60.44	14.84	74.85	19.14
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
2.5	5.060	2.589	1.316	0.239	63.94	32.94	16.54	3.15
5	3.105	1.701	1.002	0.223	78.66	43.11	25.38	5.63
12.5	1.272	0.827	0.836	0.106	79.72	51.82	52.36	6.70
25	0.667	0.554	0.721	0.065	83.47	69.54	90.25	8.13
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
2.5	6.579	6.444	5.108	1.488	83.42	81.15	66.31	19.38
5	3.528	3.576	3.287	1.291	89.19	89.60	82.94	32.61
12.5	1.435	1.534	1.525	1.191	89.90	96.13	95.77	74.82
25	0.724	0.779	0.767	0.755	90.79	97.62	96.26	94.54

Πίνακας 25 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Επίδραση pH

pH	Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή q_e (mg/g)				Απομάκρυνση Cu(II) (%)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
2	0.685	0.124	0.691	0.004	17.28	3.10	17.39	0.10
3	0.847	0.315	1.228	0.073	21.46	7.94	31.09	1.85
4	1.735	0.550	1.987	0.178	44.41	13.80	50.97	4.51
5	2.150	0.653	2.278	0.226	54.32	16.45	57.92	5.68
6	2.307	1.029	3.082	0.359	58.71	25.87	77.74	9.02
7	2.053	2.633	3.492	1.085	52.18	66.03	87.57	27.23
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
2	0.639	0.070	0.422	0.145	16.38	1.76	10.64	3.69
3	1.296	0.156	0.890	0.207	32.90	3.91	22.55	5.25
4	1.723	0.327	1.176	0.265	44.05	8.23	29.67	6.73
5	2.050	0.402	1.431	0.327	52.35	10.15	36.41	8.20
6	2.200	0.710	2.078	0.426	55.86	17.87	52.84	10.76
7	2.249	2.373	2.855	1.384	56.70	60.03	72.32	35.10
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
2	2.000	0.281	0.314	0.133	50.56	7.04	7.93	3.39
3	3.049	0.751	0.733	0.298	79.45	18.94	18.45	7.58
4	3.273	1.371	0.964	0.284	82.90	34.69	24.50	7.22
5	3.348	1.962	1.143	0.347	84.79	49.90	28.69	8.78
6	3.385	2.107	1.580	0.464	86.33	53.42	39.96	11.77
7	3.379	2.551	2.638	0.876	87.34	64.44	66.41	22.20
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
2	3.098	2.522	1.993	0.313	78.87	63.60	50.27	7.90
3	3.425	2.637	2.891	0.877	87.16	66.45	72.49	22.21
4	3.444	2.779	3.543	1.356	88.23	70.52	89.36	34.13
5	3.412	3.108	3.584	1.946	87.63	78.59	90.87	49.71
6	3.350	3.240	3.639	2.624	85.32	81.63	92.05	66.37
7	3.270	3.129	3.680	3.709	83.94	78.86	93.09	93.15

Πίνακας 26 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Επίδραση Χρόνου Επαφής

Χρόνος Επαφής (min)	Προσροφούμενη Ποσότητα Cu(II) σε χρόνο t q_t (mg/g)				Απομάκρυνση Cu(II) (%)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
15	0.976	0.591	1.853	0.187	24.80	14.98	46.98	4.72
30	1.592	0.608	1.887	0.184	40.17	15.46	47.59	4.61
60	1.720	0.669	1.926	0.180	43.56	16.82	48.73	4.56
120	1.975	0.847	2.116	0.127	50.39	21.38	53.29	3.23
240	2.255	0.913	2.256	0.077	57.13	23.14	57.29	1.95
1440	2.496	1.069	2.870	0.021	63.31	27.05	72.35	0.55
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
15	1.843	0.267	1.232	0.288	46.70	6.74	31.13	7.26
30	1.998	0.285	1.154	0.245	50.44	7.24	29.29	6.18
60	2.012	0.318	1.083	0.290	51.08	8.08	27.37	7.35
120	2.086	0.378	0.936	0.305	53.21	9.59	23.66	7.73
240	2.121	0.380	0.975	0.302	53.58	9.69	24.58	7.68
1440	2.155	0.554	1.289	0.173	54.83	14.02	32.59	4.37
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
15	2.720	1.494	1.042	0.184	68.66	37.70	26.21	4.63
30	2.729	1.509	1.013	0.151	69.06	38.19	25.72	3.87
60	2.740	1.600	1.008	0.179	69.21	40.62	25.36	4.60
120	3.105	1.701	1.002	0.223	78.66	43.11	25.38	5.63
240	3.257	1.789	1.008	0.220	83.20	45.38	25.42	5.54
1440	3.338	2.006	1.380	0.084	84.81	50.77	35.18	2.11
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
15	3.300	2.417	2.712	1.368	83.73	60.55	69.51	34.56
30	3.324	2.488	3.260	1.474	83.68	62.25	82.28	37.40
60	3.429	3.029	3.260	1.582	86.03	76.40	82.30	39.82
120	3.528	3.576	3.287	1.635	89.19	89.60	82.94	41.29
240	3.539	3.673	3.341	1.848	89.63	92.54	84.09	46.78
1440	3.647	3.789	3.611	2.392	92.47	95.02	91.62	60.74

Πίνακας 27 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων - Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

t (min)	$\log(q_{e,\,exp} - q_t)$			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600
15	0.182	-0.320	0.007	-
30	-0.044	-0.336	-0.007	-
60	-0.110	-0.398	-0.025	-
120	-0.284	-0.653	-0.123	-
240	-0.619	-0.806	-0.212	-
1440	-	-	-	-
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600
15	-0.506	-0.543	-1.247	-
30	-0.805	-0.571	-0.869	-
60	-0.845	-0.628	-0.686	-
120	-1.160	-0.756	-0.453	-
240	-1.470	-0.761	-0.503	-
1440	-	-	-	-
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600
15	-0.209	-0.290	-0.471	-
30	-0.215	-0.304	-0.435	-
60	-0.223	-0.391	-0.429	-
120	-0.633	-0.516	-0.422	-
240	-1.093	-0.663	-0.429	-
1440	-	-	-	-
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600
15	-0.460	0.138	-0.046	0.010
30	-0.491	0.115	-0.455	-0.037
60	-0.662	-0.119	-0.454	-0.092
120	-0.925	-0.671	-0.489	-0.121
240	-0.969	-0.934	-0.568	-0.264
1440	-	-	-	-

Πίνακας 28 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων - Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

t (min)	t/q_t (min·g/mg)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600
15	15.363	25.384	8.095	80.154
30	18.842	49.346	15.898	163.300
60	34.885	89.686	31.153	333.957
120	60.747	141.678	56.701	946.526
240	106.430	262.971	106.384	3109.331
1440	577.003	1346.893	501.733	67248.652
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600
15	8.138	56.093	12.172	52.105
30	15.014	105.274	26.001	122.601
60	29.821	188.654	55.416	206.601
120	57.535	317.219	128.161	393.608
240	113.157	630.896	246.115	794.583
1440	668.260	2600.465	1117.182	8335.651
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600
15	5.514	10.042	14.391	81.371
30	10.993	19.879	29.615	198.514
60	21.900	37.506	59.523	334.726
120	38.647	70.527	119.805	538.075
240	73.684	134.188	238.195	1093.229
1440	431.420	717.829	1043.267	17218.465
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600
15	4.546	6.207	5.530	10.963
30	9.026	12.059	9.202	20.352
60	17.498	19.809	18.406	37.929
120	34.013	33.557	36.507	73.402
240	67.808	65.341	71.835	129.892
1440	394.867	380.005	398.765	602.058

Πίνακας 29 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων - Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης

$t^{1/2}$ ($min^{1/2}$)	q_t (mg/g)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600
3.873	0.976	0.591	1.853	0.187
5.477	1.592	0.608	1.887	0.184
7.746	1.720	0.669	1.926	0.180
10.954	1.975	0.847	2.116	0.127
15.492	2.255	0.913	2.256	0.077
37.947	2.496	1.069	2.870	0.021
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600
3.873	1.843	0.267	1.232	0.288
5.477	1.998	0.285	1.154	0.245
7.746	2.012	0.318	1.083	0.290
10.954	2.086	0.378	0.936	0.305
15.492	2.121	0.380	0.975	0.302
37.947	2.155	0.554	1.289	0.173
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600
3.873	2.720	1.494	1.042	0.184
5.477	2.729	1.509	1.013	0.151
7.746	2.740	1.600	1.008	0.179
10.954	3.105	1.701	1.002	0.223
15.492	3.257	1.789	1.008	0.220
37.947	3.338	2.006	1.380	0.084
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600
3.873	3.300	2.417	2.712	1.368
5.477	3.324	2.488	3.260	1.474
7.746	3.429	3.029	3.260	1.582
10.954	3.528	3.576	3.287	1.635
15.492	3.539	3.673	3.341	1.848
37.947	3.647	3.789	3.611	2.392

Πίνακας 30 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II)

Αρχική Συγκέντρωση Cu στο διάλυμα (mg/L)	Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή q_e (mg/g)				Απομάκρυνση Cu(II) (%)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
1	0.196	0.194	0.196	0.028	99.33	98.45	99.05	14.30
5	0.556	0.361	0.922	0.077	56.01	36.41	93.59	7.78
10	1.055	0.554	1.378	0.112	53.81	27.86	69.47	5.67
20	1.975	1.095	2.116	0.127	50.39	27.65	53.29	3.23
30	2.818	1.614	2.885	0.167	47.72	27.01	48.30	2.80
50	4.471	2.497	4.602	0.236	45.28	25.19	46.56	2.40
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
1	0.198	0.196	0.197	0.080	99.41	98.85	99.05	40.50
5	0.573	0.240	0.721	0.140	57.80	24.38	72.95	14.15
10	1.121	0.318	1.005	0.189	56.49	16.10	50.59	9.60
20	2.086	0.554	1.861	0.305	53.21	14.04	47.03	7.73
30	3.106	0.750	2.643	0.375	52.46	12.68	44.77	6.39
50	4.826	1.198	4.432	0.553	48.44	12.15	44.68	5.57
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
1	0.195	0.196	0.194	0.064	99.61	99.60	98.90	32.15
5	0.743	0.495	0.695	0.109	75.06	49.84	70.67	11.12
10	1.453	0.914	0.871	0.161	73.40	46.16	44.49	8.09
20	2.869	1.701	1.724	0.223	72.67	43.11	43.68	5.63
30	4.232	2.471	2.503	0.249	70.86	41.69	42.34	4.21
50	6.746	4.068	4.127	0.378	67.98	40.96	41.56	3.88
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
1	0.196	0.196	0.191	0.187	99.84	99.30	97.30	94.85
5	0.934	0.834	0.925	0.884	94.91	84.35	93.42	88.99
10	1.807	1.587	1.825	1.012	91.36	80.38	92.33	51.52
20	3.528	3.115	3.287	1.635	89.19	78.06	82.94	41.29
30	5.300	4.513	4.798	2.293	88.46	75.91	80.55	38.92
50	8.272	6.234	7.013	3.206	83.78	63.57	71.06	32.48

Πίνακας 31 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Γραμμική Ισόθερμη

Αρχική Συγκέντρωση Cu στο διάλυμα (mg/L)	Τελική Συγκέντρωση Cu(II) στο διάλυμα C_e (mg/L)				Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή q_e (mg/g)			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
1	0.007	0.016	0.010	0.857	0.196	0.194	0.196	0.028
5	2.200	3.180	0.321	4.611	0.556	0.361	0.922	0.077
10	4.620	7.215	3.053	9.434	1.055	0.554	1.378	0.112
20	9.923	14.470	9.343	19.354	1.975	1.095	2.116	0.127
30	15.685	21.898	15.510	29.160	2.818	1.614	2.885	0.167
50	27.360	37.404	26.722	48.803	4.471	2.497	4.602	0.236
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
1	0.006	0.012	0.010	0.595	0.198	0.196	0.197	0.080
5	2.110	3.781	1.353	4.293	0.573	0.240	0.721	0.140
10	4.352	8.391	4.942	9.041	1.121	0.318	1.005	0.189
20	9.358	17.192	10.595	18.455	2.086	0.554	1.861	0.305
30	14.262	26.195	16.570	28.083	3.106	0.750	2.643	0.375
50	25.782	43.923	27.660	47.215	4.826	1.198	4.432	0.553
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
1	0.004	0.004	0.011	0.679	0.195	0.196	0.194	0.064
5	1.247	2.508	1.467	4.444	0.743	0.495	0.695	0.109
10	2.661	5.384	5.552	9.192	1.453	0.914	0.871	0.161
20	5.466	11.379	11.265	18.874	2.869	1.701	1.724	0.223
30	8.743	17.493	17.297	28.738	4.232	2.471	2.503	0.249
50	16.011	29.521	29.220	48.060	6.746	4.068	4.127	0.378
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
1	0.002	0.007	0.027	0.052	0.196	0.196	0.191	0.187
5	0.255	0.783	0.329	0.551	0.934	0.834	0.925	0.884
10	0.865	1.963	0.768	4.849	1.807	1.587	1.825	1.012
20	2.162	4.389	3.413	11.742	3.528	3.115	3.287	1.635
30	3.462	7.228	5.837	18.325	5.300	4.513	4.798	2.293
50	8.111	18.215	14.470	33.760	8.272	6.234	7.013	3.206

Πίνακας 32 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Ισόθερμη Freundlich

Αρχική Συγκέντρωση Cu στο διάλυμα (mg/L)	$\log(C_e)$				$\log(q_e)$			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
1	-2.171	-1.810	-2.022	-0.067	-0.707	-0.713	-0.709	-1.553
5	0.342	0.502	-0.494	0.664	-0.255	-0.442	-0.035	-1.113
10	0.665	0.858	0.485	0.975	0.023	-0.256	0.139	-0.952
20	0.997	1.160	0.970	1.287	0.296	0.040	0.326	-0.897
30	1.195	1.340	1.191	1.465	0.450	0.208	0.460	-0.778
50	1.437	1.573	1.427	1.688	0.650	0.397	0.663	-0.627
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
1	-2.225	-1.939	-2.022	-0.225	-0.704	-0.708	-0.707	-1.098
5	0.324	0.578	0.131	0.633	-0.242	-0.619	-0.142	-0.854
10	0.639	0.924	0.694	0.956	0.050	-0.498	0.002	-0.723
20	0.971	1.235	1.025	1.266	0.319	-0.256	0.270	-0.516
30	1.154	1.418	1.219	1.448	0.492	-0.125	0.422	-0.425
50	1.411	1.643	1.442	1.674	0.684	0.079	0.647	-0.257
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
1	-2.409	-2.398	-1.959	-0.168	-0.709	-0.707	-0.712	-1.197
5	0.096	0.399	0.166	0.648	-0.129	-0.305	-0.158	-0.962
10	0.425	0.731	0.744	0.963	0.162	-0.039	-0.060	-0.794
20	0.738	1.056	1.052	1.276	0.458	0.231	0.237	-0.652
30	0.942	1.243	1.238	1.458	0.627	0.393	0.398	-0.604
50	1.204	1.470	1.466	1.682	0.829	0.609	0.616	-0.422
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
1	-2.796	-2.155	-1.569	-1.288	-0.707	-0.707	-0.718	-0.728
5	-0.594	-0.107	-0.483	-0.259	-0.030	-0.079	-0.034	-0.054
10	-0.063	0.293	-0.115	0.686	0.257	0.201	0.261	0.005
20	0.335	0.642	0.533	1.070	0.548	0.494	0.517	0.213
30	0.539	0.859	0.766	1.263	0.724	0.654	0.681	0.360
50	0.909	1.260	1.160	1.528	0.918	0.795	0.846	0.506

Πίνακας 33 : Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων – Ισόθερμη Langmuir

Αρχική Συγκέντρωση Cu στο διάλυμα (mg/L)	C_e				C_e/q_e			
Φλούδες Ρυζιού	R-R	R-H	R-P300	R-P600	R-R	R-H	R-P300	R-P600
1	0.007	0.016	0.010	0.857	0.034	0.080	0.049	30.591
5	2.200	3.180	0.321	4.611	3.955	8.797	0.348	59.793
10	4.620	7.215	3.053	9.434	4.378	13.015	2.216	84.442
20	9.923	14.470	9.343	19.354	5.023	13.209	4.415	152.659
30	15.685	21.898	15.510	29.160	5.566	13.567	5.376	174.758
50	27.360	37.404	26.722	48.803	6.119	14.978	5.807	206.560
Πυρηνόξυλο	P-R	P-H	P-P300	P-P600	P-R	P-H	P-P300	P-P600
1	0.006	0.012	0.010	0.595	0.030	0.059	0.048	7.459
5	2.110	3.781	1.353	4.293	3.684	15.741	1.876	30.692
10	4.352	8.391	4.942	9.041	3.881	26.395	4.916	47.762
20	9.358	17.192	10.595	18.455	4.487	31.025	5.693	60.534
30	14.262	26.195	16.570	28.083	4.591	34.915	6.269	74.789
50	25.782	43.923	27.660	47.215	5.343	36.655	6.241	85.369
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	O-R	O-H	O-P300	O-P600	O-R	O-H	O-P300	O-P600
1	0.004	0.004	0.011	0.679	0.020	0.020	0.057	10.667
5	1.247	2.508	1.467	4.444	1.678	5.064	2.111	40.703
10	2.661	5.384	5.552	9.192	1.831	5.893	6.376	57.206
20	5.466	11.379	11.265	18.874	1.905	6.688	6.533	84.630
30	8.743	17.493	17.297	28.738	2.066	7.078	6.912	115.352
50	16.011	29.521	29.220	48.060	2.374	7.256	7.080	127.091
Κόμποστ	C-R	C-H	C-P300	C-P600	C-R	C-H	C-P300	C-P600
1	0.002	0.007	0.027	0.052	0.008	0.036	0.141	0.276
5	0.255	0.783	0.329	0.551	0.272	0.939	0.356	0.623
10	0.865	1.963	0.768	4.849	0.478	1.237	0.421	4.790
20	2.162	4.389	3.413	11.742	0.613	1.409	1.038	7.182
30	3.462	7.228	5.837	18.325	0.653	1.602	1.216	7.991
50	8.111	18.215	14.470	33.760	0.981	2.922	2.063	10.531