ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΕΞΑΝΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ



ΒΙΛΑ ΆΜΠΡΑ, ΤΦ1873

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΛΔΕΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα……

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ……

1.1ΠΕΡΙΛΗΨΗ……

1.2 ABSTRACT……

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ……

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ……

2.2 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ……

2.3 ΔΙΑΧΕΡΙΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ……

2.3.1 *ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΕΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ……*

2.4 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΑΓΡΟ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ..

2.4.1 ΚΥΡΙΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ……

2.4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ……..

2.4.3 ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ Η' ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ……..

3. Biochar(βιοεξανθράκωμα)……

3.1 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ BIOCHAR/ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ……..

3.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ BIOCHAR……..

3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ BIOCHAR……..

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ BIOCHAR……

3.4.1 ΤΡΕΙΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ……

3.4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ……

3.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ……..

3.4.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΕΠΩΑΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ……

4. ΠΥΡΟΛΥΣΗ*……*

5. ΜΙΣΧΑΝΘΟΣ……

5.1 ΟΡΙΣΜΟΣ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ……..

5.1.1 ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ……

5.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ……

5.3 ΕΠΙΜΟΝΗ ΜΙΣΧΑΝΘΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ……..

6. ΚΑΡΥΔΑ……

6.1 ΟΡΙΣΜΟΣ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ……..

6.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ,ΧΡΗΣΕΙΣ ……

6.2.1 ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ……

6.3 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ……

6.3.1 ΚΕΛΥΦΟΣ ΚΑΡΥΔΑΣ……

6.3.2 ΦΛΟΙΟΣ ΚΑΡΥΔΑΣ……

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ*……*

7.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ……..

7.1.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟΥ ΔΙΧΡΩΜΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ……
7.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ……..
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ*……*
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ*……*
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ/ΑΝΑΦΟΡΕΣ*……*
ΕΙΚΟΝΑ 1. ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΓΗ…….
ΕΙΚΟΝΑ 2. ΜΕΙΩΝΩ, ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩ, ΑΝΑΚΥΚΛΩΝΩ……
ΕΙΚΟΝΑ 3. ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΙ ΚΑΙ ΜΗ, ΠΟΡΟΙ……
ΕΙΚΟΝΑ 4. BIOCHAR ΒΙΟΜΑΖΑΣ……
ΕΙΚΟΝΑ 5. ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ……
ΕΙΚΟΝΑ 6. MISCANTHUS-SINENSIS-YAHUSHIMA…….
ΕΙΚΟΝΑ 6.1 MISCANTHUS- SINENSIS……..
ΕΙΚΟΝΑ 7. BIOCHAR ΜΙΣΧΑΝΘΟΥ……
ΕΙΚΟΝΑ 8. ΔΕΝΤΡΟ ΚΑΡΥΔΑΣ…….
ΕΙΚΟΝΑ 9. ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΡΥΔΑΣ……..
ΕΙΚΟΝΑ 10. BIOCHAR ΜΙΣΧΑΝΘΟΥ…….

[2019] – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με βοήθησαν, επιστημονικά και ψυχολογικά, συμβάλλοντας με τον τρόπο τους στην ομαλή έκβαση της διπλωματικής μου εργασίας.

Αρχικά, ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτρη Καλδέρη, για τη συνεργασία μας και την επιστημονική, υλικοτεχνική στήριξη που μου παρείχε στην πορεία της εργασίας μου.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τις καθηγήτριες Λυδία Κατσίβελα και Μελίνα Κώττη για την βοήθεια τους, ως μέλη τις τριμελούς μου επιτροπής.

Την οικογένεια μου, για τη στήριξη όλα αυτά τα χρόνια και ιδίως το τελευταίο διάστημα διεξαγωγής της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη, παλιά και νέα του εργαστηρίου Χημείας και Βιοχημικών Εφαρμογών, για την συνεργασία και το κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη σύγχρονη εποχή, λόγω της αστικοποίησης και της αύξησης του πληθυσμού δημιουργούνται σημαντικά ζητήματα που έχουν ως απόρροια την καταστροφή του περιβάλλοντος. Ένα από αυτά αποτελούν τα απορρίμματα. Η διαχείριση των αστικών απορριμμάτων εξελίσσεται σε βρόγχο για τη ζωή των πληθυσμών τόσο σε αστικές και αγροτικές περιοχές και ιδιαίτερα στις πιο ανεπτυγμένες καθώς σε αυτές υπάρχουν μεγαλύτερες απαιτήσεις για την παραγωγή, μεγαλύτερη κατανάλωση και κατά συνέπεια μεγαλύτερη παραγωγή αποβλήτων.

Μεγάλα βήματα έχουν σημειωθεί ως προς την εκμετάλλευση των φυσικών πόρων και όσον αφορά τη δημιουργία νέων λύσεων που παρεμποδίζει την εξάντληση τους αλλά βοηθά στην εναλλακτική τους χρήση. Η πρόκληση της κλιματικής αλλαγής οδήγησε στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών είτε με την ενίσχυση του άνθρακα, είτε με τη μείωση των εκπομπών ορυκτών καυσίμων για τον μετριασμό των αυξανόμενων συγκεντρώσεων, όπως για παράδειγμα τα αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η εισαγωγή του όρου βιοεξανθράκωμα (Μίσχανθου και καρύδας) και η αξιολόγηση της σταθερότητάς του.
Η κατ' εξέτασιν τεχνολογία ανακαλύπτεται τα τελευταία χρόνια υποσχόμενη ιδιαιτέρως ευνοϊκά αποτελέσματα. Στη συνέχεια, παραθέτεται η εφαρμογή των μεθοδολογιών και του πειραματικού μέρους της εργασίας για τον Μίσχανθο και τα δύο μέρη καρύδας με τη διαδικασία της χημικής οξείδωσης μέσω διχρωμικού καλίου.
Τελικά, αναλύονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από τις εν λόγω διεργασίες.

ABSTRACT

In modern times, due to urbanization and population growth, important issues are created that result in the destruction of the environment. One of them is waste. Municipal waste management is evolving into a loop for the lives of people in both urban and rural areas and especially in the more developed ones as they have higher demands for production, higher consumption and consequently greater waste production.

Great strides have been made in the exploitation of natural resources and in the creation of new solutions that prevent their depletion but help in their alternative use. The challenge of climate change has led to the development of new technologies either by increasing carbon or by reducing fossil fuel emissions to mitigate increasing concentrations, such as greenhouse gases into the atmosphere.

The object of the present work is the introduction of the term biochar (Mischanthus and coconut) and the evaluation of its stability.
The technology in question has been discovered in recent years, promising particularly favorable results. Next, the application of the methodologies and the experimental part of the work for Mischanthus and the two parts of coconut with the process of chemical oxidation through potassium dichromate are presented.
Finally, the results obtained from these processes are analyzed and commented.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το περιβάλλον καθορίζεται από ένα σύνολο βιοτικών, κοινωνικών, κλιματικών και εδαφικών συνθηκών και παραγόντων που δρουν σε έναν οργανισμό και συμβάλλουν στην ανάπτυξη και στην εξέλιξη του. Περιλαμβάνει όσα μπορούν να επηρεάζουν τους ζώντες οργανισμούς και περικλείει τους φυσικούς πόρους. Ως φυσικοί πόροι ή φυσικά αγαθά ορίζουμε τις φυσικές ουσίες που είναι καθοριστικές για την επιβίωση των οργανισμών. Για να χαρακτηρίσουμε μία φυσική ουσία σαν φυσικό πόρο πρέπει να ικανοποιούνται κάποιες βασικές προϋποθέσεις:

1. Να ικανοποιεί τις ανάγκες για την εξέλιξη των οργανισμών χωρίς να υπάρχει μεταβολή ή να είναι εύκολα εφαρμόσιμες στις ανάγκες που υπάρχουν.
2. Να είναι άφθονα ή έστω να μην χρειάζεται μεγάλη δαπάνη ενέργειας ή ανταλλαγής.
3. Να βρίσκονται σε ανάλογο επίπεδο πολιτισμικά ώστε να είναι εύκολη η εκμετάλλευση τους.

Οι φυσικοί πόροι μίας περιοχής αποτελούν τις άμεσες αξιοποιήσιμες πρωτογενείς ύλες -πηγές ενέργειας- και προέρχονται από το έδαφος, υπέδαφος, τη βιόσφαιρα, τον ήλιο, το νερό και την ατμόσφαιρα. Όσον αφορά την ταξινόμησή τους κατατάσσονται ως:

- **Ανανεώσιμοι**: που ανανεώνονται φυσικά ή τεχνητά
- **Μη ανανεώσιμοι**: δεν ανανεώνονται φυσικά ή τεχνητά (τουλάχιστον όχι στο άμεσο μέλλον), αλλά υπάρχουν φυσικά αποθέματα που καταναλώνονται και εξαντλούνται π.χ. πετρέλαιο
- **Δυνητικά ανανεώσιμοι:** από τη φύση τους είναι ανανεώσιμοι αλλά η υπερκατανάλωσή τους τους καθιστά μη ανανεώσιμους, π.χ. γλυκό νερό, καθαρός αέρας.

Στην εποχή μας το περιβάλλον και οι φυσικοί πόροι έχουν δεχθεί την βλαπτική επίδραση λόγω του εκσυγχρονισμού με αποτέλεσμα να έχουν επέλθει σοβαρές παρενέργειες που χρονικά φέρουν την καταστροφή του. Μία από τις κυριότερες παρενέργειες της ανθρώπινης παρεμβολής είναι τα απορρίμματα.



ΕΙΚΟΝΑ 1: ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΓΗ

2.1) Η διαχείριση των αποβλήτων είναι ένα σημαντικό κομμάτι για την προστασία το περιβάλλοντος και των φυσικών πόρων. Διαταραχές στην διαχείριση επηρεάζουν άμεσα τους ζωντανούς οργανισμούς επιφέροντας ρυπάνσεις σε ατμόσφαιρα και ύδατα που με γοργά βήματα χειροτερεύει.

Ως **απορρίμματα ή απόβλητα** χαρακτηρίζονται υπολείμματα τροφών και αντικείμενα τα οποία έχουν παύσει να εξυπηρετούν το σκοπό για τον οποίο έχουν κατασκευασθεί.

Διακρίνονται σε **στερεά** και **υγρά (ή λύματα).** Ιδιαίτερα επιβλαβή για τους οργανισμούς είναι τα **τοξικά** και τα **πυρηνικά** απόβλητα.

Σε αυτή τη διατριβή θα αναλύσουμε περαιτέρω τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων, τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά και τις προτεραιότητες και νομοθεσίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

2.2) Στερεά απόβλητα : είναι τα στερεά και ημιστερεά υλικά που δεν έχουν επαρκή αξία ή χρησιμότητα για τον κάτοχό τους ώστε να μεριμνά για τη διατήρησή τους. Ανακύπτουν ως υπολείμματα δραστηριοτήτων νοικοκυριών, εμπορικών/βιομηχανικών εγκαταστάσεων και γεωργικών/εξορυκτικών δραστηριοτήτων.

2.1.1) Τα **ποιοτικά τους χαρακτηριστικά** διαχωρίζονται σε φυσικά, χημικά και βιολογικά.

Στα **φυσικά χαρακτηριστικά** περιλαμβάνονται η φυσική σύσταση -κατά βάρος ποσοστιαία σε ευδιάκριτα χαρακτηριστικά όπως χαρτί, γυαλί, μέταλλα- και το ειδικό τους βάρος.

Τα **χημικά χαρακτηριστικά** καθορίζονται από την περιεκτικότητα σε πτητικά και ανόργανα στερεά, τη σύσταση (στοιχειακή ανάλυση, ποσοστιαία σύσταση σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο, βαρέα μέταλλα κ.ά.) και τη θερμογόνο αξία.

Ένα από τα **κυριότερα χαρακτηριστικά** του οργανικού κλάσματος είναι η δυνατότητα μετασχηματισμού τους μέσω βιολογικών διεργασιών σε αέρια συστατικά και σχετικά αδρανή οργανικά, με άλλα λόγια, τη σήψη των οργανικών συστατικών και ιδιαίτερα των υπολειμμάτων τροφής.

Ο όγκος των απορριμμάτων που παράγονται αυξάνεται συνεχόμενα λόγω του ρυθμού ανάπτυξης των αναγκών αλλά και των καταναλωτικών προτύπων. Παράλληλα, μεγεθύνεται το οικολογικό κίνημα και οι απαιτήσεις των πολιτών για την ορθή διαχείριση των αποβλήτων.

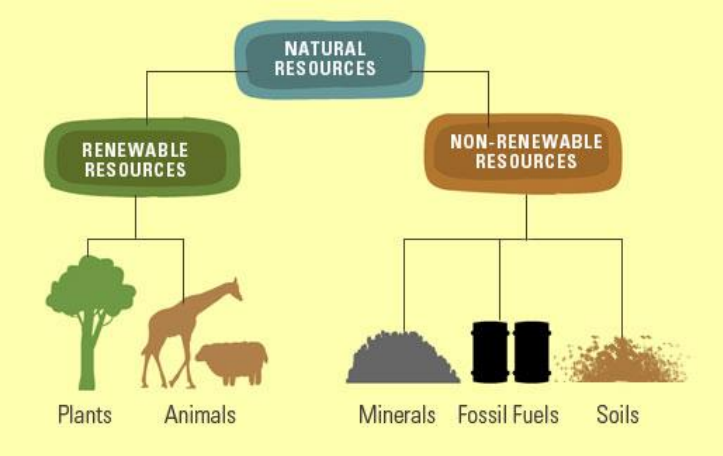
Η διαχείριση των αστικών απορριμμάτων εξελίσσεται σε βρόγχο για τη ζωή των πληθυσμών τόσο σε αστικές και αγροτικές περιοχές και ιδιαίτερα στις πιο ανεπτυγμένες καθώς σε αυτές υπάρχουν μεγαλύτερες απαιτήσεις για την παραγωγή, μεγαλύτερη κατανάλωση και κατά συνέπεια μεγαλύτερη παραγωγή αποβλήτων.

2.1.2) Οι διαστάσεις του προβλήματος ποικίλλουν από νομικές, πολιτικές, οικονομικές τεχνολογικές ως και δημόσιας υγιεινής. Σκοπός της ορθολογικής διαχείρισης των αποβλήτων πρέπει να αποτελεί η συλλογή, εναπόθεση και επεξεργασία κατά τον ευνοϊκότερο τρόπο για την προστασία του περιβάλλοντος και των φυσικών πόρων.



ΕΙΚΟΝΑ 2: ΜΕΙΩΝΩ, ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩ, ΑΝΑΚΥΚΛΩΝΩ

Έτσι, ενθαρρύνεται η ενεργειακή ανάκτηση, ανακύκλωση, επαναφορά, επαναχρησιμοποίηση των υλικών πριν απορριφθούν. Τα πλεονεκτήματα της σωστής διαχείρισης είναι πολλαπλά αφού εκτός από την ελαχιστοποίηση της δυσμενής επίδρασης στο περιβάλλον, τα απορρίμματα μετατρέπονται σε μία σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ιδίως τώρα που υπάρχει ενεργά ο κίνδυνος στην εξάντληση των φυσικών πόρων.



ΕΙΚΟΝΑ 3: ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΙ ΚΑΙ ΜΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΙ ΠΟΡΟΙ

Η πρόκληση της κλιματικής αλλαγής οδήγησε στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών είτε με την ενίσχυση του άνθρακα, είτε με τη μείωση των εκπομπών ορυκτών καυσίμων για τον μετριασμό των αυξανόμενων συγκεντρώσεων, όπως για παράδειγμα τα αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με μία τεχνολογία που με τα χρόνια ανακαλύπτεται περισσότερο και έχει πολύ ευνοϊκά αποτελέσματα.

3) Βιοεξανθρακώματα (Biochar)

Ορισμός:

Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρολυτικής διεργασίας. Είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά. Πιο συχνή εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι στο έδαφος, ώστε να το εμπλουτίσει με άζωτο, είτε ως προσροφητικό υλικό.

Το βιοεξανθράκωμα γενικά παράγεται με πυρόλυση μάζας. Περιέχει άφθονες ποσότητες άνθρακα και ορισμένα φυτικά θρεπτικά συστατικά. Χαρακτηρίζεται από πλούσια δομή πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Έχει πληθώρα πλεονεκτημάτων όπως η δέσμευση υδατανθράκων, η υψηλή σταθερότητα και μπορεί να βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους, να προωθήσει την παραγωγή καλλιεργειών και να μειώσει τη ρύπανση βαρέων μετάλλων. Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πολυλειτουργικό υλικό. Ωστόσο, μερικά από τα άτομα άνθρακα από τα οποία αποτελείται

δεν είναι πολύ σταθερά, μερικά απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα με διαφορετικούς τρόπους.



ΕΙΚΟΝΑ 4 : ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

3.1) <u>Περιβαλλοντική εφαρμογή βιοεξανθρακώματος: τρέχουσα κατάσταση και προοπτικές</u>.

Η ταχεία εκβιομηχάνιση και η αυξανόμενη προσαρμογή των αγροχημικών πρακτικών παραγωγής καλλιεργειών από την πράσινη επανάσταση, αύξησαν σημαντικά τις επίμονες μολύνσεις οργανικών και βαρέων μετάλλων στην τροφική αλυσίδα και το περιβάλλον. Αυτό προκάλεσε σοβαρή ανησυχία του κοινού για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ένα σημαντικό ενδιαφέρον ως προς τις διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος, π.χ. αφαίρεση ρύπων, δέσμευση άνθρακα και βελτίωση του εδάφους. Το βιοεξανθράκωμα έχει πολλές μοναδικές ιδιότητες, γεγονός που το καθιστά ως ένα αποδοτικό, οικονομικά προσβάσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον υλικό για την απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων. Η μεταβλητότητα στις φυσικοχημικές του ιδιότητες (π.χ. εμβαδόν επιφανείας, μικροπορώδης ουσία και pH) παρέχει έναν τρόπο μεγιστοποίησης της αποτελεσματικότητάς του σε στοχευμένες εφαρμογές.

Αυτή η ανασκόπηση στοχεύει να αναδείξει τον ζωτικό ρόλο της επιφανειακής αρχιτεκτονικής του βιοεξανθρακώματος σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ειδικότερα, παρέχει μια κριτική ανασκόπηση των τρεχουσών ερευνητικών ενημερώσεων που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των ρύπων με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες βιοεξανθρακωμάτων και την επίδραση των παραμέτρων της μεταβλητότητας των

χαρακτηριστικών του, που σχετίζονται με την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων, τους εμπλεκόμενους μηχανισμούς και την ικανότητα αυτών των αφαιρέσεων.

Οι συμβατικές μέθοδοι αποκατάστασης ανθεκτικών ρύπων από υδατικές και αέριες φάσεις χρησιμοποιούν κυρίως χημική καταβύθιση, ανταλλαγή ιόντων, προσρόφηση (χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα) και διαδικασίες διαχωρισμού μεμβράνης μεταξύ άλλων. Αυτές οι μέθοδοι είναι δαπανηρές και συχνά δημιουργούν σημαντική ποσότητα χημικών καταλοίπων, τα οποία δεν έχουν οικονομική αξία. Το βιοεξανθράκωμα, ένα χαμηλούς κόστους ανθρακούχο υλικό, αναδύεται ως ένα οικονομικό υποκατάστατο του ενεργοποιημένου άνθρακα για την απομάκρυνση διαφόρων οργανικών ρύπων όπως αγροχημικά, αντιβιοτικά, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PHAs), πολυχλωριώμενα διφαινύλια (PCBs), πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και αρωματικές βαφές και μια σειρά προσμίξεων (π.χ. βαρέα μέταλλα, αμμωνία, νιτρικά, φωσφορικά, θειούχα κλπ.) από υδατικές, αέριες και/ή στερεές φάσεις.

3.2) <u>Παραγωγή και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακώματος</u>

Οι κυριότερες θερμοχημικές τεχνολογίες για την παραγωγή βιολογικών φορτίων περιλαμβάνουν αργή και γρήγορη πυρόλυση, αεριοποίηση, αντιδράσεις και υδροθερμική ανθρακοποίηση. Η απόδοση του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προσαρμογή του τύπου της πυρόλυσης. Η αργή πυρόλυση που πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο χρόνο παραμονής και σε μέτρια θερμοκρασία απουσία οξυγόνου, έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση βιοεξανθρακώματος (30%) από την ταχεία πυρόλυση (12%) ή αεριοποίηση (10%). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η λιγνίνη, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, το λίπος και το άμυλο στην πρώτη ύλη διασπώνται θερμικά σχηματίζοντας τρία κύρια προϊόντα: βιοεξανθράκωμα (στερεό κλάσμα), βιο -έλαιο (μερικώς συμπυκνωμένη πτητική ύλη) και μη συμπυκνώσιμα αέρια (π.χ. CO, CO2, CH4 and H2). Επιπλέον, η επιλεκτική απομάκρυνση διαφορετικών στοιχείων (C,H,O) σε αέρια και άλλες πτητικές ενώσεις οδηγεί σε μεταβαλλόμενες αναλογίες O/C και H/C του βιοεξανθρακώματος που σχετίζεται άμεσα με την αρωματικότητα, τη βιοαποικοδομησιμότητα, την πολικότητα και τις πολύ επιθυμητές ιδιότητες για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων. Για παράδειγμα, ο βιολογικός παράγοντας που παράγεται σε υψηλότερη θερμοκρασία εμφανίζει χαμηλότερες αναλογίες H/C και O/C από αυτήν σε χαμηλότερη θερμοκρασία, υποδηλώνοντας μια σταδιακή αύξηση της αρωματικότητας και μείωση της πολικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το διάγραμμα Van Krevelen χρησιμοποιείται ευρέως για την κατανόηση της επιλεκτικής απώλειας στοιχείων, (κατά τη διάρκεια αντιδράσεων αφυδάτωσης και ανθρακοποίησης), με σύγκριση των ατομικών αναλογιών H/C και O/C λόγω της απομάκρυνσης των ατόμων

Η και Ο κατά την πυρόλυση. Η αντίστοιχη αύξηση της αρωματικότητας και της περιεκτικότητας σε άνθρακα αυξάνει από κοινού τη πιθανή σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος.

Εκτός από τις ατομικές αναλογίες, άλλοι παράγοντες, όπως το pH και η θερμοκρασία σε σχέση με άλλους, έχουν επίσης σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος. Το pH του αυξάνει με τη αύξηση της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση λόγω του εμπλουτισμού της περιεκτικότητας σε τέφρα. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση (>500) αποδίδει σε καλύτερη αρωματικότητα, υδροφοβία και υψηλότερη επιφάνεια. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν το βιοεξανθράκωμα υψηλά υπαγόμενο για την απομάκρυνση σε οργανικούς ρύπους. Το βιοεξανθράκωμα είναι αμφιβληστροειδές και συνεπώς αποτελείται τόσο από θετικά όσο και από αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες.

Οι αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες είναι πιθανό να προσελκύσουν κατιόντα και να συμβάλλουν στην αύξηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) των εδαφών. Επιπλέον, η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (AEC) εκτίθεται επίσης από λειτουργικές ομάδες (ετερόκυκλοι οξονίου) που περιέχουν βιολογικό φορτίο εξαρτώμενο από το pH. Η χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (<500) διευκολύνει τη μερική ενανθράκωση, αποδίδοντας έτσι βιοεξανθράκωμα με μικρότερο μέγεθος πόρων, χαμηλότερη επιφάνεια και υψηλότερες περιεκτικότητες οξονίου που περιέχουν ομάδες, οι οποίες καθιστούν το βιοεξανθράκωμα πολύ επιδεκτικό για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων λόγω αυξημένων ιοντικών αλληλεπιδράσεων μέσω αλληλεπίδρασης με λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξόνιο.

3.3) Περιβαλλοντικές εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

Η περιβαλλοντική αποκατάσταση είναι μια από τις πρωταρχικές εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος. Το χαρακτηριστικό του παίζει κρίσιμο ρόλο στην απομάκρυνση των ρύπων, η οποία συχνά διέπεται από τη θερμοκρασία της πυρόλυσης και τον τύπο της πρώτης ύλης. Για παράδειγμα, το πλήρως ανθρακούχο βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (>500) έχει μεγαλύτερη συγγένεια με τους οργανικούς ρύπους λόγω της υψηλής επιφάνειας (μικροπορώδης), της υδροφοβίας, της αναλογίας άνθρακα προς άζωτο, το pH και του χαμηλού αποσυνθεμένου οργανικού άνθρακα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι, μερικώς ανθρακούχο βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (<500) περιέχει υψηλότερη περιεκτικότητα αποσυνθεμένου οργανικού άνθρακα και λειτουργικών ομάδων που φέρουν οξόνιο, σχετικά χαμηλό πορώδες και αναλογία C/N. Το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από ξυλώδη βιομάζα και υπολείμματα καλλιεργειών έχει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με εκείνη των στερεών αστικών αποβλήτων και εκείνου που προέρχεται από κοπριά ζώων, τα οποία παράγονται σε υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης. Άλλοι παράγοντες, όπως το pH του βιοεξανθρακώματος (που προκύπτει από την κατάσταση της πυρόλυσης), ο χρόνος παραμονής του, ο ρυθμός εφαρμογής του και ο τύπος του μολυσματικού παράγοντα επηρεάζουν επίσης της αποτελεσματική απομάκρυνση επιλεγμένου μολυσματικού παράγοντα. Επιπλέον, η αξιολόγηση των βιοεξανθρακωμάτων για την επιμονή τους στο έδαφος σε συνθήκες εδάφους είναι ένα σημαντικό βήμα προς την υλοποίησή τους όσον αφορά τη δέσμευση άνθρακα. Οι τρέχουσες αξιολογήσεις ενδέχεται να είναι προκατειλημμένες επειδή η μεγάλη πλειοψηφία των μελετών είναι βραχυπρόθεσμες εργαστηριακές επωάσεις βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται σε προλύτες εργαστηριακής κλίμακας.

Παρακάτω θα αναφερθούμε πιο λεπτομερώς για τις μεθόδους αξιολόγησης της σταθερότητας του, ποια επιλέξαμε, τι αποτελέσματα και συμπεράσματα πηγάζουν από την εκάστοτε μέθοδο.

3.4) Μέθοδοι αξιολόγησης σταθερότητας Βιοεξανθρακώματος

Το βιοεξανθράκωμα εξελίσσεται ως υποψήφιο υλικό με μεγάλες πιθανότητες συμβολής της μείωση της κλιματικής αλλαγής. Η αναζήτηση άνθρακα από βιολογικό άνθρακα στο έδαφος συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και η σταθερότητα του βιολογικού φορτίου είναι ο πιο αποφασιστικός παράγοντας που καθορίζει το δυναμικό δέσμευσης άνθρακα. Οι λεπτομέρειες για τις μεθόδους, πλεονεκτήματα και ελαττώματα, παράλληλα με συσχετίσεις μεταξύ των μεθόδων εξετάστηκαν και συζητήθηκαν στην παρούσα εργασία.

3.4.1) Τρεις μέθοδοι αξιολόγησης σταθερότητας ανιχνεύθηκαν:

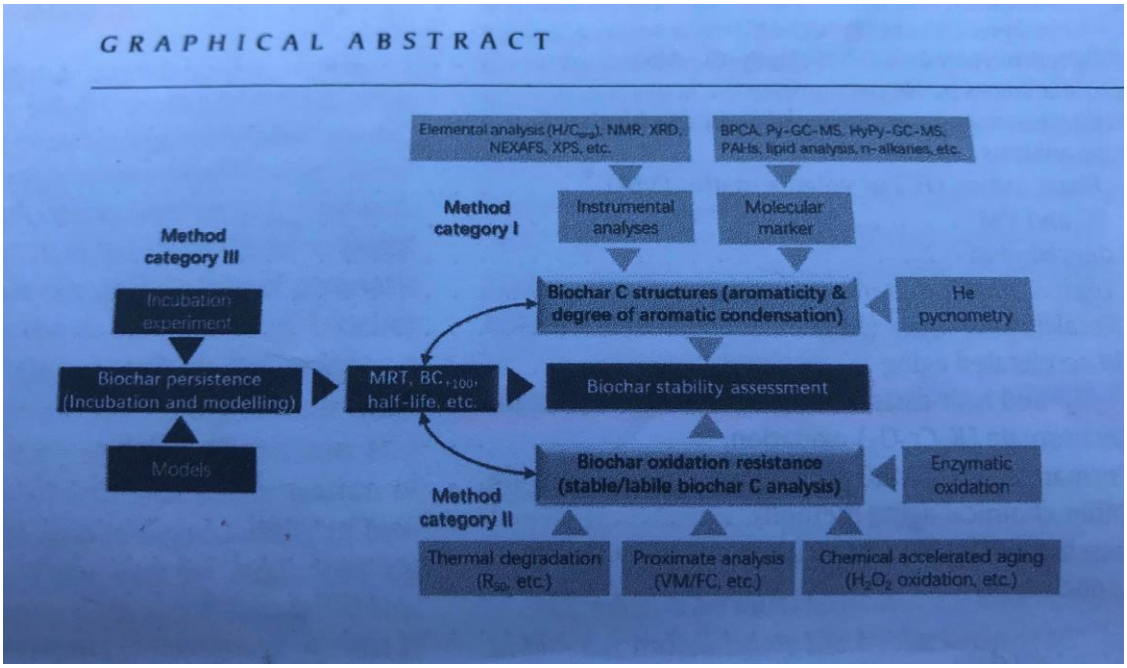
1) Ανάλυση δομής βιοεξανθρακώματος
2) Προσδιορισμός αντοχής της οξείδωσης βιοεξανθρακώματος
3) Αξιολόγηση της ανθεκτικότητας με επώαση βιοεξανθρακώματος και μοντελοποίηση ρυθμού ανοργανοποίησης.

Η τιμή ανθεκτικότητας του βιοεξανθρακώματος (π.χ. μέσος χρόνος παραμονής) καθορίζεται από στοιχειώδεις αναλογίες επώασης και μοντελοποίησης και βιολογικού φορτίου όπως Η/Οργανικού και Ο/Οργανικού , είναι οι τρέχοντες πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι δείκτες σταθερότητας.

Η επώαση και μοντελοποίηση είναι πολύ χρονοβόρες, ενώ, οι αναλογίες Η/Οργανικού και Ο/Οργανικού είναι ποιοτικές και συντηρητικές, παρόλο που η αποδοτικότητα των μεθόδων μπορεί να βελτιωθεί.

Από την άλλη πλευρά, η δομή του βιοεξανθρακώματος, όπως η αρωματικότητα και ο βαθμός αρωματικής συμπύκνωσης που λαμβάνονται από την ανάλυση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, οι μοριακοί δείκτες πολυκαρβοξυλικών βενζολικών οξέων και ο επανασυνδυασμός οξείδωσης της αποικοδόμησης του βιοεξανθρακώματος που λαμβάνεται από εγγύς ανάλυση, ο δείκτης θερμικής αναλογικότητας και η

υποβοηθούμενη με θερμότητα οξείδωση αναπτύσσονται ως υποσχόμενοι διακομιστές που υποδεικνύουν τη σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος.



ΕΙΚΟΝΑ 5 : ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ

3.4.2) 1η Μέθοδος αξιολόγησης

Ανάλυσης δομής βιοεξανθρακώματος.

H/C αναλογία

Όσον αφορά την ανάλυση της δομής του βιοεξανθρακώματος, η αναλογία H/C είναι ο ιδανικός ανιχνευτής για τη δομή. Το ανώτατο όριο της αναλογίας H/Coργανικού 0.7 επιβάλλεται για να εξασφαλίσει άφθονες συνηγμένες αρωματικές δομές δακτυλίου και για να διακρίνει το βιοεξανθράκωμα από τις πρώτες ύλες τροφοδοσίας ή από άλλα υλικά τα οποία είναι μόνο μερικώς ή επιλεκτικά ανθρακούχα. Είναι μία συντηρητική τιμή, που βασίζεται σε πολλά πειράματα επώασης και τα αποτελέσματα μοντελοποίησης τους διασφαλίζουν ότι το 50% του βιοεξανθρακώματος μπορεί να παραμείνει σταθερό στο έδαφος μετά από 100 χρόνια. Περισσότερες λεπτομερείς πληροφορίες, μπορούν να εντοπιστούν σε έρευνες ,όπου η αναλογία H/Coργανικού δικαιολογείται ως η πιο εφαρμόσιμη για την μέθοδο αξιολόγησης σταθερότητας του βιοεξανθρακώματος από τότε.

Ο συνολικός άνθρακας είναι μία γενική ιδιότητα του βιοεξανθρακώματος. Η διαμόρφωση για την χρησιμότητα των τιμών του οργανικού άνθρακα, αντί για τον ολικό άνθρακα για την σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος, συμβαίνει λόγω της εμφάνισης ανόργανων ανθρακικών ουσιών σε τέφρα βιοεξανθρακώματος, διότι οι ουσίες αυτές δεν σχηματίζουν αρωματικούς κύκλους. Παρ' όλα αυτά, η βιβλιογραφία αναφέρει ελάχιστα δεδομένα για τον οργανικό άνθρακα, σε αντίθεση με τον ολικό άνθρακα που εντοπίζεται σε πολλαπλές. Επιπρόσθετα, υπάρχουν έρευνες που προσπαθούν να διαμορφώσουν το υδρογόνο, με οργανικό υδρογόνο για να αφαιρέσουν το ανόργανο προσκολλημένο σε άλλα στοιχεία, εκτός από τον άνθρακα, υδρογόνο.

O/C αναλογία

Και οι δυο αναλογίες O/Coργανικού και H/Coργανικού είναι εξίσου σημαντικές για την αξιολόγηση της σταθερότητας του βιοεξανθρακώματος. Το ανώτατο όριο τιμής της O/Coργανικού αναλογίας 0.4 και <0.7 της H/Coργανικού χρησιμοποιούνται για το πρότυπο συμβατό βιοεξανθράκωμα. Τιμές που κυμαίνονται κάτω από το 0.2 θεωρούνται πιο σταθερά, με εκτιμητή διάρκεια ζωής μεγαλύτερη των 1000 χρόνων. Από 0.2-0.6 έχουν μέση διάρκεια ζωής 100-1000 χρόνια ενώ τιμές μεγαλύτερες του 0.6 μέση διάρκεια ζωής λιγότερο από 100. Η H/Coργανικού αναλογία προτιμάται από την O/Coργανικού διότι το υδρογόνο έχει προσδιορισθεί πειραματικά, σε αντίθεση με

το οξυγόνο που η τιμή του υπολογίζεται με διαφορά (O= 100 – C- H- N- S – τέφρα) και μπορεί να οδηγήσει σε υπερτίμηση του περιεχομένου σε οξυγόνο.

3.4.3) 2η Μέθοδος αξιολόγησης

Προσδιορισμός αντοχής οξείδωσης – Ανάλυση σταθερού/ασταθούς άνθρακα.

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μέθοδος **διχρωματικής οξείδωσης** (με αντιδραστήριο διχρωμικού καλίου 0,1 M)

Η χημική οξειδωτική σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας μόνο χημικές ουσίες χωρίς θερμική επεξεργασία. Είναι μία κοινή προσέγγιση για τον ποσοτικό προσδιορισμό του μαύρου άνθρακα σε εδάφη και ιζήματα. Η κατανάλωση διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) μπορεί να προσδιοριστεί φασματοφωτομετρικά με τη μάζα του οξειδωμένου άνθρακα να υπολογίζεται με την εξίσωση:

$$2K_2Cr_2O_7 + 3C + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CO_2 \uparrow + 8H_2O$$

Το κλάσμα του οξειδωμένου άνθρακα (ασταθής C) μπορεί στη συνέχεια να ληφθεί πολλαπλασιάζοντας την ολική περιεκτικότητα σε άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα. Η απώλεια άνθρακα σχετίζεται με αρωματικές ουσίες και λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο (ανάλυση με υπέρυθρη μέθοδο) και με αναλογίες O/C και H/C (από στοιχειακή ανάλυση). Οι συσχετίσεις μεταξύ του οξειδωμένου κλάσματος $K_2Cr_2O_7$ και του λόγου O/C είναι σημαντικοί (*Pearson's r = 0.948, n = 6, p< 0.05 (Calvelo Pereira et al., 2011) and Pearson'' r = 0.9934, n = 5 (Chen et al., 2016c)).* Θετικοί γραμμικοί συσχετισμοί βρέθηκαν μεταξύ

του ποσοστού άνθρακα που αντιστέκεται στη οξείδωση του διχρωμικού οξέος και του βαθμού από-αλκυλίωσης των μορίων που ανιχνεύθηκαν από την Py-GC-MS ($R^2 = 0.70, p < 0.01$) για την αναλογία βενζολίου/ τολουολίου ; για την αναλογία βενζονιτριλίου/ μεθυλο-βενζονιτριλίου *(* $R^2 = 0.92, p < 0.001$*).* Το διχρωμικό κάλιο βρέθηκε να έχει ισχυρότερη οξειδωτική ικανότητα σε δείγματα βιοεξανθρακώματος από το H_2O_2.

Το δικό μας πειραματικό μέρος όσον αφορά τη διχρωματική οξείδωση πραγματοποιήθηκε στους 60°C, δημιουργήθηκε 40 ml διάλυμα αποτελούμενο από 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ *, 2M* H_2SO_4 *(* $για\ 500ml\ χρησιμοποιήθηκαν\ 56.110\ ml\ H_2SO_4$ *)και ατομική απορρόφηση χρωμίου στα 590nm.*

3.4.4) 3η Μέθοδος αξιολόγησης

Αξιολόγηση της ανθεκτικότητας με επώαση βιοεξανθρακώματος και μοντελοποίηση ρυθμού ανοργανοποίησης.

Σε αντίθεση με τις μεθόδους για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας, του βαθμού αρωματικής συμπύκνωσης και του ασταθούς/σταθερού άνθρακα (αντοχή στην οξείδωση) του βιοεξανθρακώματος, οι οποίες αξιολογούν έμμεσα τη σταθερότητα του, η επώαση και μοντελοποίηση του επιτρέπουν την άμεση εκτίμηση της σταθερότητας του.

Μπορεί να δώσει την τιμή διάρκειας ζωής του δοκιμασμένου βιοεξανθρακώματος (MRT) που μπορεί να παραμείνει υπό τις συνθήκες επώασης δοκιμής. Γενικά, αυτή η τιμή υπολογίζεται με βάση τη μοντελοποίηση των δεδομένων επώασης (ρυθμός ανοργανοποίησης βιοεξανθρακώματος). Η πραγματική σταθερότητα του μπορεί να επιτευχθεί μόνο με την επώαση του στο έδαφος, έως ότου αφυδατωθεί εντελώς, και στη συνέχεια μπορεί να καταγραφεί η διάρκεια αποικοδόμησης του (σταθερότητα βιοεξανθρακώματος).

Ωστόσο, η διάρκεια ζωής ενός βιοεξανθρακώματος είναι τόσο μεγάλη που η καταγραφή μιας πραγματικής τιμής είναι αδύνατη και ανέφικτη. Τα μεγαλύτερα πειράματα επώασης βιοεξανθρακώματος (χωρίς την τέφρα) αναφέρθηκε ότι διήρκησαν μόνο μία δεκαετία. Η πραγματική μέθοδος για την αξιολόγηση της σταθερότητας του είναι η μοντελοποίηση των δεδομένων επώασης (εκροή διοξειδίου του άνθρακα από την αποικοδόμηση βιοεξανθρακώματος κατά τη διάρκεια της επώασης) για τον υπολογισμό μια προσομοιωμένης τιμής διάρκειας αποικοδόμησης του μέσου χρόνου όπου το βιοεξανθράκωμα είναι παρών (MRT).

4) <u>Πυρόλυση</u>

Το βιοεξανθράκωμα παράγεται γενικά από την πυρόλυση βιομάζας. Περιέχει άφθονη ποσότητα άνθρακα και φυτικά θρεπτικά συστατικά. Χαρακτηρίζεται από μια πλούσια πορώδη δομή και μεγάλη επιφάνεια. Έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως η δέσμευση άνθρακα, η υψηλή σταθερότητα και μπορεί να βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους, να προωθήσει την παραγωγή καλλιεργειών και να μειώσει τη ρύπανση από βαρέα μέταλλα. Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλές εφαρμογές. Ωστόσο, κάποια από τα άτομα άνθρακα δεν είναι σταθερά και κάποια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα με διάφορους τρόπους. Έτσι, είναι πολύ σημαντικό να καθορίσουμε τη σταθερότητα της χημικής οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος, διότι όχι μόνο καθορίζει την θετική επίδραση στη γονιμότητα του εδάφους και την ανάπτυξη των φυτών, αλλά επίσης καθορίζεται και η πιθανή δέσμευση άνθρακα του βιοεξανθρακώματος.

Η πυρόλυση είναι μια από τις πιο σημαντικές και συνήθεις διαδικασίες για την προετοιμασία του βιοεξανθρακώματος. Προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει ότι οι συνθήκες πυρόλυσης, πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά δραματικά τη στοιχειακή σύνθεση, χημική δομή και σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος. Οι ατομικές αναλογίες (O/C, H/C) και η Fourier μεταμόρφωση με υπεριώδη φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται ευρέως για την εκτίμηση της σταθερότητας των βιοεξανθρακωμάτων λόγω της απλότητας, αξιόπιστης εφαρμογής, χαμηλού κόστους και της σύντομης περιστροφής χρόνου. Επί του παρόντος, έρευνες σχετικές με την σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος, εστιάζουν κυρίως στη στοιχειακή ανάλυση και την επίδραση στα χαρακτηριστικά του εδάφους πάνω στη σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, η θερμοκρασία πυρόλυσης στον άνθρακα δέσμευσης και η σταθερότητα χημικής οξείδωσης σπάνια έχουν μελετηθεί. Από την άλλη, οι ατομικές αναλογίες και η

φασματοσκοπία με υπεριώδη ακτινοβολία δεν παρέχουν σημαντικές λεπτομέρειες για την σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος.

Το βιοεξανθράκωμα είναι διαδεδομένο στο έδαφος, και είναι η κύρια πηγή οργανικής ύλης ή οργανικού άνθρακα. Η οξείδωση με διχρωμικό κάλιο έχει χρησιμοποιηθεί για δεκαετίες για να καθορίσει τη ποσότητα οργανικής ύλης ή του άνθρακα οξείδωσης. Σε αυτή τη διατριβή, η μέθοδος οξείδωσης με διχρωμικό κάλιο χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της σταθερότητας της χημικής οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος, με αυτό το τρόπο παρέχοντας μια πολλά υποσχόμενη ένδειξη σταθερότητας του βιοεξανθρακώματος.

Εδώ οι στόχοι μας ήταν να ερευνήσουμε τη σταθερότητα βιοεξανθρακώματος που παράγεται με πυρόλυση μέσης κλίμακας, πρώτα μέσω εργαστηριακών χαρακτηρισμών και δοκιμών σταθερότητας και στη συνέχεια μέσω πειράματος πεδίου. Στοχεύσαμε επίσης στη συσχέτιση των ιδιοτήτων αυτού του μέσου βιοσυλλέκτη με εκείνη ενός βιοτεχνικού εργαστηρίου που κατασκευάστηκε με την ίδια πρώτη ύλη. Για την εξαγωγή της εργαστηριακής έρευνας χρησιμοποιήθηκε βιοεξανθράκωμα Μίσχανθου, υπόλειμμα καρύδας από το κέλυφος και τον φλοιό.

ΧΑΝΙΑ, 2019

5) Miscanthus (Μίσχανθος)

Ο Μίσχανθος είναι ένα πολυετές αγρωστώδες φυτό το οποίο ανήκει στην οικογένεια των Poacea και κατάγεται από την Νοτιοανατολική Ασία. Περιλαμβάνει 17 είδη και τα γένη του διασταυρώνονται με ευκολία.



ΕΙΚΌΝΑ 6- MISCANTHUS-SINENSIS-YAKUSHIMA-DWARF-

Καλλιεργήθηκε πρώτη φορά στην Ευρώπη το 1930 ως καλλωπιστικό φυτό, ενώ τέλη της δεκαετίας του 60 διεξήχθη έρευνα για την λειτουργία των ινών από την κυτταρίνη του και αξιοποιήθηκε για την παραγωγή δομικών υλικών. Το 1980 ξεκίνησε εκ νέου έρευνα για την χρήση του ως βιοενεργειακή πρώτη ύλη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας μέσω καύσης, που συνεχίζεται μέχρι σήμερα για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς.



ΕΙΚΟΝΑ 6.1- MISCANTHUS_SINENSIS_NIPPON-

5.1) <u>Χαρακτηριστικά Μίσχανθου</u>

- Ταχύς ρυθμός ανάπτυξης
- Χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά στοιχεία
- Περιορισμένες προσβολές από εχθρούς και ασθένειες
- Ευχερή εκμηχάνιση της καλλιέργειας και υψηλή απόδοση βιομάζας που είναι πλούσια σε λιγνοκυτταρίνη

5.1.1) Βοτανικά χαρακτηριστικά:

- Η διάρκεια ζωής του Μίσχανθου υπολογίζεται στα 15-20 έτη και πολλαπλασιάζεται με ριζώματα. Διαθέτει πλούσιο ριζικό σύστημα το οποίο φθάνει στο έδαφος σε βάθος 1m.

5.2) Χρήσεις των αποβλήτων του Μίσχανθου

Η χρησιμότητα των αποβλήτων του Μίσχανθου δεν είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη παρόλες τις διάφορες επιστημονικές μελέτες που έχουν αναλυθεί.

1. παροχή ενεργειακών αναγκών σε εγκαταστάσεις θέρμανσης και ηλεκτροπαραγωγής με άμεση καύση φιλική προς το λέβητα, χαμηλή περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία, το σημείο τήξης της τέφρας είναι υψηλό και έχει υψηλή τιμή θέρμανσης.

2. Φτηνή τακτοποίηση βιομάζας, φτηνή πρώτη ύλη αιθανόλης.

3. μεγάλος όγκος πρώτης ύλης παραγωγής αερίου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τους κοινοτικούς (οικιακής επεξεργασίας λυμάτων) και τους βιομηχανικούς (παραγωγή τσιμέντου) τελικούς χρήστες.

5.3) Επιμονή βιοεξανθρακώματος Μίσχανθου στο έδαφος

Πρόοδος έχει σημειωθεί προς την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος ως τεχνολογία για τη δέσμευση και αποθήκευση βιολογικού άνθρακα σε διάφορα μέτωπα. Πρόσφατες έρευνες αποδεικνύουν ότι το βιοεξανθράκωμα είναι κατά μέσο όρο μια πιο ευνοϊκή επιλογή από άλλες αρνητικές τεχνολογίες εκπομπών όσον αφορά την απαιτούμενη επιφάνεια της γης, τη χρήση νερού, τους προϋπολογισμούς θρεπτικών στοιχείων του εδάφους, τις ανανεώσεις ενέργειας και το κόστος. Οι αρχικοί φόβοι και αβεβαιότητα σχετικά με το αντίκτυπο της μεγάλης κλίμακας εγκατάστασης βιοεξανθρακωμάτων έχουν μετριαστεί από εκτεταμένες εργασίες για την εκτίμηση πιθανών αρνητικών επιπτώσεων και αντισταθμίσεων και τη δημιουργία πρωτοκόλλων βιομηχανικής πιστοποίησης για τη διασφάλιση της βιώσιμης παραγωγής ασφαλούς βιοεξανθρακώματος π.χ. Ευρωπαϊκό πιστοποιητικό

βιοεξανθρακώματος και πρότυπα βιοεξανθρακώματα της διεθνούς πρωτοβουλίας για αυτό.

Η επιμονή στο έδαφος είναι θεμελιώδης ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων για την εξυπηρέτηση του ρόλου τους ως προϊόντα δέσμευσης άνθρακα. Αυτή η επιμονή πρέπει να υπερβαίνει τα 100 χρόνια για να ταιριάζει με τον ορισμό της μόνιμης αφαίρεσης όπως έχει ορισθεί. Το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας καταλοίπων φυτών αποσυντίθεται γρήγορα όταν εφαρμόζεται στο έδαφος. Ο μέσος χρόνος παραμονής της οργανικής ύλης χύδην εδάφους κατά μέσο όρο 50 χρόνια σε όλες τις μελέτες. Με άλλα λόγια, το βιοεξανθράκωμα πρέπει να είναι περίπου 2 τάξεις μεγέθους περισσότερο σταθερός από τα υπολείμματα φυτών που δεν έχουν υποστεί αγωγή και τουλάχιστον δύο φορές πιο σταθερός από την οργανική ύλη εδάφους για να πληροί τα κριτήρια 100 MRT.

Οι έρευνες πάνω στο βιοεξανθράκωμα συχνά πραγματοποιούνται με χρήση βιοεξανθρακώματος φτιαγμένο σε εργαστήριο. Λόγω των περιορισμών σε μεταφορά θερμότητας και της εξώθερμης φύσης της πυρόλυσης, οι παραγωγές μικρής κλίμακας προσφέρουν μεγαλύτερο έλεγχο και μεγαλύτερη ευαισθησία στην παρακολούθηση σε σχέση με μεγάλες εμπορικές μονάδες. Η εφαρμογή της τεχνολογίας βιοεξανθρακωμάτων εξαρτάται από την παραγωγή τους μέσω εμπορικών μονάδων μεγάλης κλίμακας. Η υψηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού είναι συχνά διαφορετική από τη πρότυπη θερμοκρασία λόγω των ενδοθερμικών και εξωθερμικών ιδιοτήτων της διαδικασίας ανθρακοποίησης, και η ακριβής μέτρηση των θερμοκρασιών εντός των αντιδραστηρίων δεν είναι πάντοτε δυνατή, ειδικά αυτές της μεγάλης κλίμακας. Αυτό εγείρει το ερώτημα αν το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε μεγαλύτερους αντιδραστήρες είναι ισοδύναμης ποιότητας με αυτόν που παράγεται στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας την ίδια πρώτη ύλη και ισοδύναμη θερμοκρασία.

Μέχρι τώρα η συντριπτική πλειονότητα των μελετών που αποσκοπούν στον προσδιορισμό της σταθερότητας του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι εργαστηριακές επωάσεις. Πρόσφατα, ήταν διαθέσιμες μόνο τρεις ισοτοπικές μελέτες πεδίου για την εκτίμηση της διάσπασης και των επιδράσεων της εκφόρτισης βιοεξανθρακωμάτων στα εδάφη, ενώ πολλές άλλες προήλθαν από εργαστηριακές συνθήκες. Αυτό υποδηλώνει την ανάγκη για περισσότερη εκτίμηση πεδίου του βιοεξανθρακώματος, ειδικά καθώς η ανοργανοποίησή του μπορεί να ενισχυθεί σε γη, όπου υπάρχουν ενεργές ρίζες. Ένα από τα προβλήματα με τις εργαστηριακές επωάσεις είναι ότι συνήθως διαρκούν μερικές εβδομάδες αντιμετωπίζοντας το χρονικό πλαίσιο των

100 ετών μόνο με παρέκταση των δεδομένων ανόργανου άνθρακα. Απαιτούνται δεδομένα πεδίου για τη βελτίωση των παρεκβολών και για τη βαθμονόμηση των μεθόδων διαλογής για τη σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος. Η χημική οξείδωση είναι μία τέτοια μέθοδος διαλογής, η οποία έχει προταθεί για την αντιμετώπιση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας του.

Ο γενικός στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η διεύρυνση της σταθερότητας στα εδάφη, του βιοεξανθρακώματος που παράγεται από την πρώτη ύλη Μίσχανθου. Ο Μίσχανθος επιλέχθηκε επειδή είναι μία βιοενεργειακή καλλιέργεια στην Ευρώπη και ως άνθρακας τύπου C_4, το ξεχωριστό ισότοπο του ^{13}C, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εντοπίσει το συστατικό του άνθρακα σε εύκρατα εδάφη. Το βιοεξανθράκωμα Μίσχανθου και καρύδας, παράχθηκε με αργή πυρόλυση σε διαφορετικές κλίμακες, χρησιμοποιώντας πυρόλυση μεσαίας κλίμακας και μονάδας εργαστηρίου, και οι σταθερότητές τους αναλύθηκαν με διαφορετικές μεθόδους εργαστηρίου και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα επώασης εργαστηρίου και πεδίου.

Παρακάτω θα αναλύσουμε τη δεύτερη κατηγορία δειγμάτων που μελετήσαμε για την αξιολόγηση σταθερότητας χημικής οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος της καρύδας, τα ποιοτικά της χαρακτηριστικά, τις εφαρμογές, τις μελέτες και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη δική μας έρευνα.

6) Καρύδα (Coconut residue)

Η καρύδα είναι ο καρπός του φυτού κοκοφοίνικα (Cocos nucifera) που είναι μέλος της οικογένειας των Φοινικοειδών. Ο όρος καρύδα αναφέρεται σε ολόκληρο το φυτό, τον σπόρο ή τον καρπό. Ο όρος προέρχεται από την ισπανική λέξη coco που σημαίνει κεφάλι ή κρανίο το οποίο προκύπτει από τις τρεις εγκοπές στο κέλυφος της καρύδας που μοιάζουν με χαρακτηριστικά προσώπου.



ΕΙΚΟΝΑ 8: ΔΕΝΤΡΟ ΚΑΡΥΔΑΣ

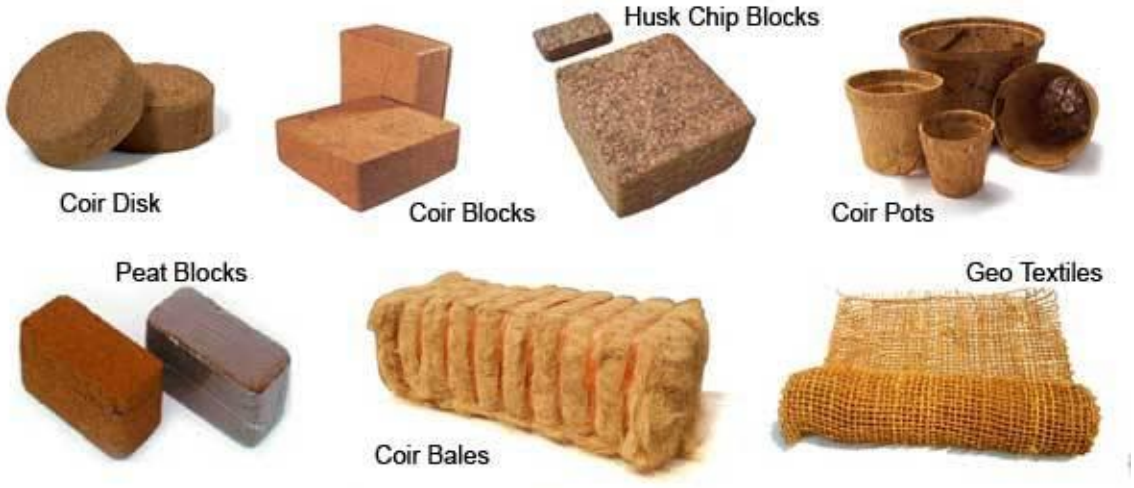
6.1) Χαρακτηριστικά καρύδας

Η καρύδα αποτελείται από τρία στρώματα: το εξωκάρπιο, το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο.

- **Εξωκάρπιο:** πράσινο ή ιώδες, συνήθως αφαιρείται πριν την πώληση της
- **Μεσοκάρπιο:** ξυλώδες και ινώδες
- **Ενδοκάρπιο:** το οποίο χαρακτηρίζεται από τη σκληρότητά του

6.2) Χρήσεις καρύδας

Είναι γνωστή για την εκτεταμένη χρήση της κυρίως σε τροπικά κλίματα. Αποτελεί μέρος της καθημερινής διατροφής πολλών ανθρώπων και λόγω της διαφορετικότητάς της από άλλα φρούτα καθώς περιέχει μεγάλη ποσότητα από ένα διαυγές υγρό, το οποίο μετά την ωρίμανση της μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν σπόρος ή υποβάλλεται σε επεξεργασία για να δώσει έλαιο από τον πυρήνα της, κάρβουνο από το σκληρό κέλυφος της και ίνες (κοκοφοίνικα) από το φλοιό της. Το ενδοσπέρμιο είναι αρχικά σε πυρηνική φάση και ανεσταλμένο με νερό καρύδας. Το έλαιο και το γάλα που προέρχεται από αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως στο μαγείρεμα και στο τηγάνισμα. Το έλαιο της χρησιμοποιείται ευρέως σε καλλυντικά. Οι φλοιοί και τα φύλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό για προϊόντα επίπλωσης, διακόσμησης. Σημαντική είναι και η πολιτιστική αλλά και θρησκευτική σημασία που έχεις σε πολλές κοινωνίες.



ΕΙΚΟΝΑ 9: ΚΑΛΥΤΕΡΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΡΥΔΑΣ

6.2.1) Καλλιέργεια

Σε εύφορα μέρη ένας κοκοφοίνικας μπορεί να αποφέρει ως και 75 καρπούς ανά έτος, λόγω όμως της κακής πολιτιστικής πρακτικής αποδίδει λιγότερο από 30 καρπούς. Το δέντρο παράγει τον πρώτο του καρπό στα 6-10 χρόνια και χρειάζεται 15-20 για να κορυφωθεί η παραγωγή του.

6.3) Αξιοποίηση αποβλήτων

Οι καρύδες παράγονται σε 92 χώρες παγκοσμίως για περισσότερο από 10 εκατομμύρια εκτάρια. Το 75% της παραγωγής της καταμετριέται στις Φιλιππίνες, Ινδία και Ινδονησία, με τη τελευταία να κατέχει την πρωτιά ως την υψηλότερη παραγωγή καρύδας. Η φυτεία της είναι ανάλογη της ενεργειακής καλλιέργειας όπως επίσης είναι πηγή μεγάλης ποικιλίας προϊόντων. Η σημερινή παγκόσμια παραγωγή καρυδών έχει τη δυνατότητα να παράγει ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα, ινοσανίδες, οργανικά λιπάσματα, ζωοτροφές, πρόσθετα καυσίμων για καθαρότερες εκπομπές, ποτά για την υγεία.

Το φρούτο καρύδας αποδίδει 40% φλούδες καρύδας που περιέχουν 30% ίνες, με τη σκόνη να συνθέτουν τα υπόλοιπα. Η χημική σύνθεση των φλοιών καρύδας αποτελείται από κυτταρίνη, λιγνίνη, πυρογενές οξύ, αέριο, ξυλάνθρακα, πίσσα, τανίνη και κάλιο. Η σκόνη καρύδας έχει υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και κυτταρίνης. Τα υλικά που περιέχονται στο περίβλημα των σκονών κοκοφοίνικα και των ινών καρύδας είναι ανθεκτικά στα βακτήρια και τους μύκητες.

Το φλοιό καρύδας και τα κοχύλια είναι ένα ελκυστικό καύσιμο βιομάζας και είναι επίσης μια καλή πηγή άνθρακα. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης βιομάζας καρύδας ως καυσίμου είναι ότι η καρύδα είναι μια μόνιμη καλλιέργεια και διατίθεται γύρω από το έτος, ώστε να υπάρχει συνεχής παροχή ολόκληρου του έτους. Ο ενεργός άνθρακας που παράγεται από κέλυφος καρύδας θεωρείται εξαιρετικά αποτελεσματικός για την απομάκρυνση ακαθαρσιών στις διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων.

6.3.1) Κέλυφος καρύδας

Το κέλυφος της καρύδας είναι ένα γεωργικό απόβλητο και είναι διαθέσιμο σε άφθονες ποσότητες σε όλες τις τροπικές χώρες σε όλο τον κόσμο. Σε πολλές χώρες, το κέλυφος καρύδας υφίσταται ανοικτή καύση, η οποία συμβάλλει σημαντικά στις εκπομπές CO_2 και μεθανίου. Χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή ξυλάνθρακα. Η παραδοσιακή μέθοδος παραγωγής λαδιού έχει απόδοση άνθρακα 25-30% του ξηρού βάρους των χρησιμοποιούμενων κελυφών.

Ο ξυλάνθρακας που παράγεται με αυτή τη μέθοδο έχει μεταβλητή ποιότητα και συχνά μολύνεται με ξένες ύλες και χώμα. Ο καπνός που εξελίσσεται από τη μέθοδο του λάκκου δεν αποτελεί μόνο ενόχληση αλλά και κίνδυνο για την υγεία. Το κέλυφος καρύδας έχει υψηλή θερμογόνο δύναμη 20,8 MJ / kg και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού, πλούσιων σε ενέργεια αερίων, βιο-ελαίου, βιοκαυσίμων κλπ. Πρέπει να σημειωθεί ότι το κέλυφος καρύδας και ο φλοιός καρύδας είναι στερεά καύσιμα και έχουν ιδιαιτερότητες και προβλήματα που ενυπάρχουν σε αυτό το είδος καυσίμων. Το κέλυφος καρύδας είναι το πιο κατάλληλο για τη διαδικασία πυρόλυσης, καθώς περιέχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα, υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικές ύλες και είναι διαθέσιμη με φθηνό κόστος. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα οδηγεί στην παραγωγή στερεού υπολείμματος υψηλής ποιότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενεργός άνθρακας στην επεξεργασία των λυμάτων.

Επιπλέον, μπορεί εύκολα να συλλεχθεί σε χώρους όπου το κρέας καρύδας χρησιμοποιείται παραδοσιακά στην επεξεργασία τροφίμων.

6.3.2) Φλοιός καρύδας

Ο φλοιός καρύδας έχει υψηλή ποσότητα λιγνίνης και κυτταρίνης και γι' αυτό έχει υψηλή θερμιδική αξία 18,62MJ / kg. Η χημική σύνθεση των φλοιών καρύδας αποτελείται από κυτταρίνη, λιγνίνη, πυρογενές οξύ, αέριο, ξυλάνθρακα, πίσσα, τανίνη και κάλιο. Η κυρίαρχη χρήση των φλοιών καρύδας είναι σε άμεση καύση για να γίνει ξυλάνθρακας, διαφορετικά τα φλούδια απλά πετιούνται. ο φλοιός καρύδας μπορεί να μετατραπεί σε πηγή καυσίμων με προστιθέμενη αξία, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει το ξύλο και άλλες παραδοσιακές πηγές καυσίμων. Επιπλέον, αποσυντίθεται πολύ γρήγορα και εμπλουτίζει το έδαφος ευνοϊκά για τα φυτά. Όσον αφορά τη διαθεσιμότητα και το κόστος των φλοιών κοκοφοίνικα, έχουν καλές δυνατότητες χρήσης σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής.

7) Πειραματικό μέρος

Η αντοχή του βιοεξανθρακώματος στην οξείδωση δοκιμάστηκε με τη μέθοδο διχρωμικού οξέος όπως περιγράφεται, όπου η συνολική διάρκεια χρόνου για την οξείδωση επιλέγεται ανάλογα με τον χρόνο που απαιτείται για να οξειδωθεί όλο το υλικό αναφοράς (η πρώτη ύλη σε αυτή την περίπτωση). Η μέθοδος εφαρμογής νωπού διαλύματος διχρωμικού καλίου, η οποία επιτρέπει τον μεταβλητό χρόνο αντίδρασης εφαρμόστηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Εδώ, δείγματα 1 g καθένα οξειδώνονται σε 50 ml 0.1 M $K_2Cr_2O_7$/ 2M H_2SO_4 για 3,5 ώρες υπό υπερήχους στους 60 ° C. Τα δείγματα ανακτώνται με φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υπερκείμενου και κατόπιν η οξείδωση επαναλαμβάνεται με νέο διάλυμα διχρωμικού όξινου καλίου.

Η οξείδωση επαναλήφθηκε μέχρις ότου καταναλώθηκε το τροφοδοτικό υλικό Miscanthus. Τα δείγματα έκπλυσης πλύθηκαν τρεις φορές με 5 ml αποσταγμένου νερού και ξηράθηκαν στους 80 ° C για 1 ημέρα.

Τα βιοεξανθρακώματα κατασκευάσθηκαν από υπόλειμμα Μίσχανθου για σκοπούς ιχνηθέτησης ισοτοπικού C και παρήχθησαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 700.

Η αρωματικότητα και ο βαθμός συμπύκνωσης των αρωματικών δακτυλίων του βιοεξανθρακώματος μέσης κλίμακας ήταν υψηλές, όπως και η αντοχή του σε χημική οξείδωση.

Για τις επιφανειακές οξυγονούχες ομάδες των δειγμάτων βιο-εξανθρακώματος, ακολουθήθηκε η ογκομετρική μέθοδος Boehm (Goertzen et al. 2019). Για τον προσδιορισμό των ομάδων χρησιμοποιήθηκε 1 g από κάθε βιοεξανθράκωμα, στο οποίο προστέθηκε 50.00 mL από κάθε μία από τις παρακάτω βάσεις: of 0.05 M συγκέντρωσης: $NaHCO_3$ (Sigma, 99.5%), Na_2CO_3 (Anachemia, ACS Reagent) και NaOH (Sigma-Aldrich, 99.998%). Οι υπόλοιπες λεπτομέρειες της διαδικασίες αναφέρονται στην εργασία του Goertzen et al. 2010.



ΕΙΚΟΝΑ 10: ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΜΙΣΧΑΝΘΟΥ

7.1) <u>Για την Παρασκευή του δείγματος του Μίσχανθου ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:</u>

Αρχικά, αλέσαμε ποσότητα δείγματος Μίσχανθου την οποία κατόπιν ξηράναμε στο φούρνο ξήρανσης στους 80° C για 24ώρες. Από τη ποσότητα αυτή πάρθηκαν 5 δείγματα 1gr.

Δείγμα 1ο	1,002
Δείγμα 2ο	0,999
Δείγμα 3ο	1,000
Δείγμα 4ο	0,999
Δείγμα 5ο	1,002

Έπειτα, διοχετεύσαμε 50ml $K_2Cr_2O_7$ σε κάθε κωνική φιάλη που περιείχε 1gr δείγματος και θερμάναμε στους 60 ° C για 3,5 ώρες. **Στη συνέχεια**, αραιώσαμε τα δείγματα 2:50 και τα μετρήσαμε φασματοσκοπικά στα 350 nm.

Τα αποτελέσματα που πήραμε:

Απορρόφηση

Δείγμα 1ο	0,331
Δείγμα 2ο	0,444
Δείγμα 3ο	0,569
Δείγμα 4ο	0,700
Δείγμα 5ο	0,526

Για την μέτρηση του pH και της αγωγιμότητας συλλέξαμε 6ml ξηρού δείγματος Μίσχανθου, προσθέσαμε 30ml $CaCl_2$ και αναδεύσαμε για μία ώρα. Φιλτράραμε τα δείγματα και κάναμε τις μετρήσεις:

Δείγματα	**pH**	**Αγωγιμότητα (mS/cm)**
1ο	**4,88**	**1,45**
2ο	**4,42**	**1,49**
3ο	**4,54**	**1,42**
4ο	**4,45**	**1,48**
5ο	**4,73**	**1,48**

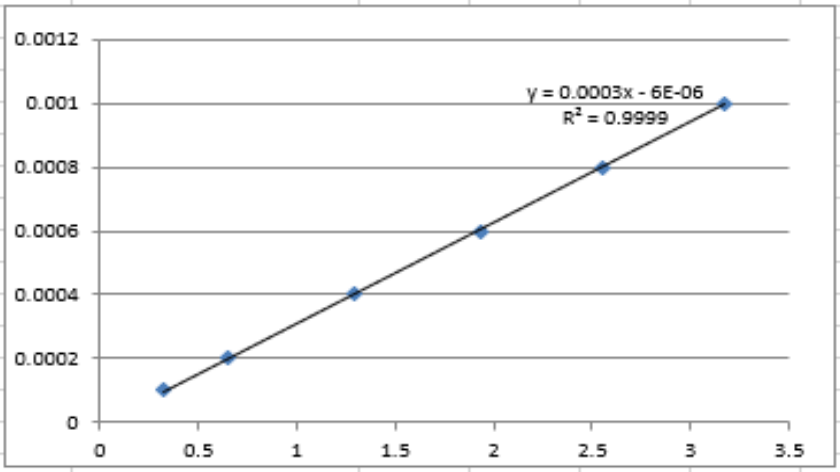
7.1.1 Παρασκευή αντιδραστηρίου διχρωμικού καλίου

Η χημική οξειδωτική σταθερότητα του βιοχρώματος μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας μόνο χημικές ουσίες χωρίς θερμική επεξεργασία. Η χημική οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας το $K_2Cr_2O_7$. Είναι μια κοινή προσέγγιση για τον ποσοτικό προσδιορισμό του μαύρου άνθρακα σε πεύκα και ιζήματα. Η κατανάλωση διχρωμικού καλίου μπορεί να προσδιοριστεί φασματοφωτομετρικά με τη μάζα οξειδωμένου άνθρακα. Το κλάσμα του οξειδωμένου άνθρακα μπορεί στη συνέχεια να ληφθεί πολλαπλασιάζοντας τη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα σε βιοκαύσιμα.

Η απώλεια του άνθρακα σχετίζεται με αρωματικές ουσίες και λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο που αναλύονται με υπέρυθρη μέθοδο και με αναλογίες O / O και H / O από στοιχειακή ανάλυση. Οι συσχετισμοί μεταξύ οξειδωμένου κλάσματος διχρωμικού καλίου και αναλογίας O / O είναι σημαντικοί. Παρατηρήθηκαν θετικοί γραμμικοί συσχετισμοί μεταξύ του ποσοστού του C που αντιστέκεται στην οξείδωση διχρωμικού οξέος και στον βαθμό αποακυλίωσης των μορίων που ανιχνεύθηκαν. Το διχρωμικό κάλιο βρέθηκε ότι έχουν ισχυρότερη οξειδωτική ικανότητα σε δείγματα βιοσυσσωρευτών από ότι τοH_2O_2. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος της ομάδας δειγμάτων είναι πολύ μικρό σε αυτές τις μελέτες και τα συμπεράσματά τους χρειάζονται περισσότερες επαληθεύσεις.

7.2) Καμπύλη Βαθμονόμησης Απορρόφησης Διχρωμικού Καλίου.

	A	B	C	D	E	F	G
		K2Cr2O7 concentration M					
	3.171	0.001			μέτρηση στα 350 nm		
	2.548	0.0008					
	1.936	0.0006					
	1.292	0.0004					
	0.65	0.0002					
	0.327	0.0001					
		το αρχικό διάλυμα διχρωμικού καλίου είναι 0.1 M					
		στη στήλη B είναι οι διαδοχικές αραιώσεις του αρχικού					
		1 ml/100					
		0,8/100					
		0,6/100					
		0,2 /100					
		0,1/100					



Φύλλο1 | Φύλλο2 | Φύλλο3

<u>Για την καρύδα ακολουθήσαμε την παρακάτω διαδικασία</u>:

Αρχικά, είχαμε να ασχοληθούμε με δυο δείγματα καρύδας, το υπόλειμμα καρύδας (*Coconut Residue*) από τον εξωτερικό φλοιό και τη πούδρα καρύδας (*Coconut Powder*).

1. Ζυγίσαμε 1gr από κάθε δείγμα.

Coconut Residue: 1,005

Coconut Powder: 1,004

2. Παρασκευάσαμε διάλυμα με 14,7gr $K_2Cr_2O_7$ και 56ml H_2SO_4
3. Διοχετεύσαμε 40ml $K_2Cr_2O_7$ του προαναφερθέντος διαλύματος στα δύο δείγματα
4. Αναδεύσαμε για 4 ώρες στους 50°C
5. Φιλτράραμε τα δείγματα και τα μετρήσαμε φασματοσκοπικά με αραίωση 2:50 στα 350nm

<u>Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από την απορρόφηση των δύο δειγμάτων καρύδας:</u>

Coconut Residue: 0,436
Coconut Powder: 0,484

Στη συνέχεια, συλλέξαμε 6ml ξηρού δείγματος από το υπόλειμμα και την πούδρα καρύδας. Έπειτα, διοχετεύσαμε σε κωνικές φιάλες τα δείγματα και 30ml CaCl_2 0,01M για μία ώρα.

Οι τιμές για την αγωγιμότητα και το pH που πάρθηκαν:

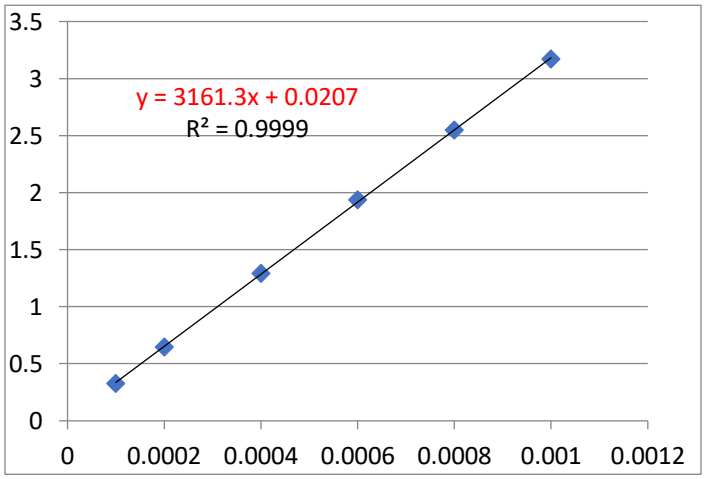
PH	**Αγωγιμότητα**
Coconut powder : 4,21	1,78
Coconut residue : 3,50	1,74

8) Αποτελέσματα – Ανάλυση

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση που προέκυψε από την καμπύλη βαθμονόμησης καταλήξαμε σε κάποιους μαθηματικούς υπολογισμούς για να υπολογίσουμε πόση ποσότητα C σε mol/lt περιέχονται σε 1gr Μίσχανθου και αντιστοίχως πόση ποσότητα περιέχεται στην καρύδα.

Αρχικά, για τον Μίσχανθο οι υπολογισμοί που ακολουθήσαμε:

Βιβλιογραφικά εντοπίσαμε πώς η ποσότητα C που περιέχεται στον Μίσχανθο είναι 46,1%. Μέσω της αντίδρασης με το διχρωμικό κάλιο και της εξίσωσης που εξήχθη από την καμπύλη βαθμονόμησης καταλήξαμε πως σε 1gr Μίσχανθου περιέχονται **0,96 M άνθρακα**. Οι υπολογισμοί φαίνονται παρακάτω:



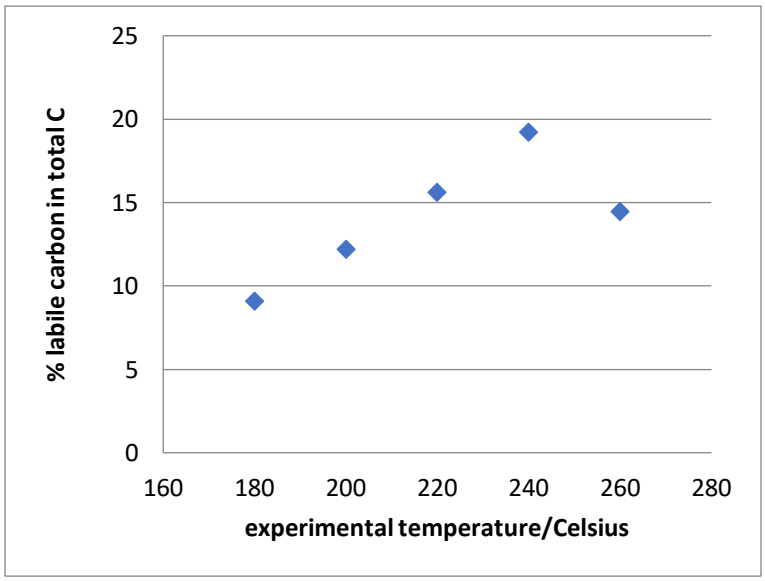
Γραφική παράσταση που δείχνει τη σχέση απορρόφησης-συγκέντρωσης. Η εξίσωση είναι που χρησιμοποιήθηκε για την ανάγκη των μαθηματικών υπολογισμών.

Η αναλογία του χρωμίου (Cr) με τον άνθρακα C προκύπτει: **C=4/3Cr**

Αρχικά, υπολογίσαμε την περιεκτικότητα σε 40ml που διοχετεύσαμε και έπειτα σε 1000ml για να βρεθεί το συνολικό σε mol/lt.

	Miscanthus		
labile Carbon (mol σε 40 ml διαλυματος)	experimental abs		
0.003490125	0.331		
0.004681618	0.444		
0.005999641	0.569		
0.00738093	0.7		
0.005546242	0.526		
labile carbon (mol/lt)			
0.087253134			
0.117040458			
0.149991037			
0.184523245			
0.138656038			
αρχικά είχα 0,96 mol/lt ανθρακα			συνθήκες πειράματος
		%	T/C
ποσοστό labile C επί του συνολικού C	0.090888682	9.088868152	180
	0.121917144	12.19171438	200
	0.156240664	15.6240664	220
	0.192211713	19.22117132	240
	0.144433373	14.4433373	260

ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕ ΚΑΤΑΓΕΓΡΑΜΜΕΝΕΣ ΤΙΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΜΙΣΧΑΝΘΟ



Γραφική παράσταση που απεικονίζει την σχέση της περιεκτικότητας του διασπάσιμου άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Υπολογισμοί για το υπόλειμμα καρύδας

Για την διεξαγωγή αποτελέσματος της περιεκτικότητας του διασπάσιμου άνθρακα στο υπόλειμμα καρύδας ακολουθήσαμε τον ίδιο τρόπο με το δείγμα Μίσχανθου.

Βιβλιογραφικά η περιεκτικότητα άνθρακα βρέθηκε **49,62%** στην καρύδα.

Αρχικά, υπολογίσαμε την περιεκτικότητα στα 40 ml, όπου προέκυψαν 0,04135mol και έπειτα στα 1000ml για να υπολογίσουμε την γραμμομοριακότητα ανά λίτρο, από το οποίο προέκυψαν 1,033M άνθρακα.

Υπολογισμοί για τις οξυγονούχες επιφανειακές ομάδες

	Φαινολικές ομάδες (mmol/g)	Καρβοξυλικές ομάδες (mmol/g)	Λακτονικές ομάδες (mmol/g)	Ολική αλκαλικότητα (mmol/g)
Βιοεξανθράκωμα μίσχανθου	0.620	0.061	0.033	1.172
Βιοεξανθράκωμα υπολείμματος καρύδας	0.177	0.099	0.323	2.178

9) Συμπεράσματα

Το βιοεξανθράκωμα είναι ένας μοναδικός ανανεώσιμος πόρος, ο οποίος έχει σημαντικές δυνατότητες για την αντιμετώπιση πολλών περιβαλλοντικών ζητημάτων που αντιμετωπίζουμε τα τελευταία χρόνια, συμπεριλαμβανομένης της αποκατάστασης των ρύπων στο έδαφος, το νερό και τα αέρια μέσα. Αυτό θα μπορούσε να βελτιώσει συνεργικά την ποιότητα του εδάφους, του νερού και του αέρα, τη δέσμευση άνθρακα και τον περιορισμό εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Δεδομένου ότι η ποιότητα και η απόδοση του βιοεξανθρακώματος ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τους τύπους πρώτων υλών και τις συνθήκες πυρόλυσης, η μελλοντική πρόοδος στην ανάπτυξη του αναμένεται να επικεντρωθεί στη ρύθμιση των ιδιοτήτων για προσαρμοσμένες εφαρμογές.

Επί του παρόντος, η διεθνής πρωτοβουλία για το βιοεξανθράκωμα έχει σημειώσει σημαντικά βήματα στην ενίσχυση των συνεργασιών των ενδιαφερόμενων μερών των βιομηχανικών πρακτικών και έχει θέσει περιβαλλοντικά και ηθικά πρότυπα για τη στήριξη των συστημάτων βιοεξανθρακωμάτων για το ασφαλές και οικονομικά βιώσιμο σύστημα. Η ενοποίηση των μεθόδων και η ανάπτυξη προτύπων για τη διαδικασία παραγωγής, τον χαρακτηρισμό και την ανάλυση κύκλου ζωής, τόσο από πειραματικές όσο και από μοντέλα προσεγγίσεων, θα φέρουν τους παραγωγούς, τους χρήστες και τους υπεύθυνους χάραξης πολιτικής σε συνεργατικές προσπάθειες για να καλύψουν οικονομικά αποδοτικές χρήσεις του βιοεξανθρακώματος για αποτελεσματικές περιβαλλοντικές και αγρονομικές εφαρμογές.

Η θερμοκρασία της πυρόλυσης επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα του βιοεξανθρακώματος, επηρεάζοντας της απόδοση της μάζας, την ποσότητα κατακράτησης άνθρακα και τη σταθερότητα χημικής οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος. Με τη αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης, η περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου συνεχώς μειώθηκε.
Η φασματοφωτομετρική μέθοδος οξείδωσης $K_2Cr_2O_7$ είναι μια πολλά υποσχόμενη και εναλλακτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της σταθερότητας της χημικής οξείδωσης.

Συμπερασματικά, η μέθοδος που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη διατριβή μπορεί να παρέχει ένα ανάλογο για τη μακροπρόθεσμη οξειδωτική αποδόμηση του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Προσφέρει μια γρήγορη, πρακτική και ακριβή μέτρηση που είναι σε θέση να διακρίνει τη σχετική σταθερότητα των προϊόντων του βιοεξανθρακώματος από μία σειρά διαφορετικών πρώτων υλών (Miscanthus, coconut powder, coconut residue) στην ίδια θερμοκρασία πυρόλυσης, την ίδια πρώτη ύλη που πυρολύθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες και ακόμη την ίδια πρώτη ύλη που πυρολύθηκε στην ίδια θερμοκρασία αλλά για την κατασκευή χρονικών περιόδων. Φυσικά, η συγκεκριμένη μελέτη συνέβη σε συνθήκες εργαστηρίου για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ακόμα υπάρχει μεγάλο μονοπάτι προς την έρευνα των βιοεξανθρακωμάτων εν γένει και όσο περισσότερο μελετάτε, τόσο περισσότερες πληροφορίες και συμπεράσματα θα εμφανίζονται στην πορεία τους.

10) Βιβλιογραφία/ Αναφορές

Ξένη Βιβλιογραφία

Knicker, H, Muller, P., Hilscher, A., 2007

How useful is chemical oxidation of black carbon in fire affected soils. Geoderma 142, 178-196, https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.08.010

www.elsevier.com

Andrew Cross, Saran P. SOHI 2013
A method of screening the relative long -term stability of biochar
School of environmental science and engineering, Shanghai Jiao Tong university
Effects of mineral additive on biochar formation: carbon retention, stability and properties.

Harter, J., Guzman- Bustamante, I., Kuehfuss, S., Russer, R., Well, R., Spott, O., Kappler, 2016 Gas entrapment and microbial N20 reduction reduce N20 emissions from a biochar- amended sandy clay loam soil.

Dengyu Chen, Xinzhi Yu, Chao Song, Xiaoli Pang, Jing Huang, Yanjun Li, College of materials science and engineering, Nanjing, China, 2016. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar.

Lua, A., Yang, T., & Guo, J. (2004, November). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 72, Issue 2, 279-287.

Masek, O., Brownsort, P., Cross, A., & Sohi, S. (2013). Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. Fuel, Volume 103, 151-155

Fernanda R. Oliveira, Anil K. Patel, Deb p. Jaisi, Sushil Adhikari, Hui Lu. Environmental application: current status and perspectives. 2017

Daniel P. Rasse, Alice Budai, Adam O. Toole, Xingzhu Ma, Cornella Rumpei. Department of soil quality and climate change, Norway. Persistence in soil of miscanthus biochar in laboratory and field conditions. 2017

APHA, AWWA, & WPCF. (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed. Washington, DC.: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation.

Atkinson, C., Fitzgerald, J., & Hipps, N. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. Plant Soil 337, 1–18. Beeckmans,

J. M., & Park, C. (1971). Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility Faculty of Engineering Science. Environmental Science & Technology, 69–71.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αγραφιώτη, Ε. (2014). Παραγωγή Εξανθρακώματος από βιομάζα για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Χανιά

Αθουσάκη, Α. (2009). Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Βάμβουκα, Δ (2009). Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.

Μπούρας, Γ. (2012). Πυρόλυση Λυματολάσπης και παραγωγή Βιοεξανθρακώματος. Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Γιδαράκος, Ε. (2006). Επικίνδυνα απόβλητα: Διαχείριση. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζυγός.

Διαδίκτυο

Google.gr

Elsevier.com

Plosone.com